

UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE - Sciences et Ingénierie en Matériaux,
Mécanique, Energétique et Aéronautique

FACULTÉ des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface
(UMR 7315)

UNIVERSITE D'ANTIOQUIA

FACULTE d'Ingénierie

THÈSE EN COTUTELLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

Mónica Johanna MONSALVE ARIAS

le 13 juin 2014

Elaboration de revêtements de verres bioactifs par projection thermique sur des substrats en alliage de titane et en acier inoxydable à partir de la synthèse de poudres $31\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-(}58\text{-x)CaO-xMgO}$

Thèse dirigée par Hélène AGEORGES, María E. LÓPEZ, Francisco BOLÍVAR et Fabio VARGAS

JURY

Rapporteurs: Carmen BAUDÍN , Chercheur à l'Institut de Céramique et Verre, Espagne
Claudia GARCIA Professeur à l'Université Nationale de Colombie, Colombie
Jose María GULEMANY, Professeur à l'Université de Barcelone, Espagne
Examineurs: Hélène AGEORGES, Maitre de conférences HDR. Université de Limoges, France
Maria E. LÓPEZ, Professeur à l'Université d'Antioquia, Colombie
Francisco BOLÍVAR, Professeur à l'Université d'Antioquia, Colombie
Invité : Fabio VARGAS, Professeur à l'Université d'Antioquia, Colombie



UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
Facultad de Ingeniería

Tesis en Cotutela

UNIVERSIDAD DE LIMOGES
Facultad de Ciencias y Técnicas

SÍNTESIS Y DEPOSICIÓN DE BIOVIDRIOS PERTENECIENTES AL SISTEMA 31SiO_2 - $11\text{P}_2\text{O}_5$ - (58-X) CaO -X MgO SOBRE ALEACIONES DE TITANIO Y ACERO AISI 316L MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA.

Trabajo presentado para obtener el grado de Doctora en Ingeniería

Directoras: PhD Esperanza López, PhD Hélienè Ageorges
Codirector: PhD Francisco Bolívar
Asesor: PhD Fabio Vargas

MÓNICA JOHANNA MONSALVE ARIAS

MEDELLÍN, 2014

*A Dios,
A mis Padres*

AGRADECIMIENTOS

- A la Doctora Esperanza López le agradezco de todo corazón el que haya aceptado dirigir este trabajo de investigación, por su apoyo constante, sus valiosos consejos y recomendaciones, los cuales me permitieron culminar esta etapa importante de mi vida. Por su energía y alegría y en especial por su amistad.
- Al Doctor Fabio Vargas por su permanente guía y orientación, sin la cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo. Por su apoyo, valiosos consejos y por estar siempre dispuesto a ayudarme.
- A la Doctora Hélène Ageorges mis más sinceros agradecimientos por haber aceptado dirigir esta tesis doctoral, por su orientación y valiosas enseñanzas.
- Al grupo de investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales GIPIMME por haberme permitido una vez más trabajar con ellos.
- Al doctor Francisco Bolívar por su colaboración con el montaje de los ensayos de corrosión.
- A los Ingenieros Edward Restrepo y Felipe Díaz y a los estudiantes de Ingeniería de Materiales, Oscar Rojas, Jhon Edison Rodríguez, Juan Fernando Gil y Juan Fernando Hernández y al semillero de materiales cerámicos quienes me ayudaron en la parte experimental de este trabajo.
- A Francisco Sánchez y Andrés González por su amistad y apoyo.
- Al Grupo de Tribología y Superficies de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, por permitirme el uso del tribómetro.
- Al Laboratorio de Materiales de la Universidad Eafit, por prestarme el indentador
- A la profesora Sara Robledo, M Sc. Mónica Echeverry y la Bioingeniera Natali Mesa del Programa de Estudio y Control de Enfermedades Tropicales – PECET- unidad de ensayos biológicos e inmunología UEBI de la Universidad de Antioquia, por su ayuda en la realización de los ensayos biológicos.
- La Universidad de Antioquia por la financiación del proyecto CODI mediana cuantía MDC09-1-02: “Obtención y caracterización de los polvos y de los recubrimientos en el sistema: $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{- (58-X) CaO -X MgO}$ sobre aleaciones de Ti-6Al-4V y acero AISI316l elaborados mediante proyección térmica por llama” y el proyecto CODI menor cuantía (MC10-1-05) “Obtención y caracterización de recubrimientos en el sistema: $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{- (58-X) CaO -X MgO}$ elaborados mediante proyección térmica por plasma sobre aleaciones de Ti-6Al-4V y acero AISI 316L”.
- A la Fundación para la promoción de la investigación y la Tecnología BANCO DE LA REPÚBLICA por la financiación del proyecto “Obtención y caracterización de polvos de biovidrios pertenecientes al sistema $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{- (58-X) CaO -X MgO}$ para ser aplicados mediante proyección térmica” (Proyecto 2.563)
- Al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias, por la beca Francisco José de Caldas para estudios a nivel de doctorado en Colombia. 2009.
- A la empresa médica Sampedro por suministrar los sustratos utilizados en esta investigación.

RESUMEN

En este proyecto se sintetizaron vidrios bioactivos pertenecientes al sistema 31SiO_2 - $11\text{P}_2\text{O}_5$ - $(58-X)\text{CaO}$ - $X\text{MgO}$ ($x=0$ y $x=2$) por fusión y posteriormente se sometieron a un proceso de molienda con el fin de obtener polvos con una granulometría adecuada para ser utilizados como materia prima en la fabricación de recubrimientos mediante la técnica de proyección térmica por plasma y por llama oxiacetilénica. Como sustratos metálicos se utilizaron la aleación Ti6Al4V y acero AISI 316L. Se obtuvieron recubrimientos con espesores entre 80 y 400 micras.

Inicialmente se evaluó la citotoxicidad de los polvos de vidrio bioactivo en presencia de la línea celular U937 y Saos2, obteniéndose en todos los casos un porcentaje de células vivas superior al 75% lo cual indica que dichos vidrios no son citotóxicos.

Se midieron propiedades mecánicas como la dureza y la tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers, la adherencia siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C633, la resistencia al desgaste con el método bola-disco y los esfuerzos residuales con el método de la curvatura. Se utilizó la técnica de impedancia electroquímica para determinar la permeabilidad del fluido Biológico simulado a través del recubrimiento y se hizo el ensayo de bioactividad sumergiendo las muestras en el fluido biológico simulado propuesto por Kokubo durante 1, 9 y 15 días.

Como resultado se encontró que los parámetros de proyección utilizados para ambas técnicas de proyección térmica fueron adecuados y permitieron obtener recubrimientos con buenas propiedades mecánicas y una alta bioactividad.

Además, se observó que el tipo de sustrato tiene una influencia importante en las propiedades mecánicas, siendo mejores en los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V. En general los recubrimientos de vidrio bioactivo presentan una buena dureza entre 4.1 ± 0.4 et 5.2 ± 0.6 GPa y una buena tenacidad a la fractura entre 4.6 ± 0.9 et 6.6 ± 1.1 MPa.m^{1/2} a pesar de la cantidad de defectos que presentan en su microestructura. No se apreció una influencia de la composición química en las propiedades mecánicas. En la literatura no se reporta a menudo el uso de la proyección térmica por llama para la elaboración de recubrimientos de vidrio bioactivo, en este estudio se encontró que los valores de dureza y tenacidad a la fractura de los recubrimientos, aunque están influenciados por diversos factores (como la cristalinidad, el espesor del recubrimiento y el tipo de sustrato), presentan valores muy similares a los obtenidos por la proyección térmica por plasma, pudiéndose concluir que esta técnica es adecuada para elaborar este tipo de recubrimientos.

Los recubrimientos fabricados por ambas técnicas presentan también una buena resistencia al desgaste (entre $1,33 \times 10^{-6} \pm 9,29 \times 10^{-7}$ y $2,22 \times 10^{-4} \pm 3,06 \times 10^{-5}$ mm³/N.m) en las condiciones en las que se realizó el ensayo (carga 2,46 N, 2,5 h, 20880 ciclos) no se presentó desprendimiento de partículas observándose desgaste por abrasión. Se encontró que al aumentar el espesor de los recubrimientos aumentan los esfuerzos residuales de compresión, ya que la deposición continua de material sobre una capa ya depositada inducirá esfuerzos compresivos a la capa depositada previamente.

Con respecto a la adherencia se observó que hay una influencia del espesor de la capa y la falla fue 100% adhesiva en el caso de los recubrimientos depositados por proyección térmica por llama. En el caso de los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma, en la capa con mayor espesor se encontró una falla 100% cohesiva mientras que en los de menor espesor la falla fue cohesiva-adhesiva. El nivel de esfuerzos residuales puede crear delaminación en la interfaz. Sin embargo, los esfuerzos residuales compresivos en pequeñas cantidades inhiben la formación de grietas a través del espesor y mejoran la adhesión y la resistencia a la fatiga.

Los recubrimientos son bioactivos, presentan formación de una capa de HA en la superficie en presencia de SBF. El espesor de esta capa aumenta con el tiempo de inmersión en el SBF y la adición de un 2% molar de MgO no afectó la bioactividad de los vidrios bioactivos. Todos los recubrimientos mostraron una buena respuesta en los ensayos de citotoxicidad, proliferación y adhesión celular.

RÉSUMÉ

Les travaux de recherche de cette thèse ont consisté à synthétiser des verres bioactifs appartenant au système $31\text{SiO}_2-11\text{P}_2\text{O}_5-(58-x)\text{CaO}-x\text{MgO}$ ($x=0$ et $x=2$) par fusion et broyage afin d'obtenir des poudres avec une granulométrie adéquate pour être utilisées comme matière première dans la réalisation de revêtements par projection thermique par plasma et par flamme oxyacétylénique. Les substrats métalliques utilisés étaient l'alliage de titane Ti6Al4V et l'acier inoxydable AISI 316L. Deux types de revêtements ont été réalisés avec une faible épaisseur de l'ordre de $80\ \mu\text{m}$ et avec une épaisseur plus importante de l'ordre de $400\ \mu\text{m}$.

La cytotoxicité des poudres de verre bioactif réalisées a été mesurée, au préalable, en présence de la ligne cellulaire U937 et Saos2. Pour tous les essais, le pourcentage de cellules vivantes était supérieur à 75 %, ce qui signifie que les dits verres ne sont pas cytotoxiques.

Les paramètres de projection utilisés pour les deux techniques de projection thermique ont été optimisés afin d'obtenir des revêtements possédant les meilleures propriétés mécaniques et la bioactivité la plus élevée.

Les propriétés mécaniques des revêtements de bioverre comme la dureté et la ténacité à la fracture ont été mesurées par indentation Vickers. L'adhérence a été évaluée selon la norme ASTM C633, la résistance à l'usure et les contraintes résiduelles ont été mesurées, respectivement, à l'aide d'un tribomètre de type disque/bille et avec la méthode de courbure. La technique de l'impédance électrochimique a été utilisée pour déterminer la perméabilité du fluide biologique simulé à travers les revêtements et les essais de bioactivité ont été effectués en immergeant les échantillons dans le fluide biologique simulé proposé par Kokubo, durant 1, 9 et 15 jours.

De façon générale, il a été observé que le type de substrat a une influence importante sur les propriétés mécaniques des revêtements : les dépôts sur les substrats de Ti6Al4V ont les meilleures propriétés. Les revêtements de verre bioactif présentent une dureté entre 4.1 ± 0.4 et 5.2 ± 0.6 GPa et une ténacité à la fracture entre 4.6 ± 0.9 et 6.6 ± 1.1 MPa.m^{1/2} malgré les défauts présents dans la microstructure due au procédé de fabrication. Aucune influence de la composition chimique n'a été observée sur les propriétés mécaniques. La littérature est pauvre sur la projection thermique par flamme de ces matériaux; les résultats trouvés dans cette étude par ce procédé montrent que les valeurs de dureté et de la ténacité à la fracture de ces dépôts, bien qu'ils soient influencés par divers facteurs, ont des valeurs similaires à celles obtenues sur les dépôts réalisés par projection plasma. On peut en conclure que cette technologie par projection flamme est également adaptée pour la réalisation de revêtement de verre bioactifs.

Les revêtements obtenus par les deux techniques présentent une bonne résistance à l'usure, (entre $1,33 \times 10^{-6} \pm 9,29 \times 10^{-7}$ et $2,22 \times 10^{-4} \pm 3,06 \times 10^{-5}$ mm³/N.m) dans les conditions dans lesquelles les essais ont été réalisés (charge 2,46 N, 2,5 h, 20880 cycles) avec peu d'arrachement de particules ; l'usure est de type abrasive. Pour les dépôts les plus épais les

contraintes résiduelles en compression sont plus importantes, du fait de l'épaisseur plus importante.

Concernant l'adhérence, il a été observé une influence de l'épaisseur de la couche avec une rupture de type 100 % adhésive pour les dépôts réalisés par projection flamme. Dans le cas des dépôts réalisés par projection plasma, une rupture de type 100% cohésive était observée dans les dépôts de plus forte épaisseur alors que dans les dépôts de plus faible épaisseur la rupture était de type cohésive - adhésive. Les contraintes résiduelles ont tendance à provoquer une délamination du dépôt, dans cette étude les contraintes en compression s'opposent à la formation de fissures et améliorent l'adhésion et la résistance à la fatigue des dépôts.

Dans ces travaux, les revêtements de verres réalisés par projection thermique testés sont bioactifs, et présentent la formation d'une couche d'hydroxyapatite (HA) à leur surface en présence d'un liquide biologique simulé (SBF). L'épaisseur de cette couche de HA formée augmente avec le temps de séjour dans le fluide biologique et l'ajout de 2 % molaire de MgO n'a pas affecté la bioactivité des dépôts de verre bioactifs. Tous les revêtements testés sont non cytotoxyques et ont donné lieu à une prolifération et une adhésion cellulaire.

ABSTRACT

In this project, bioactive glass powders of the system $31\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-(}58\text{-}x\text{)CaO-xMgO}$ ($x = 0$ and $x = 2$) were synthesized by melting and subsequently ground to obtain powders with the proper particle size distribution in order to be used as raw material to manufacture coatings by plasma and oxyacetylene flame thermal spraying techniques. Ti6Al4V alloy and Steel AISI 316 L were used as metal substrates. The coatings obtained were between 80 and 400 microns thick.

Cytotoxicity of bioactive glass powders was initially evaluated in presence of the cell line U937 and Saos2, obtaining in all cases a percentage of live cells greater than 75%, which indicates that the glasses are not cytotoxic.

Mechanical properties such as hardness and fracture toughness were measured by Vickers indentation, adhesion was determined following the guidelines of the ASTM C633 standard, wear resistance and residual stresses were measured using the ball-disk method and the curvature method respectively. Electrochemical impedance technique was used to determine the permeability of the simulated biological fluid through the coating. The bioactivity test was performed by soaking the samples in the simulated biological fluid proposed by Kokubo during 1, 9 and 15 days.

As a result, it was found that the spraying parameters used for both thermal spray techniques were appropriate and allowed obtaining coatings with good mechanical properties and high bioactivity.

It was also noted that the type of substrate has a significant influence on the mechanical properties, being better the mechanical properties of the coatings deposited on Ti6Al4V. Despite the defects in the microstructure, the bioactive glass coatings exhibit good hardness between 4.1 ± 0.4 and 5.2 ± 0.6 GPa and good fracture toughness between 4.6 ± 0.9 and 6.6 ± 1.1 MPa.m^{1/2}. Chemistry of the coatings did not have an influence on the mechanical properties. Using the oxyacetylene flame thermal spray technique for manufacturing bioactive glass coatings is not often reported in the literature. In this study, it was found that hardness and fracture toughness are influenced by various factors (such as the degree of crystallinity, the thickness of the coating and the substrate type), and that hardness and fracture toughness are similar to those obtained by plasma thermal spray, thus it can be concluded that this technique is suitable for producing this type of coatings.

Coatings manufactured by both techniques exhibited also good wear resistance (between $1.33 \times 10^{-6} \pm 9.29 \times 10^{-7}$ and $2.22 \times 10^{-4} \pm 3.06 \times 10^{-5}$ mm³/N.m) under the testing conditions used (load 2.46 N, 2.5 h, 20880 cycles). Particle detachment was not observed instead wear abrasion was found. Also, it was found that increasing coating thickness increased the compressive residual stress, because the continuous deposition of material on an already deposited layer will induce compressive stress to the layer previously deposited.

Regarding adhesion, it was observed that there is an influence of the thickness of the layer and that failure was 100% adhesive in coatings manufactured by flame thermal spraying. In

the case of the coatings produced by plasma thermal spraying, thick coatings presented 100% cohesive failure and thin coatings exhibited cohesive-adhesive failure. The level of residual stress can create delamination in the interface. However, compressive residual stresses in small quantities inhibit the formation of cracks through the thickness and improve the adhesion and the fatigue resistance.

The coatings are bioactive, they form a layer of HA on the surface in the presence of SBF. Thickness of this layer increases with the immersion time in the SBF and the addition of 2% molar of MgO did not affect the bioactivity of bioactive glasses. All coatings showed a good response to cytotoxicity, proliferation and cell adhesion testing.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	5
RESUMEN	6
RÉSUMÉ.....	8
ABSTRACT	10
TABLA DE CONTENIDO	12
OBJETIVOS DEL TRABAJO	22
INTRODUCCIÓN.....	23
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	1
1.1 Biomateriales	1
1.2 Vidrios bioactivos.....	3
1.2.1 Estructura de los vidrios bioactivos.....	4
1.2.1.1 Reacción de los componentes y formación de vidrio.....	8
1.2.1.2 El efecto de los diferentes óxidos en las propiedades de los vidrios.....	8
1.2.2 Obtención de los recubrimientos de vidrio bioactivo.....	11
1.2.3 Proyección térmica	12
1.2.4 Proyección térmica por plasma.....	15
1.2.5 Proyección térmica por llama.....	16
1.3 Bioactividad.....	22
1.3.1 Estructura cristalina de los vidrios bioactivos y su relación con la disolución y formación de la capa de apatita	29
1.4 Biocompatibilidad	31
1.5 Corrosión en biomateriales.....	32
2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	36
2.1 Caracterización físico –química, estructural y morfológica.....	43
2.1.1 Composición química.....	43
2.1.2 Tamaño de partículas de los vidrios bioactivos obtenidos	44
2.1.3 Densidad de los polvos	44
2.1.4 Análisis térmico diferencial (DTA).....	44
2.1.5 Difracción de Rayos X	44
2.1.6 Espectroscopia Raman.....	44
2.1.7 Espectroscopia de Infrarrojo.....	45
2.1.8 SEM.....	45

2.1.9 Defectos microestructurales	45
2.2 Caracterización mecánica.....	45
2.2.1 Adherencia de los recubrimientos	45
2.2.2 Microdureza y tenacidad a la fractura de los recubrimientos.....	45
2.2.3 Esfuerzos residuales	46
2.2.4 Resistencia al desgaste.....	46
2.3 Ensayos In Vitro	47
2.3.1 Bioactividad.....	47
2.3.2 Resistencia a la corrosión	48
2.3.3 Ensayos Biológicos	49
2.3.3.1 Líneas celulares	49
2.3.3.2 Citotoxicidad	50
2.3.3.3 Proliferación celular	51
2.3.3.4 Adhesión celular.....	52
2.3.3.5 Interacción células/material y morfología celular	52
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
3.1 Caracterización de los polvos de vidrio bioactivo.....	54
3.1.1 Ensayos biológicos	54
3.1.2 Composición química.....	56
3.1.3. Distribución de tamaño de partícula.....	56
3.1.4 Morfología de los polvos.....	57
3.1.5 Densidad	58
3.1.6 Caracterización del comportamiento térmico del polvo.....	60
3.1.6.1 Cálculo del Parámetro de Hruby	62
3.1.6.2 Parámetro de Estabilidad Térmica.....	63
3.1.7 Difracción de Rayos X	64
3.1.8 Espectroscopia Raman.....	66
3.1.9 FTIR	70
3.2 Caracterización de los recubrimientos.....	73
3.2.1 Sustratos	73
3.2.1.1 Acero AISI 316L.....	73
3.2.1.2 Aleación Ti6Al4V	74

3.2.2. Caracterización físico-química y estructural de los recubrimientos.....	74
3.2.2.1 Caracterización microestructural de los recubrimientos mediante Microscopia Electrónica de Barrido	74
3.2.2.2 Composición Química	80
3.2.2.3. Espectroscopia Raman.....	81
3.2.2.4 FTIR	88
3.2.2.5 Difracción de Rayos X	91
3.2.2.6 Rugosidad	94
3.2.2.7 Defectos Estructurales	96
3.2.3 Propiedades mecánicas	102
3.2.3.1 Dureza.....	102
3.2.3.2 Tenacidad a la Fractura.....	107
3.2.3.3 Resistencia al desgaste.....	112
3.2.3.4. Esfuerzos residuales	115
3.2.3.5 Adherencia.....	121
3.2.4 Ensayos In Vitro	129
3.2.4.1 Bioactividad.....	129
3.2.4.1.1 Resultados del análisis realizado a los recubrimientos por EDS.....	137
3.2.4.2. Ensayos de corrosión	145
3.2.4.3 Ensayos Biológicos	156
3.2.4.3.1 Citotoxicidad	156
3.2.4.3.2 Proliferación celular	158
3.2.4.3.3 Adhesión celular.....	159
3.2.4.3.4 Morfología celular e Interacción célula-material	160
4 CONCLUSIONES.....	166
4.1 Propiedades mecánicas	167
4.2 Ensayos in vitro	167
4.2.1 Bioactividad.....	167
4.2.2 Resistencia a la corrosión	168
4.2.3 Biocompatibilidad	168
5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	170
ANEXO 1. DIAGRAMAS DE NYQUIST DE LOS RECUBRIMIENTOS	181

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de Bioactividad para varios implantes biocerámicos: A) velocidad relativa de bioactividad, B) dependencia del tiempo de formación del enlace del hueso en la interfaz del implante [11].	1
Figura 2. Estructura de vidrio bioactivo [21]	4
Figura 3. Representación bidimensional de (a) red cristalina de SiO ₂ , (b) red de SiO ₂ vítrea y (c) red de sílice con modificadores de red. En los tres casos el cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro [SiO ₄] se encuentra situado en un plano superior o inferior [24].	6
Figura 4. Procesos de proyección térmica [38].	12
Figura 5. Esquema de las características estructurales de un recubrimiento fabricado por proyección térmica [40].	13
Figura 6. Esquema de una antorcha de proyección térmica por plasma atmosférico (APS) [38].	15
Figura 7. Esquema de una antorcha de proyección térmica por llama [41].	17
Figura 8. Temperatura de la llama obtenida con diferentes relaciones de Acetileno/Oxígeno [46].	17
Figura 9. Distribución de (a) temperaturas y (b) velocidades para una llama acetileno/oxígeno con una relación equivalente $\phi=1.1$ [45].	19
Figura 10. Distribución de la temperatura en cada zona de la llama [46].	19
Figura 11. Secuencia de reacciones interfaciales envueltas en la formación del enlace entre el tejido y el vidrio bioactivo [17].	25
Figura 12. Esquema que ilustra las etapas de las reacciones del vidrio bioactivo y el tejido [17].	25
Figura 13. Sección de un modelo del vidrio bioactivo 45S5, con iones de Ca y Na removidos claramente. BO=oxígenos enlazados, NBO= oxígenos no enlazados[68].	29
Figura 14. Ciclo térmico del horno para obtener el vidrio bioactivo.	36
Figura 15. Antorcha de proyección térmica por plasma. Universidad de Limoges.	38
Figura 16. Antorcha Terodyn 2000, Eutetic-Castolín. Universidad de Antioquia a) antes de la proyección y b) durante la proyección.	40
Figura 17. Ensayos realizados para caracterizar los polvos de partida utilizados para la elaboración de los recubrimientos.	42
Figura 18. Ensayos realizados para caracterizar los recubrimientos.	43
Figura 19. Dispositivo de pruebas de desgaste con sistema bola - disco utilizado para evaluar la resistencia al desgaste de los recubrimientos.	47
Figura 20. Sistema de incubación para pruebas <i>in vitro</i> .	48
Figura 21. Montaje utilizado para realizar los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica	48
Figura 22. Microscopia óptica (x40) de: (a) las líneas celulares Saos2 anclo dependientes y (b) U937 en suspensión.	49
Figura 23. Metodología para los ensayos biológicos.	50
Figura 24. Porcentaje de células vivas en presencia de vidrio bioactivo.	55
Figura 25. Distribución de tamaño de partículas de las diferentes muestras de vidrio bioactivo.	57
Figura 26. Imágenes SEM de la morfología de los polvos de vidrio bioactivo.	58
Figura 27. Temperaturas asociadas con las transiciones particulares del vidrio bioactivo utilizado como materia prima para los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma.	60
Figura 28. Temperaturas asociadas con las transiciones particulares del vidrio bioactivo utilizado como materia prima para los recubrimientos fabricados por proyección térmica por llama.	61

Figura 29. Difractogramas de las muestras de vidrio bioactivo.	65
Figura 30 Espectro Raman de las muestras de vidrio bioactivo de partida para los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma y por llama.....	66
Figura 31. Deconvolución de los espectros Raman de las muestras de vidrio bioactivo utilizados como material de partida para los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma y por llama.	67
Figura 32. Espectro Infrarrojo de las muestras de vidrio bioactivo utilizados como material de partida para los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma y por llama.	70
Figura 33. Deconvolución de los espectros infrarrojos de las muestras de vidrio bioactivo utilizados como material de partida para los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma y por llama.	71
Figura 34. Sección transversal pulida de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados mediante proyección térmica por plasma.	76
Figura 35. Sección transversal de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados mediante proyección térmica por llama.	77
Figura 36. Micrografías de la superficie de fractura del recubrimiento de vidrio bioactivo 2HF Ti.	78
Figura 37. Micrografía de la superficie libre de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados mediante proyección térmica por plasma.	79
Figura 38. Micrografía de la superficie libre de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados mediante proyección térmica por llama.	80
Figura 39. Espectro Raman de los recubrimientos de vidrio bioactivo fabricados por proyección térmica por plasma.....	81
Figura 40. Deconvolución de los espectros Raman de los recubrimientos de vidrios bioactivos fabricados mediante proyección térmica por plasma.	82
Figura 41. Espectro Raman de los recubrimientos de vidrio bioactivo fabricados por proyección térmica por Llama.	84
Figura 42. Deconvolución de los espectros Raman de los recubrimientos de vidrios bioactivos fabricados mediante proyección térmica por llama.	85
Figura 43. Espectro Infrarrojo de los recubrimientos de vidrio bioactivo fabricados por proyección térmica por plasma y por llama.	88
Figura 44. Deconvolución de los espectros IR de los recubrimientos de vidrio bioactivo proyectados por llama.	89
Figura 45. Difracción de Rayos X de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica por plasma ♦Cristobalita, +Fosfato de Calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, * Hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$, ● Silicato de Calcio Ca_2SiO_4	91
Figura 46. Difracción de Rayos X de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica por llama +Fosfato de Calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, * Hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	92
Figura 47. Rugosidad de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por la técnica de proyección térmica por a) plasma y b) por llama.	95
Figura 48. Rugosidad vs técnica de proyección.	95
Figura 49. Defectos microestructurales de los recubrimientos de vidrio bioactivos fabricados por proyección térmica por a) plasma y por b) llama oxiacetilénica.	98
Figura 50. Micrografías tomadas mediante microscopía óptica para medir los defectos estructurales.	100

Figura 51. Defectos microestructurales vs técnica de proyección térmica.....	102
Figura 52. Dureza Vickers de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por la técnica de proyección térmica por a) plasma y por b) llama.	103
Figura 53. Cristalinidad Vs dureza en los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por proyección térmica por plasma.....	104
Figura 54. Cristalinidad Vs dureza en recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por proyección térmica por llama.	104
Figura 55. Cristalinidad Vs espesor de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por proyección térmica por plasma.....	105
Figura 56. Cristalinidad Vs espesor de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por proyección térmica por llama.	106
Figura 57. Dureza vs técnica de proyección térmica.	106
Figura 58. Desarrollo de una grieta de indentación Vickers bajo una carga creciente P y después de la descarga [147],.....	108
Figura 59. Micrografía característica de una grieta radial producida por microindentación Vickers en los recubrimientos de biovidrio y que fueron utilizadas para la medición de su tenacidad a la fractura.	109
Figura 60. Tenacidad a la fractura de los recubrimientos de vidrio bioactivo fabricados por proyección térmica por a) plasma y por b) llama.	110
Figura 61. Tenacidad a la fractura vs cristalinidad de los recubrimientos proyectados por plasma.	110
Figura 62. Tenacidad a la fractura vs cristalinidad de los recubrimientos proyectados por Llama.	111
Figura 63. Tenacidad a la fractura vs técnica de proyección.....	111
Figura 64. Micrografía SEM de la huella de desgaste.	114
Figura 65. Esfuerzos residuales de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por proyección térmica por a) plasma y por b) llama	121
Figura 66. Adherencia de los recubrimientos de vidrios bioactivos depositados por proyección térmica por plasma y por llama.	123
Figura 67. Adherencia vs espesor de los recubrimientos depositados por proyección térmica por plasma.	124
Figura 68. Adherencia vs espesor de los recubrimientos depositados por proyección térmica por llama.....	124
Figura 69. Adherencia vs esfuerzos residuales de los recubrimientos depositados por proyección térmica por plasma.....	126
Figura 70. Adherencia vs esfuerzos residuales de los recubrimientos depositados por proyección térmica por llama.	126
Figura 71 Adherencia vs cristalinidad de los recubrimientos depositados por proyección térmica por plasma.	127
Figura 72 Adherencia vs cristalinidad de los recubrimientos depositados por proyección térmica por llama.....	128
Figura 73. Adherencia vs Técnica de proyección.....	128
Figura 74. Micrografías SEM de la capa de apatita formada en la superficie de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados mediante proyección térmica por plasma.	132

Figura 75. Micrografía SEM de la capa de apatita en la sección transversal de los recubrimientos de vidrios bioactivos obtenidos por proyección térmica por plasma.....	133
Figura 76. Micrografías SEM de la capa de apatita formada en la superficie de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados mediante proyección térmica por llama.	135
Figura 77. Micrografía SEM de la capa de apatita en la sección transversal de los recubrimientos vidrios bioactivos obtenidos por proyección térmica por llama.	136
Figura 78. Contenido de los iones Ca, P, Si y Mg en la capa de apatita en función del tiempo de exposición a SBF, determinados por EDS.	138
Figura 79. Capa rica en sílice + CaP en los recubrimientos depositados por proyección térmica por llama.....	140
Figura 80, Recubrimiento 0HP ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, ---- 1 día, -- 9 días y ---- 15 días, + Fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$, * Hidroxiapatita $Ca_{8,86}(PO_4)_6(H_2O)_2$, ● Silicato de Calcio Ca_2SiO_4 , ◆ Cristobalita SiO_2 , ♥ Fosfato de Calcio $Ca_2P_2O_7$, Δ Fosfato - silicato de calcio $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}$	140
Figura 81. Recubrimiento 0LP ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, ---- 1 día, -- 9 días y ---- 15 días, + Fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$, * Hidroxiapatita $Ca_{8,86}(PO_4)_6(H_2O)_2$, ● Silicato de Calcio Ca_2SiO_4 , ◆ Cristobalita SiO_2 , ♥ Fosfato de Calcio $Ca_2P_2O_7$, Δ Silicato de Calcio $Ca_{14,92}(PO_4)_{2,35}(SiO_4)_{5,65}$, ♠ Carbonato de Calcio $CaCO_3$	141
Figura 82. Recubrimiento ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, ---- 1 día, ---- 9 días y ---- 15 días, + Fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$, * Hidroxiapatita $Ca_{8,86}(PO_4)_6(H_2O)_2$, ● Silicato de calcio Ca_2SiO_4 , ◆ Cristobalita SiO_2 , ♥ Fosfato de calcio $Ca_2P_2O_7$	141
Figura 83. Recubrimiento 2LP ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, ---- 1 día, -- 9 días y ---- 15 días, + Fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$, * Hidroxiapatita $Ca_{8,86}(PO_4)_6(H_2O)_2$, ● Silicato de calcio Ca_2SiO_4 , ◆ Cristobalita SiO_2 , ♥ Fosfato de calcio $Ca_2P_2O_7$	142
Figura 84. Recubrimiento 0HF ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, ---- 1 día, -- 9 días y ---- 15 días, + Fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$, θ Hidroxiapatita $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ * Hidroxiapatita $Ca_{8,86}(PO_4)_6(H_2O)_2$	142
Figura 85. Recubrimiento 0LF ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, ---- 1 día, -- 9 días y ---- 15 días, * Hidroxiapatita $Ca_{8,86}(PO_4)_6(H_2O)_2$	143
Figura 86. Recubrimiento 2HF ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, ---- 1 día, -- 9 días y ---- 15 días, * Hidroxiapatita $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	143
Figura 87. Recubrimiento 2LF ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, ---- 1 día, --- 9 días y ---- 15 días, * Hidroxiapatita deficiente de calcio $Ca_{8,86}(PO_4)_6(H_2O)_2$	144
Figura 88. Micrografía SEM de la superficie de los recubrimientos proyectados por proyección térmica por plasma y de los sustratos desnudos después del ensayo de corrosión.	148
Figura 89. Micrografía SEM de la superficie de los recubrimientos elaborados por proyección térmica por llama y de los sustratos desnudos después del ensayo de corrosión.....	150
Figura 90. Diagrama de Nyquist y de Bode del recubrimiento de Vidrio Bioactivo 0HP Ac fabricados por proyección térmica por plasma.	151
Figura 91. Diagrama de Nyquist y de Bode del recubrimientos de Vidrio Bioactivo 0HF Ac fabricados por proyección térmica por llama.	151
Figura 92. Resistencia a la polarización de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por la técnica de proyección térmica por plasma.	154

Figura 93. Resistencia a la polarización de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por la técnica de proyección térmica por llama.....	155
Figura 94. Representación gráfica de los resultados de citotoxicidad evaluada con Saos2 sobre los diferentes tipos de recubrimiento.....	157
Figura 95. Representación gráfica de los resultados de citotoxicidad evaluada con U937 sobre los diferentes tipos de recubrimiento.....	157
Figura 96. Curvas de proliferación celular en Saos2 para las superficies estudiadas.	158
Figura 97. Curvas de proliferación celular en U937 para las superficies estudiadas.	159
Figura 98. Representación gráfica de los resultados de adhesión osteoblástica sobre los distintos tipos de recubrimiento estudiados.....	160
Figura 99. Micrografías SEM que muestran la interacción osteoblástica sobre la superficie de recubrimiento de 2HP en acero 316L (x2500 y x5000) fabricado por proyección térmica por plasma.	161
Figura 100. Micrografías SEM que muestran la interacción osteoblástica sobre la superficie de recubrimiento de 0LP en acero 316L (x2500 y x5000) fabricado por proyección térmica por plasma.	162
Figura 101. Micrografías SEM que muestran la interacción osteoblástica sobre la superficie de recubrimiento de 2LP en Ti6Al4V (x1000 y x5000) fabricado por proyección térmica por plasma.	162
Figura 102. Interacción osteoblástica sobre la superficie de los recubrimiento 0LF y 2LF en Ti6Al4V fabricados por proyección térmica por llama.....	165

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los constituyentes de los vidrios convencionales [2].....	5
Tabla 2. Funciones de los óxidos presentes en el sistema $31\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-}(58\text{-X})\text{CaO-X MgO}$. [2].7	
Tabla 3. Características de los procesos de proyección térmica [36].....	14
Tabla 4. Concentración de iones de diferentes tipos de SBF y del plasma de la sangre humana (mM) [53, 59].....	22
Tabla 5. Relación Ca/P de los fosfatos de calcio existentes y del hueso [5, 59].	28
Tabla 6. Potencial de picadura de varias aleaciones metálicas utilizadas como implantes en la disolución de Hank[75].....	33
Tabla 7. Densidades de corriente de corrosión y potenciales de corrosión del acero AISI 316L desnudo y recubierto con vidrio bioactivo en solución salina y en solución Ringer [34].	34
Tabla 8. Formulaciones de vidrios bioactivos pertenecientes al sistema $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-}(58\text{-X})\text{CaO-X MgO}$	36
Tabla 9. Composición química (% mol) de los polvos utilizados como materia prima para los recubrimientos	37
Tabla 10. Características fisicoquímicas tenidas en cuenta para la elaboración de los recubrimientos de vidrio bioactivo.	37
Tabla 11. Condiciones utilizadas en la proyección térmica por plasma. * Datos obtenidos del software Jet et poudres, de la Universidad de Limoges.	39
Tabla 12. Condiciones utilizadas en la proyección térmica por llama. * Datos obtenidos del software jet et poudres	41
Tabla 13. Condiciones de proyección de las probetas de esfuerzos residuales.	46
Tabla 14. Concentración iónica (mM) de la solución de fluido fisiológico simulado propuesto por Kokubo[55].	47
Tabla 15. Formulaciones en porcentaje en mol de vidrio bioactivos pertenecientes al sistema $31\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-}(58\text{-X})\text{CaO-X MgO}$	54
Tabla 16. Citotoxicidad del vidrio bioactivo de partida para los recubrimientos sobre la línea celular Saos2 (Osteoblastos) mediante el método MTT.....	54
Tabla 17. Citotoxicidad del vidrio bioactivo de partida para los recubrimientos sobre la línea celular U937 (pre-monocitos) mediante el método MTT.....	55
Tabla 18. Composición de los vidrios.....	56
Tabla 19. Resultados de la distribución de tamaño de partícula de las muestras.	57
Tabla 20. Densidad del vidrio bioactivo	59
Tabla 21. Temperaturas asociadas con las transiciones particulares del vidrio bioactivo obtenidas por DTA	61
Tabla 22. Valor del Parámetro de Hubry y TRG obtenido del DTA.	62
Tabla 23. Valores de ΔT y S obtenidos del DTA.	64
Tabla 24. Porcentaje de fase cristalina de las muestras de polvo de vidrio bioactivo.....	65
Tabla 25. Frecuencias Raman de los polvos de vidrio bioactivo utilizados como materia prima para los recubrimientos.....	68
Tabla 26. Frecuencias del Infrarrojo de los polvos de vidrio bioactivo utilizados como materia prima para los recubrimientos	72
Tabla 27. Composición química del acero inoxidable AISI 316L (% en peso).....	73

Tabla 28. Composición química Ti6Al4V (% en peso).	74
Tabla 29. Espesor de los recubrimientos.....	80
Tabla 30. Composición química de los recubrimientos de vidrio bioactivo	80
Tabla 31. Frecuencias Raman de los recubrimientos de vidrio bioactivo fabricados mediante proyección térmica por plasma.....	82
Tabla 32. Frecuencias Raman de los recubrimientos de vidrio bioactivo.....	85
Tabla 33. Frecuencias Infrarrojo de los recubrimientos de vidrio bioactivo.....	89
Tabla 34. Porcentaje de cristalinidad de los diferentes recubrimientos obtenidos por proyección térmica por plasma y por llama,	92
Tabla 35. Valores utilizados en el cálculo de la tasa de desgaste.....	113
Tabla 36. Resistencia al desgaste de los recubrimientos de vidrio bioactivos.....	113
Tabla 37. Propiedades mecánicas de los sustratos y los recubrimientos.....	118
Tabla 38. Esfuerzos residuales en recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por la técnica de proyección térmica por plasma.....	119
Tabla 39. Esfuerzos residuales en recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por la técnica de proyección térmica por llama.	119
Tabla 40. Tipo de falla obtenida en cada recubrimiento	125
Tabla 41. Conectividad de la red de los recubrimientos de vidrio bioactivo	129
Tabla 42. Espesor de la capa de apatita y la de SiO ₂ + CaP formada en los recubrimientos de vidrio bioactivo.....	136
Tabla 43. Relación Ca/P de la capa de apatita.....	137
Tabla 44. Porcentaje de cristalinidad de los recubrimientos de vidrio bioactivo después del ensayo de bioactividad.....	144
Tabla 45. Dureza Vickers de los recubrimientos después de 15 días de inmersión en SBF.	145

OBJETIVOS DEL TRABAJO

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y depositar, mediante la técnica de proyección térmica por llama y por plasma, los polvos obtenidos a partir de vidrio bioactivos del sistema $31\text{SiO}_2 - 11 \text{P}_2\text{O}_5 - (58 - X) \text{CaO} - X\text{MgO}$, para mejorar la óseo integración de los implantes fabricados en aleaciones de titanio y acero AISI 316L.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar polvos de vidrio bioactivo a partir de un material fundido perteneciente al sistema $31\text{SiO}_2 - 11 \text{P}_2\text{O}_5 - (58 - X) \text{CaO} - X\text{MgO}$ con una granulometría controlada para emplear en recubrimientos depositados por proyección térmica.
- Caracterizar física y químicamente los polvos obtenidos antes y después del proceso de proyección térmica con el fin de observar si sufre degradación térmica, variación en la pureza y en su grado de cristalinidad.
- Optimizar los parámetros de deposición de los polvos de vidrio bioactivo mediante proyección térmica por llama y por plasma para obtener recubrimientos que presenten buenas propiedades mecánicas tras su inmersión en medios fisiológicos.
- Caracterizar fisicoquímica, estructural y mecánicamente los recubrimientos de vidrio bioactivos pertenecientes al sistema $31\text{SiO}_2 - 11 \text{P}_2\text{O}_5 - (58 - X) \text{CaO} - X\text{MgO}$ depositados sobre aleaciones de titanio y Acero AISI 316L mediante la técnica de proyección térmica por llama y plasma.
- Evaluar la resistencia a la corrosión y la bioactividad del sistema recubrimiento-sustrato en presencia de fluido biológico simulado.

INTRODUCCIÓN

Las enfermedades relacionadas con el sistema músculo-esquelético representan la causa más común de incapacidad física y afectan a cientos de millones de personas en todo el mundo. Algunos ejemplos que reflejan la importancia de este problema son:

- Los problemas articulares representan más de la mitad de las afecciones crónicas en personas de más de 65 años. La población colombiana se caracteriza por la presencia de un porcentaje significativo de adultos mayores. Los adultos mayores han venido aumentando en relación con la población total del país. Así, en 1964 representaban el 3,8%, en 1973 el 4%, en 1985 el 5%, en 1995 el 6,4%, en el 2000 el 6,8%, y se prevé que para el 2050 será el 21,7%. Las personas que se encuentran en ésta etapa del ciclo vital presentan problemas de salud, tales como: diabetes, enfermedades cardiovasculares y enfermedades reumáticas, entre otras [1, 2].
- Los problemas de espalda son la segunda causa de bajas laborales por enfermedad[2].
- El número de fracturas relacionadas con osteoporosis se ha duplicado en la última década. Se estima que 40% del total de mujeres con más de 50 años de edad sufrirá alguna fractura osteoporótica. Se estima que el número de fracturas de cadera aumentará de aproximadamente 1,7 millones en el año 1990 a 6,3 millones en el año 2050 [2].
- Las lesiones causadas por accidentes de tráfico y por la guerra producen una elevada demanda de dispositivos para la regeneración y reparación ósea. De hecho, las lesiones por accidentes de tráfico están aumentando rápidamente y se calcula que para el año 2010 representarán un 25% de los gastos del sector salud en los países desarrollados. En Colombia, según el Censo 2005, un 16% de las personas con discapacidad registra como causa algún tipo de accidente (de tránsito, conflicto armado, violencia y enfermedad profesional). Sin embargo, según el Registro nacional de la Discapacidad, sólo un 13% de las personas ingresadas declara a los traumatismos resultantes del tránsito como causa de su discapacidad [3]. Se estableció para Colombia una prevalencia de discapacidad del 6,4% [4], lo que significa que alrededor de tres millones de personas viven bajo condición de discapacidad debido a enfermedades crónicas, lesiones, violencia, infección, desnutrición y otras causas relacionadas con la pobreza.
- Existen algunas deformidades y enfermedades relacionadas con el sistema músculo-esquelético que dejan lisiados a muchos niños y les privan de un desarrollo normal [2].

A la larga, las patologías y traumatismos relacionados con el hueso se convertirán en un tema de gran impacto en la sociedad. En la actualidad existe una gran demanda de implantes de cadera, de rodilla, dentales así como piezas de recambio en el área maxilar, el

oído interno, el arco alveolar y aumento de cresta iliaca entre otros. Hoy por hoy más de 50 millones de personas en todo el mundo tienen implantado algún tipo de prótesis [5].

En Colombia se estima que anualmente se realizan unos 10.000 implantes de rodilla y cadera cada año, estos reemplazos se dan en un 90% de los casos en personas mayores de 60 años, pero en los últimos años se ha visto la necesidad de hacerlas en personas de 40 años, en jóvenes que han presentado lesiones deportivas y enfermedades traumáticas y en niños que tuvieron una displasia de cadera o traumas en la rodilla [6, 7].

Los problemas antes mencionados plantean la necesidad de estudiar en Colombia los diferentes materiales utilizados para la regeneración y reparación de defectos óseos, con el fin desarrollar la tecnología adecuada para su fabricación, deposición y comercialización en el país, disminuyendo de este modo los costos en la fabricación de los diversos implantes para hacerlos más accesibles a las personas que los necesitan.

Las principales características de los implantes ortopédicos fabricados con aleaciones de cobalto, titanio y acero inoxidable AISI 316L son sus excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, una gran parte de los problemas actuales que presentan los implantes metálicos "permanentes" están directamente relacionados con la falta de un verdadero comportamiento bioactivo de estos materiales, factor que limita el tiempo de su vida útil, siendo necesaria en ocasiones la revisión y/o reemplazo del implante luego de un periodo de tiempo [8]. Además de eso poseen una limitada resistencia a la corrosión en el cuerpo humano, especialmente crítica en el caso del acero inoxidable, los cuales se siguen empleando debido a la necesidad de reducir costos en los servicios de salud pública que ha obligado al uso de implantes de este material tomándose como la alternativa más económica para los implantes ortopédicos. Comúnmente, el acero inoxidable es usado solo para implantes temporales debido a que presentan liberación de iones metálicos hacia los tejidos circundantes, produciendo especies reactivas de oxígeno (ERO) y daño en ADN, factores que aumentan el riesgo de aparición de tumores locales y fallas mecánicas del implante[9-11]. Una estrategia utilizada para disminuir la liberación de iones es la modificación superficial de los implantes metálicos por medio de recubrimientos inorgánicos, cerámicos o vítreos. Estos recubrimientos sirven para dos propósitos: mejorar la osteointegración de los implantes y proteger el metal contra la corrosión de los fluidos del cuerpo así como a los tejidos de los productos de corrosión de las aleaciones [9].

Los materiales bioactivos presentan en general propiedades mecánicas no satisfactorias y por otro lado, todos los biomateriales que tienen propiedades mecánicas atractivas, tales como los metales tienen un comportamiento bioinerte. El camino a seguir para lograr implantes bioactivos con buenas propiedades mecánicas, en el caso de los implantes óseos y dentales, está dirigido al desarrollo de técnicas de tratamiento superficial que permitan la obtención de recubrimientos de cerámicas bioactivas sobre implantes metálicos de forma tal que se combine el excelente comportamiento biológico de las primeras con las buenas propiedades mecánicas de los segundos. Este tratamiento puede abarcar diferentes procesos tanto físicos como químicos, que permitan la formación de capas superficiales que les proporcionen las características bioactivas al material, prestando especial atención a las características de la interfaz metal-cerámica y a las del recubrimiento bioactivo, factores

que influyen de manera decisiva en la adherencia del recubrimiento y en su bioactividad, respectivamente [8].

Los materiales cerámicos pertenecientes al sistema CaO-MgO-SiO_2 poseen buenas propiedades químicas y mecánicas además de unas buenas propiedades bioactivas. Estas propiedades los hacen candidatos adecuados para ser utilizados en aplicaciones biomédicas generalmente como recubrimientos en donde se requiere resistencia termomecánica y al desgaste [8]. Los recubrimientos realizados con estos materiales podrían ser una ruta para combinar buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y bioactividad en un solo material [1].

Una característica importante de los vidrios bioactivos es su capacidad para formar apatita sobre su superficie cuando es expuesto a condiciones *in vitro* e *in vivo*. La secuencia de eventos que llevan a la formación de la apatita incluye la liberación de iones desde el vidrio, la formación y condensación de los grupos silanol, adsorción de los iones de calcio y fósforo sobre la superficie para nuclear en fosfato de calcio amorfo y el crecimiento y cristalización de la capa de fosfato de calcio. La composición del vidrio afecta la formación de la apatita a través de la influencia química y/o cambios estructurales (porosidad y variaciones del área superficial debido al contenido relativo de SiO_2 y CaO) de este material [12].

Tradicionalmente, la mayoría de estudios se han realizados sobre el sistema 45S5, el cual contiene Si, Ca, P y Na. Sin embargo, en este estudio se escogió el sistema $31\text{SiO}_2-11\text{P}_2\text{O}_5-(58-X)\text{CaO-XMgO}$ el cual contiene Mg en vez de Na, ya que es bien conocido que algunas partes del cuerpo humano tales como el esmalte, la dentina y el hueso contienen magnesio. El magnesio está cercanamente asociado con la mineralización e influye indirectamente en el metabolismo mineral. La sustitución de magnesio por calcio también se ha llevado a cabo en la apatita biológica. Investigaciones previas indican que los materiales con hidroxiapatita sustituida con Mg tienen una excelente biocompatibilidad y muestran una gran osteoconductividad en el tiempo y una mayor reabsorción de material que el vidrio 45S5 [13]. Además, los vidrios bioactivos libres de álcali tienen una más baja disolución y un mejor comportamiento en la sinterización que el vidrio bioactivo 45S5[14].

La técnica que se reporta generalmente en la literatura para realizar estos recubrimientos es la proyección térmica por plasma, la cual utiliza un jet altamente energético para fundir y proyectar las partículas y requiere de equipos muy sofisticados y costosos. Por otro lado, la técnica de proyección térmica por llama emplea una energía calórica mucho más baja y por lo tanto, la descomposición y transformación del material de partida puede ser menor y adicionalmente, no requiere más que un gasto reducido en aparatos; además es más apropiada para producción individual y en serie y la instalación puede ser tanto fija como móvil [2].

En este trabajo se obtuvieron recubrimientos de vidrio bioactivo pertenecientes al sistema $31\text{SiO}_2 - 11 \text{P}_2\text{O}_5 - (58 - X) \text{CaO} - \text{XMgO}$ depositados por la técnica de proyección térmica por plasma y por llama con buenas propiedades mecánicas, bioactivas y biocompatibles.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este trabajo de investigación se sintetizaron los polvos de vidrio bioactivo y se fabricaron recubrimientos de vidrio bioactivo perteneciente al sistema $31\text{SiO}_2-11\text{P}_2\text{O}_5-(58-X)\text{CaO}-X\text{MgO}$ utilizando las técnicas de proyección térmica por plasma y por llama y se estudiaron sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y bioactivas. En esta revisión bibliográfica se presentan brevemente algunos conceptos relacionados con los biomateriales y las técnicas de proyección utilizadas, así como el estado del arte relacionado con este tema.

1.1 Biomateriales

El hombre ha intentado reemplazar las partes dañadas de los tejidos u órganos desde hace mucho tiempo. La utilización de los biomateriales se hizo posible en 1860 cuando el Dr Lister desarrolló la técnica de la cirugía antiséptica. Las investigaciones sobre biomateriales en el último siglo han avanzado mucho y han generado la necesidad de enriquecer el vocabulario con términos como bioactividad y biocompatibilidad entre otros [15]. La definición de un biomaterial cubre un amplio rango de sustancias. El instituto nacional de salud (conferencia de consenso de desarrollo) definió biomaterial como cualquier sustancia (que no sea una droga) o combinación de sustancias, sintéticas o naturales en origen, la cual puede ser usada por cualquier periodo de tiempo como un conjunto o una parte de un sistema el cual trata, aumenta o reemplaza cualquier tejido, órgano o función del cuerpo. Según Williams un biomaterial o material biocompatible es un material no tóxico de origen natural o creado por el hombre, el cual es destinado a formar una interfaz con un sistema biológico para tratar, aumentar o reemplazar cualquier tejido o función del cuerpo y evoca una respuesta biológica mínima. En palabras simples, un biomaterial es un material no tóxico que puede ser usado para construir órganos artificiales, aparatos de rehabilitación o prótesis y para reemplazar tejidos naturales del cuerpo[16].

En contacto con los tejidos vivos o fluidos fisiológicos, los biomateriales pueden mostrar varias interacciones con el medio. Hench clasificó los materiales en cuatro grupos según el tipo de interacción entre el implante y el tejido: Inertes, porosos, reabsorbibles y bioactivos [16]. La bioactividad relativa y la velocidad de incorporación en el hueso de los cuatro grupos de materiales se muestran en la Figura 1.

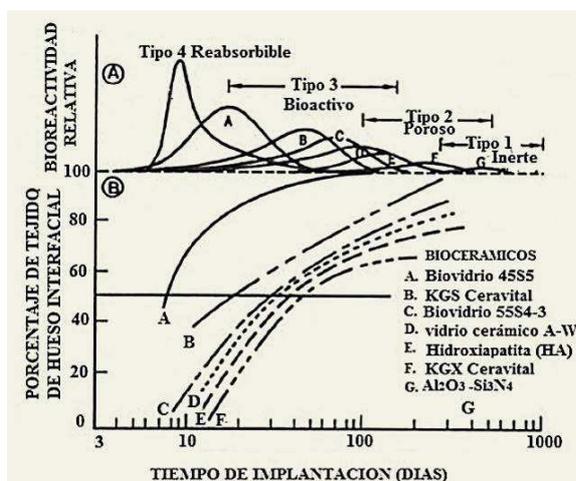


Figura 1. Espectro de Bioactividad para varios implantes biocerámicos: A) velocidad relativa de bioactividad, B) dependencia del tiempo de formación del enlace del hueso en la interfaz del implante [11].

Los Materiales Inertes, tales como la alúmina y el titanio, se han usado para un amplio rango de aplicaciones después de los años 60. Estos materiales tienen una fuerte resistencia a los fluidos biológicos agresivos. La respuesta del tejido a la inactividad biológica de los implantes inertes es la formación de una capa fibrosa no adherente. Así el material inerte es mecánicamente entrelazado en el cuerpo con una llamada “Fijación Morfológica”. Carbón, metales y la mayoría de polímeros y cerámicos pertenecen al grupo de materiales inertes [16].

La edad media de los pacientes que necesitan una prótesis ortopédica por primera vez es de 55 años y la expectativa de vida ha incrementado significativamente en las últimas décadas (cerca a los 80 años), lamentablemente la vida útil de las prótesis fabricadas con estos materiales es de aproximadamente 15 años lo que significa que muchos pacientes deben ser sometidos a múltiples intervenciones quirúrgicas para reemplazarlas. Uno de los principales factores que causan la falla de los implantes fabricados con materiales inertes es la falta de unión biológica entre el implante y el tejido, lo cual conlleva al desgaste y deterioro del implante con el tiempo. Sin embargo el debilitamiento de los huesos sanos ocurre debido al efecto de los esfuerzos de la capa (stress shielding) inducidos por las diferencias entre el módulo elástico del hueso y el del implante [17]

Con el fin de mejorar el desempeño de los implantes se han utilizado materiales porosos fabricados a partir de óxidos metálicos, polímeros y cerámicos, los cuales proveen una fijación interfacial por crecimiento del tejido en los poros superficiales o a lo largo del implante. Este tipo de enlace es llamado “fijación Biológica”. Con estructuras porosas, este tipo de materiales da un gran área superficial y una fijación más firme que en implantes no porosos. La Hidroxiapatita porosa es uno de estos biomateriales y es ampliamente usado en aplicaciones clínicas [18].

Por su parte, los implantes reabsorbibles son diseñados para degradarse gradualmente con el tiempo y ser reemplazados con tejido huésped natural. La mayoría de ellos son fabricados a partir de polímeros, usualmente poliésteres, los cuales son degradados por hidrólisis de las cadenas de éster en el ambiente cálido y húmedo del cuerpo. Los constituyentes de un implante reabsorbible deben ser metabólicamente aceptables y no deben causar reacciones inflamatorias. La velocidad de reabsorción debe ser igualada a la velocidad de reparación de los tejidos del cuerpo. Ellos pueden desaparecer después de la implantación, evitando la necesidad de una segunda cirugía [19]. Estos materiales son frecuentemente usados para suturas, tornillos, placas, liberadores de medicamentos e ingeniería de tejidos[16].

Como se había mencionado anteriormente, los biomateriales tradicionales tales como la alúmina y el titanio, muestran una respuesta biológicamente inactiva al tejido y forman una capa fibrosa no adherente alrededor del implante. Como el enlace con la interfaz no es químico ni biológico, pueden ocurrir movimientos relativos, lo cual resulta en el deterioro de la función del implante o del tejido huésped o de ambos. Los biomateriales porosos proveen un enlace interfacial más fuerte por fijación biológica con el tejido, sin embargo, su biocompatibilidad o tolerancia al tejido puede no ser suficiente para aplicaciones en personas de edad, daño o enfermedades en el tejido. Se encontró un nuevo grupo de materiales que ofrece otro tipo de enlace interfacial que satisface las necesidades especiales de regeneración de los tejidos. Cuando estos materiales son implantados en el cuerpo

ocurren una serie de reacciones biofísicas y bioquímicas y eventualmente resultan en un enlace químico-mecánico fuerte en la interfaz tejido-implante. Estos son llamados “Materiales Bioactivos”. Según Hench “un material bioactivo es aquel que provoca una respuesta biológica en la interfaz del material lo cual resulta en la formación de un enlace entre el tejido y el material”. Esta categoría incluye un amplio rango de materiales: vidrios bioactivos, vitrocéramicas bioactivas tales como Ceravital, vitrocéramicas Apatita-wollastonita (A/W), cerámicas de fosfato de calcio tales como Hidroxiapatita sintética, compuestos bioactivos y recubrimientos de materiales bioactivos.

La adherencia y el tiempo necesario para la unión con el tejido circundante dependen del tipo de material y del mecanismo de enlace, también como del espesor de la zona de enlace. Sin embargo, el carácter crítico de un material bioactivo es la habilidad para experimentar un enlace químico/biológico en la interfaz con el tejido.

Basados en el tipo de enlace químico en la interfaz, el material bioactivo ha sido clasificado en dos tipos: Clase A (Materiales Osteoprodutivos) y Clase B (Materiales Osteoconductivos) [16].

Una característica importante de los materiales bioactivos de la Clase A es que ellos son osteoprodutivos también como osteoconductivos [20], el material provoca una respuesta intracelular y extracelular en la interfaz [16]. En contraste con los materiales bioactivos de la Clase B que exhiben solo osteoconduktividad, definida como el crecimiento característico del hueso y el enlace a lo largo de la superficie, por lo que el material presenta solo una respuesta extracelular en la interfaz. La osteoproducción ocurre cuando el hueso prolifera sobre la superficie de una masa de partículas debido a un aumento en la actividad de los osteoblastos. El aumento en la proliferación y diferenciación de células osteoprogénitoras, estimuladas por una baja reabsorción de las partículas bioactivas de la Clase A , es el responsable de la osteoproducción [20].

De los materiales bioactivos actuales, solo unos pocos vidrios bioactivos tienen actividad osteoprodutiva [16].

1.2 Vidrios bioactivos

Un vidrio bioactivo es un sólido amorfo basado en silicato que no es adhesivo intrínsecamente y que es capaz de formar un enlace cohesivo con el tejido duro y blando cuando es implantado, adicionalmente desarrolla una capa de hidroxicarbonato de apatita cuando se expone a un ambiente apropiado *in vitro*, tal como un fluido fisiológico simulado o buffer tris-hidroximetilaminometano. (Figura 2).

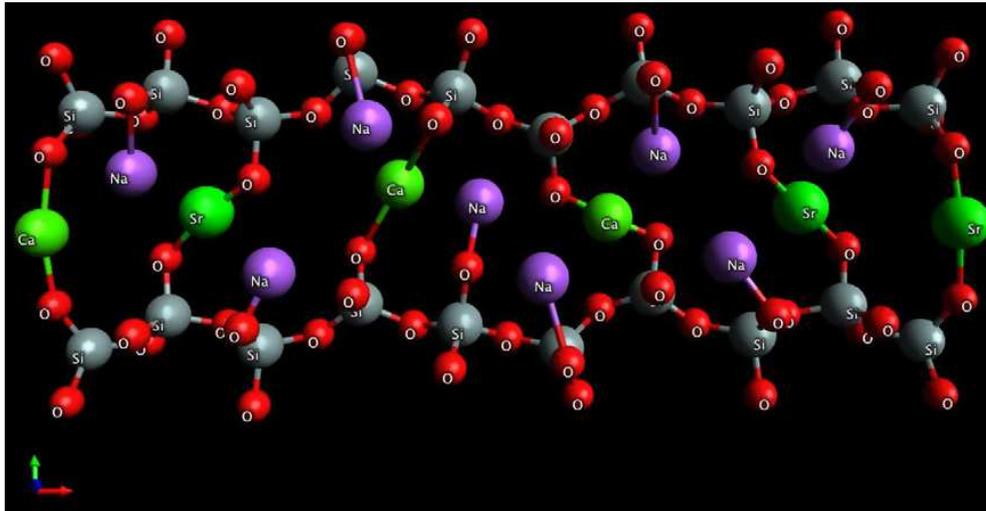


Figura 2. Estructura de vidrio bioactivo [21]

Los vidrios bioactivos tienen varias aplicaciones en la reparación y reconstrucción de tejido enfermo y dañado, especialmente tejido duro (hueso). Un aspecto que hace diferente los vidrios bioactivos de los otros cerámicos bioactivos y vitrocerámicas es la posibilidad de controlar un rango de propiedades químicas y la velocidad de enlace al tejido. La mayoría de las composiciones de vidrios más reactivos desarrollaron un enlace interfacial estable con el tejido blando. Es posible diseñar vidrios con propiedades específicas para una aplicación clínica particular [22].

La primera composición y a su vez la mejor estudiada es el vidrio bioactivo 45S5, desarrollado por Hench en 1971, el cual es el más usado en aplicaciones clínicas y uno de los más prometedores, es producido generalmente por fusión, su composición química es 45% SiO_2 , 24,5% Na_2O , 24,5% CaO y 6% P_2O_5 (porcentaje en peso) y su nombre se refiere al contenido de SiO_2 (45% en peso) y a la relación molar Ca/P (5) [23]. Sin embargo, en este trabajo se seleccionó el sistema $31\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-}(58\text{-X})\text{CaO-XMgO}$ (% mol) porque se ha encontrado que el esmalte, la dentina y el hueso contienen 0,44, 1,23 y 0,72 % peso de magnesio respectivamente. Además, el magnesio está asociado con la mineralización e influye indirectamente en el metabolismo mineral. Recientes investigaciones han mostrado que los materiales con hidroxiapatita sustituida con magnesio tienen una excelente biocompatibilidad y muestran una gran osteoconductividad en el tiempo y una mayor reabsorción del material [13]. Además los vidrios bioactivos libres de álcali con alta bioactividad, tienen una baja disolución y un buen comportamiento en la sinterización en comparación con el vidrio bioactivo 45S5 [14].

1.2.1 Estructura de los vidrios bioactivos

El vidrio se puede considerar como un sólido no cristalino, es decir, un sólido cuyos elementos constituyentes (átomos, iones o moléculas) no están dispuestos con un orden geométrico y una periodicidad de largo alcance en las tres direcciones del espacio, formando una red perfectamente definida. Al enfriar un líquido cabe esperar que, superado el punto de solidificación, las unidades que lo integran se ordenen con regularidad

geométrica y originen un cristal. En los vidrios este ordenamiento no se produce, y las unidades se disponen de una forma irregular resultando una estructura distorsionada. Así pues, se trata de las mismas unidades estructurales, que presentan cierto orden de corto alcance, pero sin llegar a la organización de largo alcance característica de los cristales. Este estado vítreo se consigue enfriando el líquido con suficiente rapidez para que no aparezcan cristales, por lo que se denomina igualmente líquido subenfriado. Al pasar de un líquido a un sólido cristalino se produce una discontinuidad de volumen originada por la contracción. En el caso de un vidrio, el volumen disminuye paulatinamente sin cambios bruscos, mientras la viscosidad aumenta de forma progresiva hasta alcanzar valores tan elevados como los de un cuerpo rígido, particularidad que impide la agrupación ordenada de sus elementos constituyentes en una red cristalina. Por ello se suele hablar de los vidrios como líquidos de viscosidad muy alta [24].

Materias primas

Las materias primas para la fabricación de vidrios se clasifican en cuatro grupos atendiendo a sus propiedades en el proceso de fusión y a su función estructural (Tabla 1).

Tabla 1. Clasificación de los constituyentes de los vidrios convencionales [2]

Propiedades	Función Estructural	Ejemplos
Vitrificantes	Formadores de vidrio o de red	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅
Fundentes	Modificadores de red. Favorecen la formación del vidrio, disminuyendo la temperatura de fusión y facilitando su elaboración.	Na ₂ O, K ₂ O, Li ₂ O
Estabilizantes	Modificadores de red	CaO, MgO, BaO
	Actúan en un papel intermedio entre los formadores y los modificadores	Al ₂ O ₃ , PbO, ZnO
Componentes Secundarios	Afinantes, colorantes	As ₃ O ₃ , NaF, CaF ₂ .

Formadores de Red

Los vidrios son materiales de carácter amorfo que contienen un elemento de estado de oxidación elevado, capaz de formar una red tridimensional infinita, que recibe el nombre de formador de red, siendo el silicio el más común. La estructura de los vidrios de silicato está formada por tetraedros [SiO₄] unidos por los vértices. Mientras que la sílice cristalina muestra una disposición uniforme de estos tetraedros (tal y como podría esperarse para cualquier material cristalino) Figura 3 (a); éste no es el caso en la sílice amorfa como se muestra en la Figura 3 (b).

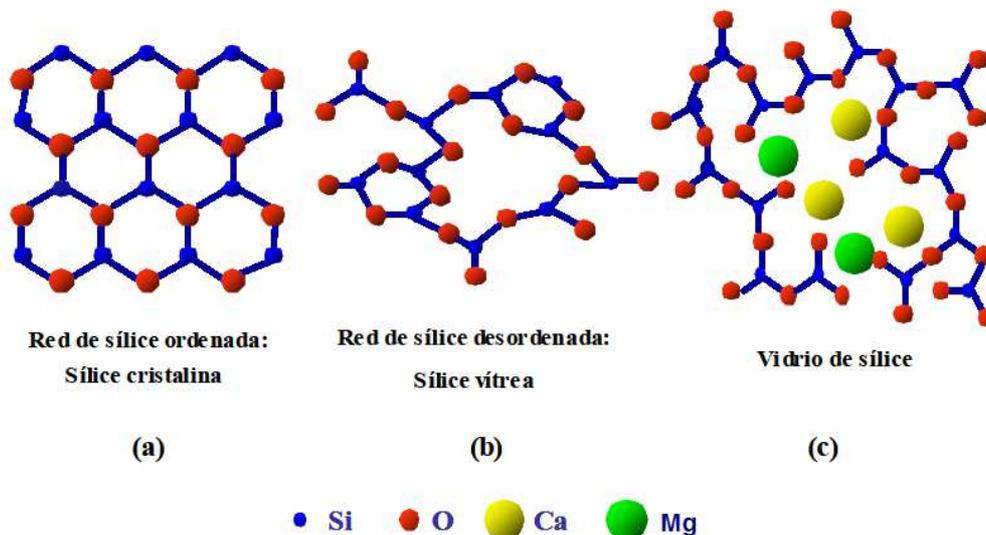


Figura 3. Representación bidimensional de (a) red cristalina de SiO_2 , (b) red de SiO_2 vítrea y (c) red de sílice con modificadores de red. En los tres casos el cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro $[\text{SiO}_4]$ se encuentra situado en un plano superior o inferior [24].

Una característica común tanto a las estructuras cristalinas como a las amorfas es que cada oxígeno une dos tetraedros, aunque formando una disposición más abierta en la sílice amorfa. Tal estructura abierta facilita la inclusión de cationes conocidos como modificadores de red, y esta característica permite obtener un amplio margen de composiciones de vidrios (Figura 3(c)).

La presencia de cationes como Na^+ , K^+ y Ca^{2+} causa una discontinuidad en la red del vidrio a través de la ruptura de algunos enlaces siloxano (Si-O-Si). Como consecuencia de ello, se forman oxígenos no enlazantes. El propósito de los formadores de redes es construir una red tridimensional donde, en el caso de los vidrios de silicato, están presentes los enlaces Si-O-Si , mientras que el objetivo de los modificadores de red es romper una proporción de estos enlaces originando los denominados oxígenos no enlazantes, permitiendo que el fundido solidifique con un mayor grado de desorden.

Esta estructura no cristalina, donde el desorden se incrementa como consecuencia de la presencia de modificadores de red, da lugar a la alta reactividad de estos vidrios en medios acuosos. Dicha reactividad es la causa de sus aplicaciones en la reparación periodontal y el relleno óseo, ya que los productos obtenidos por la reacción de estos vidrios con los fluidos fisiológicos dan lugar a la formación en su superficie de hidroxiapatita carbonatada similar al componente inorgánico de los huesos de especies vertebradas; es decir, son bioactivos [24].

Estabilizantes

Funcionalmente los estabilizantes actúan compensando el efecto negativo de los fundentes, reparando, en parte, los daños reticulares causados por éstos. Estructuralmente pueden actuar como modificadores de red o como óxidos intermedios entre los formadores y los

modificadores de red. Entre los primeros, los más comunes son los óxidos de elementos alcalinotérreos y, entre los segundos, los óxidos de plomo, zinc y aluminio. La carga +2 de los cationes alcalinotérreos determina su unión a dos oxígenos no puente, como los formados por los fundentes, restableciendo así la cohesión de la red[25].

El sistema $31\text{SiO}_2-11\text{P}_2\text{O}_5-(58-X)\text{CaO}-X\text{MgO}$ posee 2 formadores de red que son el SiO_2 y el P_2O_5 y dos modificadores de red que son el CaO y el MgO (ver Tabla 2). En su composición química no tiene ningún fundente, razón por la cual su temperatura de fusión es de aproximadamente 1500°C .

Las características de estos vidrios que los hacen candidatos a ser utilizados como biomateriales son su bioactividad, biocompatibilidad y su capacidad de reabsorción parcial degradándose en productos también biocompatibles [24].

Tabla 2. Funciones de los óxidos presentes en el sistema $31\text{SiO}_2-11\text{P}_2\text{O}_5-(58-X)\text{CaO}-X\text{MgO}$. [2].

Óxido	Ventajas	Desventajas	Función
SiO_2	Al incrementar el contenido en sílice aumentan: la resistencia mecánica, la estabilidad química, la resistividad eléctrica, la resistencia al choque térmico y la transparencia a la radiación ultravioleta.	Pero el vidrio requiere temperaturas de fusión y de trabajo más altas como consecuencia de la elevación del punto de reblandecimiento y de la viscosidad	Formador de red
P_2O_5	Su aptitud para formar vidrio es magnífica.	El gran inconveniente de los vidrios de fosfato es su alta solubilidad.	Formador de red
CaO	Su presencia aumenta la estabilidad química y mecánica del vidrio. Facilita la fusión, mejora el afinado y da fluidez al vidrio a altas temperaturas	En exceso puede facilitar la desvitrificación. A bajas temperaturas lo hace más plástico y más difícil de trabajar por endurecer demasiado rápido.	Estabilizante – Modificador de red
MgO	Una pequeña concentración de MgO disminuye la tendencia a la desvitrificación. En proporciones del 3 al 4 % en peso eleva la viscosidad del vidrio y alarga el intervalo térmico de moldeabilidad. Hace que el coeficiente de dilatación lineal sea menor. También mejora las propiedades mecánicas y los	En proporciones superiores al 5% en peso puede desvitrificar el vidrio	Estabilizante - modificador de red

	vidrios son de menor densidad, ya que su adición se hace a expensas de la reducción del contenido de calcio A su vez permite rebajar la riqueza en SiO ₂ y en fundentes alcalinos.		
--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--	--

1.2.1.1 Reacción de los componentes y formación de vidrio

La formación del vidrio comprende una serie de transformaciones físicas y reacciones químicas a alta temperatura, en virtud de las cuales la mezcla vitrificable se convierte en una masa vítrea. Durante este proceso los componentes de la mezcla experimentan múltiples modificaciones, tanto físicas como químicas. Entre los fenómenos físicos se pueden citar los siguientes:

- La fusión de cada constituyente y la de los productos de reacción.
- La modificación de su estado cristalino (Transformaciones cristalinas).
- Desprendimiento de gases.
- Una volatilización parcial.

Entre los fenómenos químicos se tienen:

- Evaporación de agua de humedad.
- Una deshidratación de ciertos constituyentes (Sales hidratadas).
- Una disociación de carbonatos, sulfatos y de nitratos (vidrios de color)
- Una asociación de los óxidos liberados (Reacciones entre las distintas especies químicas).

La simultaneidad con que se producen algunas de estas transformaciones fisicoquímicas, por una parte, y el elevado número de componentes que intervienen en los sistemas de la mayoría de los vidrios, por otra, hacen muy complejo el estudio de los equilibrios de todas estas reacciones, por lo que, para poder abordarlo, es preciso referirse a sistemas parciales más sencillos.

Aunque las reacciones químicas entre los componentes de la mezcla vitrificable empiezan a producirse a bajas temperaturas, mientras éstos se hallan todavía en estado sólido, transcurren con gran lentitud hasta que se alcanza la temperatura de formación de los primeros eutécticos y tiene lugar la aparición de fase líquida. La reacción se inicia siempre en la superficie de los granos, en los puntos de mayor actividad, donde existen cargas libres y valencias sin saturar, y es tanto más eficaz cuanto mayor sea la superficie específica de los granos y más íntimo su contacto[26].

1.2.1.2 El efecto de los diferentes óxidos en las propiedades de los vidrios

Los vidrios pueden tener un amplio rango de composiciones en los sistemas sílice – alkali. El rango de composiciones de vidrios puede tener hasta un 50% molar de óxidos alcalinos.

Con adiciones de óxidos alcalinos, se puede obtener vidrios de composición similar a la eutéctica lo cual usualmente reduce la temperatura de liquidus, por lo tanto, incrementa la estabilidad de los vidrios. Sin embargo aún en sistemas ternarios perfectamente claros ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$), los iones alcalinos pueden no ser distribuidos uniformemente a través de la estructura. A pesar de que algunos vidrios pueden parecer aparentemente homogéneos, los iones alcalinos tienden a formar clústers. Una separación en una fase rica en álcali y rica en SiO_2 facilitaría la lixiviación de la fase rica en álcali en agua o aire. Por un lado, este tipo de solubilidad es un requisito para las reacciones bioactivas, pero por otro lado pueden reducir la confiabilidad del material a largo plazo.

En el vidrio bioactivo original, se adicionó el 6% en peso de P_2O_5 a la fórmula básica del vidrio para hacerla equivalente a la hidroxiapatita con respecto al calcio y al fósforo. Sin embargo, estudios con vidrios libres de fosfatos muestran, que para la formación de la hidroxiapatita en medios biológicos más importante que el contenido de P_2O_5 es la disponibilidad de oxígenos no enlazados y una estructura de sílice flexible. Análisis estructurales con Resonancia Magnética Nuclear-NMR con Rotación del ángulo Mágico MAS muestra que el fosfato en los vidrios bioactivos está en la forma PO_4^{3-} y asociado con la remoción de iones de sodio y calcio de una red modificando su función y resultando en una reducción en el número de oxígenos no enlazados [27].

El pentóxido de fósforo afecta la cristalización de los vidrios de silicato de 2 maneras. Básicamente es un formador de red, pero el doble enlace con el oxígeno se asume a favor de la formación de la fase fosfato incrementando la tendencia hacia la cristalización [28].

La relación calcio/fosfato tiene una influencia significativa en el comportamiento de la nucleación y cristalización durante el tratamiento térmico. Debido a la presencia de P_2O_5 , el vidrio 45S5 se desvía de la composición estequiometría ideal y por lo tanto puede que nunca sea totalmente cristalizado. Aún en condiciones óptimas de cristalización, el máximo grado de cristalinidad es de 77,4%. Por lo que algún vidrio residual y oxígenos no enlazados están siempre presentes en cerámicas derivadas de vidrios de esta composición.

El valor para la velocidad máxima de crecimiento de cristales puede cambiar marcadamente con el menor cambio en la composición del vidrio. En general los óxidos alcalinos y óxidos de tierras raras tienen una tendencia a incrementar la velocidad de crecimiento de cristal en alguna medida.

Los problemas con la cristalización en la producción de láminas de vidrio han necesitado reemplazar un poco de CaO con MgO . El MgO refuerza la estructura de vidrios de sílice complejos, revelando el carácter formal de la red, lo cual se ajusta solo a cationes grandes o monovalentes. El MgO reduce la temperatura de liquidus ligeramente, reduce la velocidad máxima de crecimiento del cristal e incrementa la elasticidad [27].

Los primeros materiales que incorporaron MgO fueron los vidrios Ceravital y el material vitro cerámico resultante. La base de estos vidrios contiene 40 – 50 SiO_2 , 10 – 15 P_2O_5 , 5 – 10 Na_2O , 0,5 – 0,3 K_2O y 2,5 – 5 MgO (% peso). A partir de los materiales Ceravital fueron preparados vidrios y vitrocerámicos KG Cera (2,9 % en peso de MgO) y Mina (5 % en peso de MgO) este tipo de materiales poseen una fuerte unión con el tejido vivo (adherencia de 4

MPa). La familia de vitrocerámicos Bioverit (6 – 28 % molar MgO) tienen apatita, mica y cristales de corderita en su estructura.

Kokubo, de acuerdo a los principios de cristalización superficial controlada de vidrios en polvo, desarrolló una vitrocerámica con la presencia de las fases apatita-wollastonita con la siguiente composición química 34%SiO₂-4,6%MgO-44,7%CaO-16%P₂O₅ (porcentaje en peso). El vidrio en polvo fue totalmente densificado a una temperatura de 830°C y las fases oxifluorapatita y wollastonita precipitaron con un tratamiento térmico entre 870 y 900°C.

La vitrocerámica obtenida estaba libre de poros pero presentaba agrietamiento. Los cristales fueron distribuidos homogéneamente en la matriz vítrea y tenían un tamaño aproximado entre 50-100 nm. Fue posible cristalizar aproximadamente un 38% de apatita y un 24% de wollastonita según la difracción de Rayos X. La matriz vítrea residual fue de aproximadamente 28% (porcentaje en peso). Una vitrocerámica con este tipo de estructura presenta una resistencia a la flexión de 215MPa, una resistencia a la compresión de 1080 MPa y una tenacidad a la fractura de 2 MPa(m)^{0.5}. Claramente las vitrocerámicas tienen mejores propiedades mecánicas que el vidrio puro. Siendo, por lo tanto, más adecuadas para implantes sometidos a carga. Numerosos ensayos clínicos han mostrado intercrecimiento entre la vitrocerámica y el hueso humano. Estas vitrocerámicas (GC) han sido usadas como prótesis vertebrales y para restauración de la cresta iliaca [29]. Igualmente el vidrio A.GC es rico en apatita (A) y el A-W-CP.GC en apatita (A), wollastonita (W) y fosfato de tricalcio (CP). En contacto con fluido fisiológico simulado (SBF) estos materiales desarrollaron una capa de Hidroxicarbonato de apatita (HCA) con características y composiciones químicas similares a los desarrollados por la superficie de vidrio bioactivos. También el vidrio A-W.G forma capas ricas en sílice y fosfato de calcio en la interfaz con el tejido óseo dos días después de su implantación[30].

En 1987, se encontró que la habilidad de los vitrocerámicos para formar la capa de apatita decrece con el incremento de contenido de MgO, el Mg afecta negativamente a todas las fases del metabolismo esquelético, provocando el cese del crecimiento óseo, así como una disminución osteoblástica, osteoclástica y osteopenia[12]. Así que vitrocerámicos con más de 8 % en peso de MgO no forman tal capa. Cuando se adiciona MgO a un vidrio de CaO - SiO₂ y se sumerge en un SBF se presenta el mismo efecto, esto se interpretó en términos del efecto supresor de MgO sobre la disolución de calcio y por ende, la inhibición de la capa de sílice. El efecto del MgO en vidrios bioactivos ha causado controversia. En 1994 se encontró que el rol del Mg²⁺ en la formación de la capa rica en Ca-P es insignificante, este estudio se realizó con un vidrio de una composición 54,5 SiO₂-12,0 Na₂O- 4,0 K₂O-15,0 CaO-8,5 MgO- 6,0 P₂O₅ (porcentaje en peso) [19].

Oliveira y sus colaboradores (2002) trabajaron con la composición 31SiO₂-11P₂O₅-(58-x)CaO-xMgO (X=0-32, porcentaje en mol). Desarrollaron un vidrio con alto contenido de óxido de Magnesio (17,25% en peso) que mostró una capa rica en Ca-P después de la inmersión en una solución de SBF [30].

El Mg es uno de los principales sustitutos del calcio en la apatita biológica. El hueso contiene 0,72% en peso de Mg, por lo tanto, se espera que la hidroxiapatita con Mg tenga excelente biocompatibilidad y propiedades biológicas. El Mg se asocia estrechamente con

la mineralización del hueso calcificado e influye indirectamente en el metabolismo de minerales. Se sugiere que el Mg estimula directamente la proliferación de osteoblastos con un efecto comparable al de la insulina (un conocido factor de crecimiento para los osteoblastos) [12]. Además de eso activa la fagocitosis y regula el transporte de calcio activo[31].

A pesar de la gran flexibilidad en la composición y el excelente comportamiento biológico de los vidrios bioactivos, su utilización es limitada debido a que estos poseen unas bajas propiedades mecánicas, lo que restringe su uso a aplicaciones en las que no estén expuestos a grandes cargas o son utilizados como recubrimiento de aleaciones metálicas las cuales deben soportar el esfuerzo mecánico[32]. El Titanio, las aleaciones de Cobalto y el acero AISI 316L son ampliamente empleados para fabricar prótesis para remplazo total de cadera y otras partes del cuerpo debido a sus elevadas propiedades mecánicas. Sin embargo, los implantes fabricados con estas aleaciones no se unen espontáneamente al hueso, es por esto que para mejorar la capacidad de unión al hueso, los implantes metálicos se recubren con materiales cerámicos bioactivos tales como el vidrio bioactivo [33].

Las prótesis metálicas recubiertas con vidrios bioactivos podrían ser una ruta para combinar buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y bioactividad en una sola pieza. Estos recubrimientos podrían servir para dos propósitos: mejorar la óseo integración de los implantes, proteger al metal contra la corrosión de los fluidos del cuerpo y al tejido de los productos de corrosión producidos a partir de las aleaciones metálicas [34].

1.2.2 Obtención de los recubrimientos de vidrio bioactivo

Las técnicas más utilizadas para depositar los vidrios bioactivos son: la técnica de sol-gel, recubrimiento por inmersión, proyección térmica por plasma y proyección térmica por combustión de alta velocidad (HVOF)

M.H. Fathi y sus colaboradores (2009) utilizaron la técnica de sol-gel tanto para preparar los nanopulvos de vidrio (57,44% CaO- 35,42% SiO₂ – 7,14% P₂O₅ Porcentaje molar) como para depositarlos sobre acero AISI 316L. Se obtuvo un recubrimiento homogéneo con una buena bioactividad. Se encontró que estos recubrimientos mejoran la resistencia a la corrosión del sustrato [34].

S. Lopez-Esteban (2003) fabricó recubrimientos de vidrio bioactivo (SiO₂-Na₂O-K₂O-CaO-MgO-P₂O₅) por la técnica de inmersión, obteniendo un recubrimiento de aproximadamente 100 μm de espesor con una muy buena adherencia al sustrato debido a la formación de una capa interfacial con un espesor entre 100-200 nm. La sustitución parcial de CaO por MgO y Na₂O por K₂O son requeridas para que el coeficiente de expansión térmica de la capa coincida con el coeficiente de expansión térmica de la aleación [9].

D. R. Bloyer y sus colaboradores (1999) elaboraron un recubrimiento de vidrio bioactivo (56,5%SiO₂-11%Na₂O-3%K₂O-15%CaO-8,3%MgO-6%P₂O₅ Porcentaje en peso). La capa en verde fue aplicada mediante sedimentación de la suspensión y posteriormente sinterizada en un horno de odontología. Para obtener una adhesión óptima, el tiempo de sinterización debe ser estrictamente controlado para conseguir una delgada capa de siliciuro

y evitar la formación de burbujas en la interfaz. Ensayos preliminares indicaron que la resistencia a la fractura interfacial es buena [35].

En la actualidad los recubrimientos de los implantes comerciales generalmente se obtienen mediante proyección térmica por plasma atmosférico (APS) o al vacío (VPS) debido a su rapidez de aplicación[5].

1.2.3 Proyección térmica

El origen de la proyección térmica data del año 1910, cuando Schoop proyectó por primera vez sobre una superficie un polvo previamente fundido por una llama. El procedimiento consistía en fundir un metal en una llama de combustión y proyectarlo atomizado, mediante un gas comprimido, sobre la superficie a recubrir en la que se solidificaba formando una capa [36].

La proyección térmica es un término genérico para un grupo de técnicas utilizadas para aplicar recubrimientos metálicos y no metálicos [37]. Estas técnicas pueden clasificarse según varios criterios aunque el más utilizado es por el modo de aporte térmico (Figura 4). Así, según este criterio, hay técnicas que adquieren la energía térmica a partir de la reacción química entre un gas combustible con un gas comburente como pueden ser la proyección por llama, la proyección de alta velocidad y la proyección por detonación; y existen técnicas que extraen la energía de una fuente de corriente eléctrica como son la proyección por plasma en todas sus variantes y la proyección por arco eléctrico. Estas técnicas permiten recubrir todo tipo de geometrías y grandes superficies, siendo además un proceso rápido y económico [5].

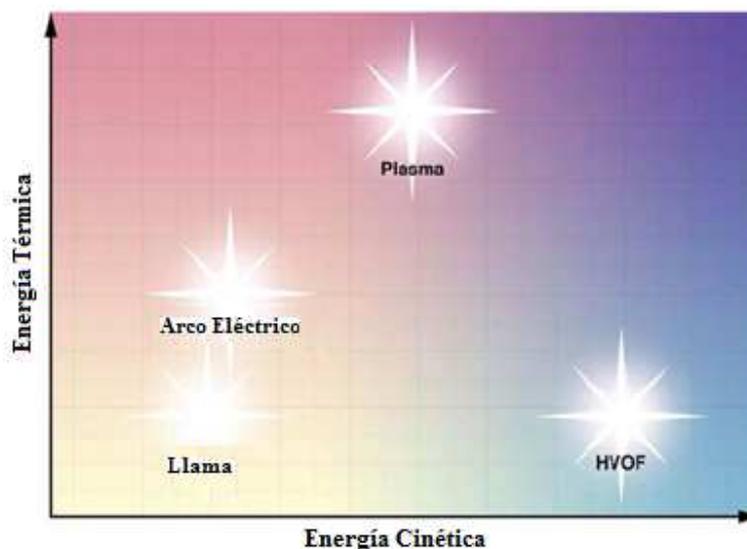


Figura 4. Procesos de proyección térmica [38].

La proyección térmica combina la energía térmica con la energía cinética, el calor de una llama, de un arco eléctrico o de un jet de plasma, con la aceleración de partículas, para formar una dispersión de gotas que impactan sobre la superficie del sustrato[39]. La alta

temperatura de las partículas y las velocidades alcanzadas resultan en una deformación significativa de las gotas cuando impactan en la superficie produciendo delgadas capas o laminillas, frecuentemente llamadas “lamell”, que se apilan y adhieren a la superficie del sustrato. La cantidad de gotas, las cuales se solidifican debido a la transferencia de calor al sustrato aumentan rápidamente, partícula por partícula, como un flujo continuo de gotas que impactan la superficie para formar capas continuas que se solidifican rápidamente. Las laminillas individuales son generalmente delgadas (1-20 μm de espesor) y cada gota se enfría a una velocidad muy alta ($>10^6$ K/s para metales) para formar un recubrimiento policristalino, de grano fino y uniforme. La estructura de los recubrimientos usualmente contiene algún nivel de porosidad y agrietamiento, típicamente entre 0-10% (en área), algunas partículas no fundidas (o que se solidificaron antes de impactar la superficie), partículas parcialmente fundidas, laminillas totalmente fundidas o deformadas, fases metaestables y partículas oxidadas (Figura 5)[37].

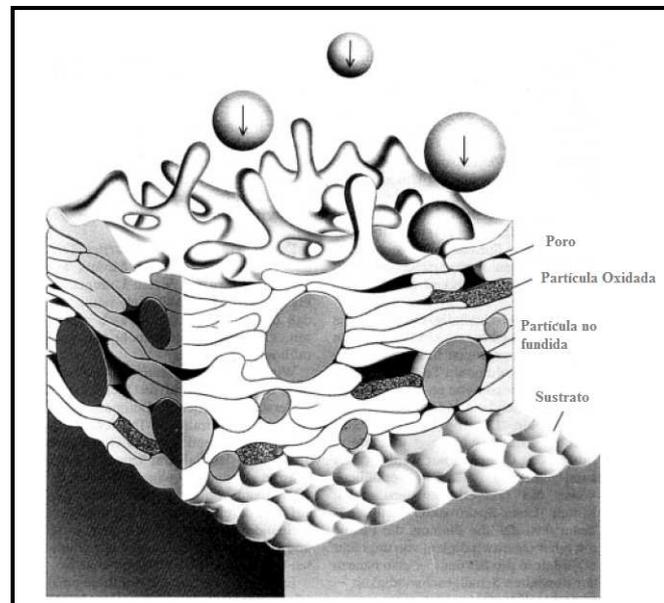


Figura 5. Esquema de las características estructurales de un recubrimiento fabricado por proyección térmica [40].

Los óxidos se pueden formar durante el tiempo entre pases sobre la superficie externa de la capa. Esta oxidación se puede minimizar realizando la proyección en una atmósfera inerte o en vacío[41].

El contenido de óxido en el recubrimiento varía con el proceso (llama, plasma, HVOF por ejemplo). El incremento progresivo en la velocidad de la partícula de estos procesos lleva a diferentes niveles de oxidación y diferentes grados de desintegración de óxidos en el impacto con la superficie. Los óxidos pueden incrementar la dureza y la resistencia al desgaste del recubrimiento y puede proveer lubricación. Por el contrario, una excesiva y continua red de óxidos puede llevar a una falla cohesiva del recubrimiento y contribuir a un excesivo desgaste por desprendimiento de partículas. Los óxidos pueden también reducir la resistencia a la corrosión. Los recubrimientos pueden tener diferentes niveles de porosidad dependiendo del proceso de proyección, la velocidad de las partículas, la distribución de tamaño y la distancia de proyección. La porosidad puede ser benéfica en aplicaciones

tribológicas por la retención de películas de aceite lubricante, así como en recubrimientos para implantes biomédicos a causa del aumento en la superficie expuesta a los fluidos biológicos o a los tejidos [37].

En la Tabla 3 se indica algunos datos correspondientes a distintos procedimientos de proyección, donde se podrán ver diferencias entre los mismos. Estas diferencias son aproximadas ya que los datos dependen en gran medida de los distintos equipos utilizados y de los parámetros de la proyección térmica.

Tabla 3. Características de los procesos de proyección térmica [36].

TÉCNICA	Temperatura proyección ° C	Velocidad partícula m / s	Porosidad de la capa %	Contenido de óxidos %
Llama polvo	< 3,100	30 - 70	7 - 15	7 - 10
Arco eléctrico	4,000	150 - 300	3 - 6	5 - 10
Plasma atmosférico	> 10,000	200 - 500	0,5 - 3	0,5 - 3
H.V.O.F./ Detonación	3,100	600 - 1000	0,5 - 2	0,5 - 3

Los recubrimientos depositados por proyección térmica exhiben unos esfuerzos internos muy altos, los cuales se atribuyen al impacto de las partículas con el sustrato, así como al proceso de solidificación y enfriamiento de las partículas utilizadas para su fabricación. Las partículas calientes se contraen cuando se enfrían, lo cual da lugar a los esfuerzos de tracción en el interior del recubrimiento, los cuales se compensan con los esfuerzos de tipo compresivo causados por el impacto de las partículas con el sustrato y con los producidos a causa de la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica del sustrato y del recubrimiento [41].

Previo al proceso de proyección térmica, los sustratos son tratados con un chorro abrasivo de corindón ($Al_2O_3-\alpha$), con el fin de aumentar su rugosidad superficial y con ello mejorar la adherencia del recubrimiento. Posteriormente, estos sustratos son limpiados en un baño ultrasónico con alcohol u otro desengrasante para eliminar los residuos del tratamiento superficial con partículas abrasivas.

La rugosidad de la superficie incrementa la energía libre superficial, la concentración de vacancias, la densidad de dislocaciones y la ocurrencia de defectos de apilamiento, debido a la deformación plástica en la zona cercana a la superficie. Además el área superficial incrementa y permite la unión mecánica de las partículas proyectadas que impactan la superficie [40].

Los procesos de proyección térmica tienen muchas ventajas, entre ellas están: a) La amplia variedad de materiales que pueden ser utilizados para producir los recubrimientos. Virtualmente cualquier material que se funda sin descomponerse puede ser usado para elaborar recubrimientos. b) La habilidad de la mayoría de procesos de proyección térmica para aplicar recubrimientos sobre sustratos sin adicionar grandes cantidades de calor y c) la habilidad para reparar y recuperar superficies dañadas o desgastadas [37].

1.2.4 Proyección térmica por plasma

La técnica de proyección por plasma tuvo su origen en Alemania, en los años veinte, sin embargo, no fue sino hasta finales de los años cincuenta, cuando el proceso comenzó a ser ampliamente usado y considerado [36].

En la Figura 6 aparece ilustrada una antorcha de plasma la cual consta de dos electrodos un ánodo circular, usualmente de cobre, y un cátodo de WThO₂ (Thoriated Tungsten) los cuales generan el plasma. Durante el proceso, los electrodos son refrigerados por medio de unos circuitos con agua en circulación en su interior, para evitar la fusión de dichos electrodos. La antorcha comienza a funcionar cuando un impulso de corriente crea un arco entre los dos electrodos. Este arco es mantenido por una corriente estacionaria de elevada intensidad y con un potencial de alrededor de 50 voltios [36, 42].

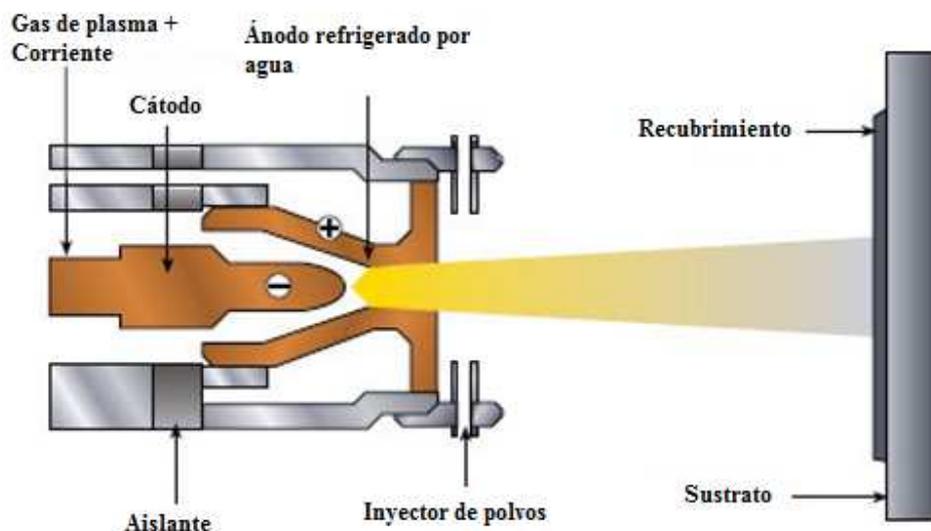


Figura 6. Esquema de una antorcha de proyección térmica por plasma atmosférico (APS) [38].

Un gas inerte fluye a través del espacio comprendido entre los dos electrodos, el cual y debido al arco eléctrico establecido disocia sus moléculas en sus átomos constituyentes ionizándolos. De este modo, el gas existente en el interior del arco se transforma en un conjunto de iones y electrones muy energéticos, es decir, un plasma. La corriente en su recorrido entre los dos electrodos alcanza la boquilla de la antorcha, formando allí una llama o jet de plasma. Tanto la temperatura como la velocidad de dicho plasma son muy elevadas. El material que va a originar el revestimiento es transportado por medio de un gas portador, e inyectado en el jet de plasma, pudiendo estar el inyector de polvo situado en el interior o en el exterior de la boquilla. El jet de plasma, acelera las partículas de polvo inyectadas, fundiéndose estas debido a la elevada temperatura del plasma. Estas gotas de material fundido salen dirigidas hacia la superficie del material a recubrir (sustrato); allí se solidifican y acumulan, originando un recubrimiento protector grueso y compacto. El criterio básico utilizado es que las partículas deben fundirse completamente, sin una excesiva evaporación, y permanecer fundidas hasta que colisionen con el sustrato. Si las

partículas no se funden suficientemente, puede resultar un recubrimiento de pobre calidad [36].

Como gases de trabajo generalmente se utiliza Ar, mezclas de Ar+H₂, Ar+He y Ar+N₂ algunas veces N₂ y mezclas de N₂+H₂, con una velocidad de flujo entre 40 y 50 SLPM. En algunos casos se pueden utilizar mezclas de tres gases tales como Ar+He+H₂ o Ar+He+N₂. Cada gas tiene su propio papel en la formación del jet de plasma. Un arco está caracterizado por una corriente eléctrica de unos cientos de amperios y un voltaje el cual depende de dos parámetros principales:

- La distancia entre el cátodo y el ánodo (una gran distancia incrementa el voltaje)
- La escogencia de un gas secundario (Gases diatómicos, tales como el Hidrógeno, incrementa el voltaje del arco).

La temperatura del jet en una antorcha de plasma es alrededor de 13727 °C y su velocidad a la salida de la boquilla puede alcanzar 800 m/s. Los gases de trabajo frecuentemente influyen en el grado de fusión de las partículas atomizadas (rociadas) [42].

El tamaño adecuado de partícula a proyectar depende del tipo de material y del tipo de antorcha. Un tamaño superior al adecuado originará que las partículas no se fundan, con lo cual podrían separarse del jet o rebotar en el sustrato sin adherirse a él. Si por el contrario poseen un tamaño inferior al adecuado se puede producir la evaporación de dichas partículas. Otro factor importante a tener en cuenta es la forma en que las partículas se introducen en el jet, ya que esto condiciona su fusión y posterior deposición sobre el sustrato. La presión del gas portador del polvo, debe estar convenientemente ajustada para que las partículas lleguen al jet llama, pero sin atravesarlo. La eficacia de la proyección varía en función de la distancia entre la antorcha y el sustrato. Cuando se realiza la proyección en contacto con aire, las partículas de polvo comenzarán a enfriarse y desacelerar al chocar contra las moléculas de aquel, una vez han abandonado el jet del plasma. Por lo tanto, un factor básico a considerar es la distancia entre la antorcha y la superficie a revestir, la cual suele oscilar entre los 5 y los 10 centímetros cuando la proyección se realiza en contacto con aire [36].

1.2.5 Proyección térmica por llama

La proyección térmica por llama oxiacetilénica es cronológicamente la primera técnica de proyección, fue desarrollada en 1917 por la Swiss engineer Schoop.

En la proyección térmica por llama, las partículas de polvo son fundidas por la acción de la entalpia resultado de la reacción exotérmica entre un combustible (puede ser acetileno, propano, metil-acetileno-propadieno o hidrógeno) y un comburente (oxígeno o aire), la fuente de calor es entonces una reacción química [41, 43] . La entrada del gas es axial y los polvos se pueden introducir axial o perpendicularmente a la antorcha. Las partículas fundidas son atomizadas y propulsadas a la superficie del sustrato en la corriente del gas combustible (Figura.7) [44].

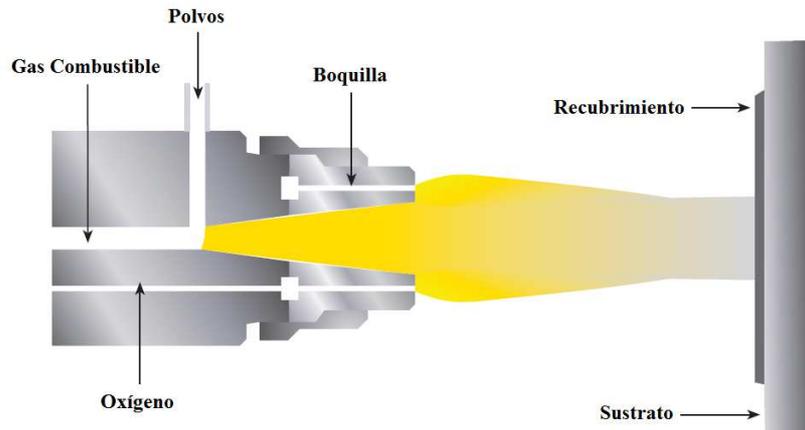


Figura 7. . Esquema de una antorcha de proyección térmica por llama [41]

La temperatura de llama depende de los gases de combustión y de la relación combustible/oxígeno, así como del flujo de gases. Existen diferentes parámetros que se utilizan para definir mezclas de combustión, siendo el más común el cociente entre la masa de combustible y de aire en la mezcla. La relación óptima entre ambos gases corresponde a la estequiometría, donde todo el combustible y el oxígeno están químicamente balanceados durante la combustión. El término relación equivalente (ϕ) se refiere a la relación molar combustible/aire normalizada a la mezcla estequiométrica, de forma que un valor de ϕ mayor que 1 representa un exceso de combustible en la mezcla [45].

Las temperaturas más altas se alcanzan para la mezcla acetileno/oxígeno, que ha sido la empleada para este trabajo (Figura 8). Generalmente se definen tres tipos de llama, dependiendo de la relación acetileno y oxígeno, y según su tendencia a oxidar los metales. La llama neutra se produce cuando no existe exceso de ninguno de los dos gases de combustión y se consigue, en el caso de la combustión acetileno/oxígeno, cuando la relación en moles es 1:1. Los otros dos tipos de llama son la carburante, que se alcanza cuando la proporción de combustible es mayor que la requerida para la llama neutra ($\phi > 1$), y la llama oxidante, que resulta de la combustión de una mezcla que contiene exceso de oxígeno respecto al requerido para la llama neutra ($\phi < 1$) [45].

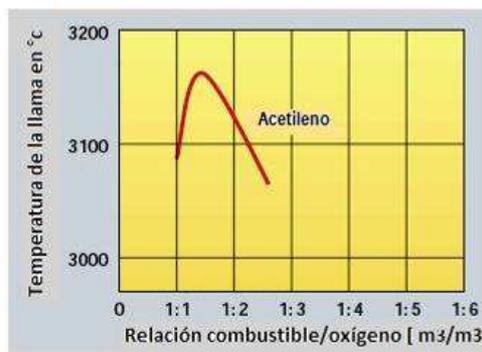
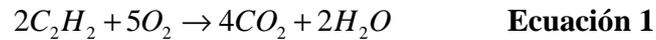
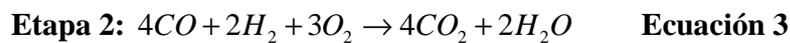
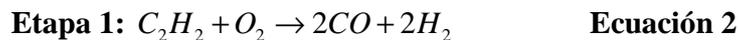


Figura 8. Temperatura de la llama obtenida con diferentes relaciones de Acetileno/Oxígeno [46].

La combustión entre el acetileno y el oxígeno genera, como productos de reacción, dióxido de carbono y vapor de agua. La estequiometría (en porcentaje molar) de la combustión completa sería: (ecuación 1)



De acuerdo con esta ecuación, la llama neutra $\phi=1$ correspondería a la relación / acetileno/oxígeno 5:2 y no a la 1:1 mencionada. Esto se explica porque, en realidad, la combustión tiene lugar en dos etapas; en la primera, el oxígeno es suministrado a la mezcla de gases y, en la segunda, es suministrado por el aire alrededor de la llama, según las reacciones siguientes (ecuación 2, 3 y 4):



Por tanto, la llama neutra corresponde a una relación 1:1 ya que se necesitaría un mol de oxígeno por cada mol de acetileno.

A pesar de las relativamente bajas temperaturas y velocidades de partícula que se consiguen con el proceso de proyección por llama oxiacetilénica, comparadas con el resto de las técnicas de proyección térmica, ésta es económica y adecuada para materiales de punto de fusión moderado (<2700 °C). Este proceso no permite conseguir recubrimientos con alta densidad, debido a las bajas velocidades alcanzadas por las partículas fundidas (~ 100 m.s⁻¹).

Las distribuciones de temperatura y de velocidad de las partículas en una llama oxiacetilénica con una relación de equivalencia de $\phi=1.1$ se muestran en la Figura 9. La temperatura de la llama en cada uno de los campos se ha determinado mediante medidas de la temperatura por técnicas espectroscópicas, usando la banda rotacional del radical OH presente en la llama. El campo de velocidades se midió mediante un sistema óptico. Como se observa en la Figura 9, las temperaturas más elevadas se encuentran en la zona de valores de $y \pm 3$ mm (Figura 9a). Por otro lado, a distancias, antorcha/sustrato, z , mayores de 20 mm el campo de temperaturas está por debajo de 2000 K. Las máximas velocidades de las partículas se alcanzan para distancias en z entre 15 y 55 mm [45].

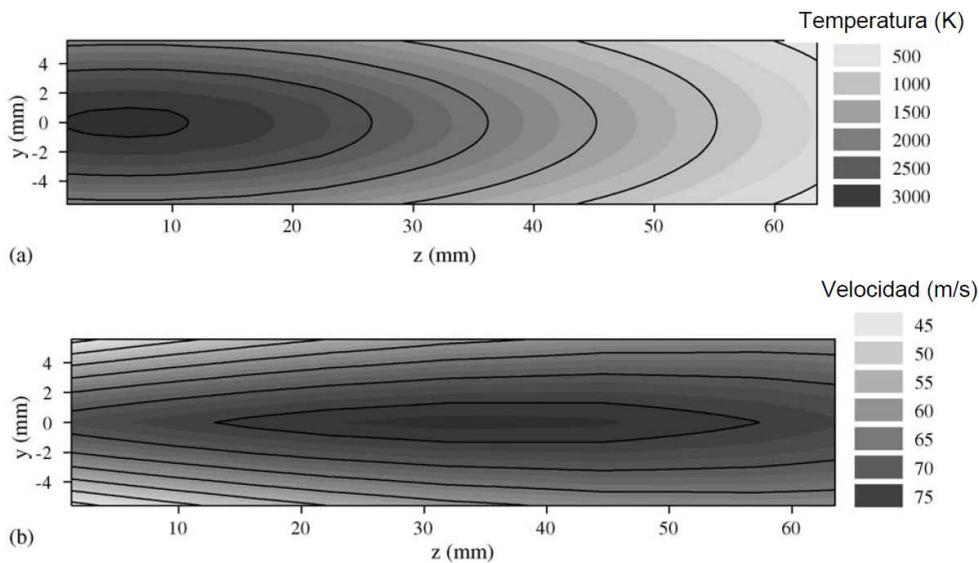


Figura 9. Distribución de (a) temperaturas y (b) velocidades para una llama acetileno/oxígeno con una relación equivalente $\phi=1.1$ [45].

La combustión no es instantánea, se realiza en dos tiempos lo que hace aparecer en la llama tres zonas distintas (Figura 10).

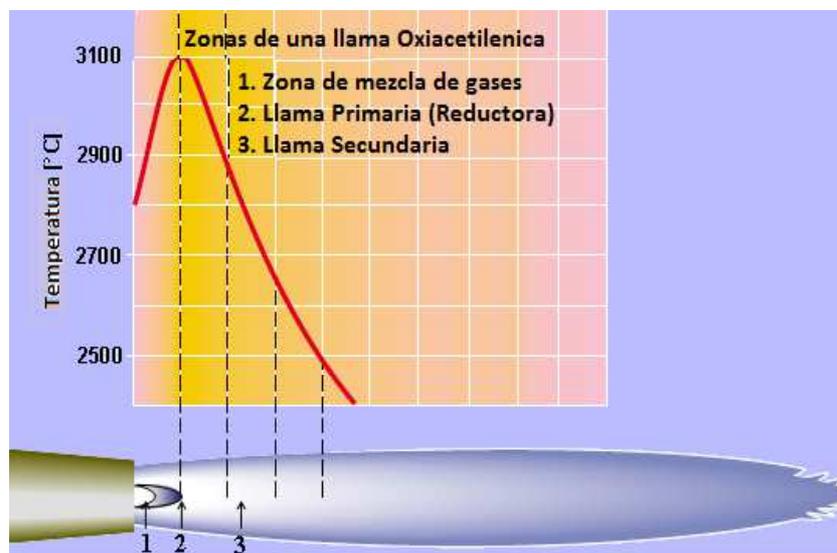


Figura 10. Distribución de la temperatura en cada zona de la llama [46].

- Zona 1: Se presenta bajo el aspecto de un dardo deslumbrante de forma generalmente cónica, correspondiente al inicio de la reacción de la mezcla acetileno/oxígeno creado al nivel del inyector de gases. La reacción incompleta que se produce forma una mezcla muy reductora de óxido de carbono CO y de Hidrógeno H₂.
- Zona 2: Corresponde a una corta zona azul. Está combustión llamada primaria lleva los productos de combustión a una temperatura más elevada.

- Zona 3: Producida por la reacción del hidrogeno (H_2) con el oxígeno del aire alrededor de la llama primaria, produciendo un llama secundaria o zona fría con la presencia de dióxido de carbono y vapor de agua según la reacción espontánea descrita por la ecuación 5. (Esta zona es menos luminosa que la zona de reacción primaria [46]).



Las temperaturas del sustrato permanecen relativamente bajas ya que la llama no alcanza al sustrato cuando la distancia de proyección (distancia entre la boquilla y el sustrato) está en el rango estándar de 100 a 200mm. El enfriamiento adicional permite controlar la temperatura del sustrato desde temperatura ambiente hasta 250°C [41].

En cuanto al estado del arte se encontró que en 1996 T.M Lee y sus colaboradores trabajaron con vidrio bioactivos de composición 46,1% mol SiO_2 , 24,4% mol Na_2O , 26,9% mol CaO , y 2,6 % mol P_2O_5 , los cuales depositaron sobre $Ti6Al4V$ mediante la técnica de proyección térmica por plasma utilizando una capa intermedia de titanio puro. Después de sumergir las muestras en fluido biológico simulado (SBF) por un período de 16 días, se observó sobre la superficie una capa de aproximadamente 10 micras, rica en calcio y fosforo pero pobre en silicio. La composición de la capa rica en Ca-P fue consistente con la estructura apatítica identificada por varios métodos [47].

En 1997 J. A. Helzen y sus colaboradores depositaron vidrio bioactivo de composición química SiO_2 52%, CaO 30,5%, Na_2O 9,8%, P_2O_5 6,2%, CaF_2 % 1,5 (porcentaje en peso) por la técnica de proyección térmica por plasma utilizando una antorcha Metco. El factor de mayor importancia fue la cristalinidad del recubrimiento, considerando como recubrimiento óptimo el más amorfo. Los parámetros de la proyección por plasma se optimizaron de acuerdo a un esquema factorial con el objetivo de obtener la más alta relación de amorficidad y se pudieron obtener recubrimientos vítreos con buena adherencia al sustrato [32].

En 1998 A. López-Sastre y sus colaboradores utilizaron la técnica de proyección térmica por plasma para depositar vidrio bioactivo de composición química Na_2O : 7–24%, K_2O : 2–8%, CaO : 9–20%, MgO : 0,1–2%, Al_2O_3 : 0,1–2%, SiO_2 : 46–63%, P_2O_5 : 4–8% (porcentaje en peso) e hidroxiapatita (HAP) sobre probetas cilíndricas de titanio con el fin de implantarlas en ovejas para comparar el grado de integración en la estructura ósea de dichas probetas. El nivel de porosidad de los implantes recubiertos con vidrio bioactivo fue de 22%, 4 veces más grande que la obtenida con los recubrimiento de hidroxiapatita (4,9%). El porcentaje de poros mayores que 50 μm fue más alto con el vidrio bioactivo (30%) que con la HAP (20%). La fuerza de corte promedio para los implantes recubiertos con HAP fue 4 veces mayor que para el vidrio bioactivo. La integración del vidrio bioactivo al hueso fue menor, lo cual puede ser atribuido a tres razones: formación de un tejido fibroso en la interfaz con una reacción macrofágica hacia un cuerpo extraño; menor formación de hueso nuevo, con un significativo retardo en la maduración y no hubo un arreglo laminar visible de las trabéculas hasta después de 3 meses, mientras con la HAP la trabécula se maduró alrededor de las cuatro semanas. El vidrio bioactivo mostró una ligera mineralización del

osteóide aún después de 4 meses comparado con la HAP. La menor integración del vidrio bioactivo se puede explicar por la excesiva cantidad de óxido de aluminio, se ha demostrado que sí al vidrio bioactivo se le adiciona 3% de este óxido pierde completamente la capacidad para unirse al hueso[48]. Ese mismo año E. Verné y sus colaboradores obtuvieron 3 diferentes compuestos y vidrios bioactivos mediante el proceso de sinterización por flujo viscoso. Los vidrios y los compuestos sinterizados fueron pulverizados y depositados mediante la técnica de proyección térmica por plasma al vacío (VPS) sobre Ti6Al4V. Los recubrimientos mostraron una buena adherencia al sustrato metálico comparable con la de los recubrimientos de hidroxiapatita obtenidos por la misma técnica además de una notable bioactividad. Sin embargo, la dureza intrínseca de los recubrimientos realizados con los compuestos fue más alta que la dureza de los recubrimientos obtenidos con el vidrio puro [49].

En 2004 Gultekin Goller depositó el vidrio bioactivo conocido como 45S5 (25,01-26,43 % peso Na₂O, 20,47-24,02% peso CaO, 45,42-46,97% SiO₂, 5,07-5,56% peso P₂O₅) sobre sustratos de titanio mediante la técnica de proyección térmica por plasma utilizando como capa intermedia un compuesto de 60% Al₂O₃-40% TiO₂. Se obtuvieron recubrimientos uniformes con un espesor entre 80 y 100 micras con una pequeña cantidad de porosidad. La aplicación de la capa intermedia sobre el sustrato de titanio incrementó 3 veces la fuerza de unión. El enlace adhesivo característico observado en la interfaz metal-vidrio bioactivo se convirtió en un enlace cohesivo por la aplicación de una capa intermedia [50].

En el 2009 G. Bolleli y sus colaboradores depositaron vidrio bioactivos de composición química 34% SiO₂, 44,7% CaO, 4,6% MgO, 16,05% P₂O₅ y % 0,5 CaF₂ (composición química en porcentaje en peso, similar a la de las vitrocerámica A/W propuesta por Kokubo) mediante la técnica proyección térmica por llama de suspensiones a alta velocidad (HVSFS). Con esta técnica se pueden obtener recubrimientos de buena calidad, con una porosidad limitada y una excelente cohesión interlamelar entre cada capa. Los recubrimientos mostraron una remarcada actividad en el fluido biológico simulado, con la formación de una capa rica en silicio y de cristales de hidroxiapatita [51]. En ese mismo año V. Canillo y sus colaboradores proyectaron los polvos del vitrocerámico A/W (apatita – wollastonita) mediante la técnica de proyección térmica por plasma atmosférico sobre sustratos de Ti6Al4V, para combinar la buena bioactividad del recubrimiento con las buenas propiedades mecánicas de la aleación de titanio. Después de fabricar los recubrimientos, estos fueron sometidos a un tratamiento térmico a 900°C para mejorar la microestructura e inducir la cristalización de las fases oxiapatita y wollastonita. Se hicieron ensayos de bioactividad a las muestras antes y después del tratamiento térmico encontrando que ambos materiales son bioactivos, sin embargo la bioactividad de estos recubrimientos depende principalmente de la cantidad de fase vítrea y de la cantidad de Al₂O₃. Pequeños cambios en la cantidad de Al₂O₃ resultan en cambios significativos en el comportamiento bioactivo de las muestras parcial o totalmente cristalinas cuando son sumergidas en SBF [52].

1.3 Bioactividad

Antes de cualquier ensayo *in vivo*, los biomateriales deben ser estudiados en condiciones *in vitro* con el fin de reducir el número de animales necesarios para realizar los ensayos *in vivo* y por consideraciones éticas y económicas. De los ensayos *in vitro* se puede obtener información del biomaterial, a partir de los cambios en peso y de la morfología de su superficie, así como de la solución de inmersión tales como los cambios en el pH y en la concentración de iones [16].

Los ensayos *in vitro* pueden ser de dos tipos: - Dinámicos: si el SBF (Fluido Biológico Simulado) está en movimiento y es repuesto durante todo el ensayo para evitar la variación de su concentración [53]. La velocidad de entrada del SBF debe ser igual a la velocidad de salida, manteniendo el volumen constante durante el análisis [54]. Y -Estático: cuando la muestra permanece en SBF sin movimiento [53].

El requerimiento esencial para que un material implantado se enlace a un tejido vivo es la formación de apatita como la del hueso en la superficie y que la formación de esta apatita pueda ser reproducible en presencia del fluido biológico simulado (SBF). Esto significa que la bioactividad *in vivo* de un material se puede predecir examinando la formación en la superficie de la apatita en presencia de SBF. Se puede decir entonces, que si un material es capaz de formar apatita en su superficie al ser sumergido en SBF, podrá crear enlaces directos con el hueso a través de esta capa de apatita que se forma en su superficie *in vivo*, siempre y cuando el material no contenga ninguna sustancia que induzca reacciones de toxicidad o de anticuerpos. Existen también resultados cuantitativos que muestran que el grado de formación de apatita de los materiales inmersos en SBF permite predecir el grado de formación que se tendrá *in vivo* [55, 56].

Una característica común de los vidrios bioactivos es la formación de una capa de hidroxiapatita (HA) e hidroxiapatita carbonatada (HCA) sobre la superficie en contacto con los fluidos corporales, la cual proporciona una unión en la interfaz con los tejidos circundantes [9, 35, 57, 58]. Se asume entonces que la bioactividad *in vivo* de los vidrios bioactivos está correlacionada con su habilidad para formar una capa reactiva *in vitro* [16].

Existen varios tipos de SBF en función de las distintas concentraciones de los iones presentes los cuales se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Concentración de iones de diferentes tipos de SBF y del plasma de la sangre humana (mM) [53, 59]

Iones (mM)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ⁻
Plasma	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27	1,0	0,5
SBF Original	142,0	5,0	1,5	2,5	148,8	4,2	1,0	0
c-SBF (Kokubo)	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5
r-SBF	142,0	5,0	1,5	2,5	103	27	1,0	0,5

n-SBF	142,0	5,0	1,5	2,5	103	4,2	1,0	0,5
--------------	-------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Se puede observar que el c-SBF desarrollado por Kokubo difiere en algunos iones del plasma de la sangre. Algunos investigadores han tratado de corregir esta diferencia preparando un SBF con composiciones alternativas (como el r-SBF), en las cuales las concentraciones de Cl^- y HCO_3^- se ajustaron a los niveles del plasma de la sangre humana, pero el carbonato de calcio mostró una fuerte tendencia a precipitarse. El n-SBF no difiere del c-SBF desarrollado por Kokubo en estabilidad y reproducibilidad [16].

El fluido biológico simulado (c-SBF), es la solución que más ampliamente se ha utilizado para realizar los ensayos *in vitro* de vidrios bioactivos debido a que provee condiciones similares a las encontradas *in vivo*. El SBF contiene los constituyentes inorgánicos esenciales presentes en la sangre humana. En los ensayos *in vitro*, el pH de la solución frecuentemente se mantiene entre 7,25 – 7,4 a 37°C usando tris (hidroximetil) aminometano y ácido clorhídrico. El SBF es una solución altamente saturada, por lo que la precipitación de los fosfatos de calcio puede tener lugar durante la preparación, almacenamiento y uso de la solución [16].

El comportamiento bioactivo de un vidrio o vidrio cerámico depende de la composición, pero también está determinada por la reactividad química de su superficie. Cuanto más alta es la solubilidad de varios de los óxidos del material en el medio de acogida, más fácil es la precipitación de la capa responsable de la bioactividad. La solubilidad de la estructura vítrea es conocida por ser alta, por lo tanto, es más fácil liberar cualquier catión de una estructura vítrea que de un arreglo cristalino. Así, la contribución de cierto elemento a la reactividad superficial de un material no puede ser evaluada sin conocer el arreglo estructural en el cual participa [60]. Algunas investigaciones reportan que la fase vítrea en los vidrios cerámicos controla la velocidad de formación de la hidroxiapatita (HCA) puesto que la fase cristalina tiene una velocidad de disolución muy baja. Así mismo, la rugosidad superficial juega un papel muy importante en las propiedades bioactivas de los vidrios y vidrios cerámicos [30].

Los vidrios bioactivos basados en SiO_2 , Na_2O , CaO y P_2O_5 tienen unas propiedades mecánicas muy cercanas a las del hueso cortical y provoca una rápida respuesta bioactiva cuando se coloca en un fluido biológico. Por su parte, la respuesta bioquímica consiste en la formación de una capa de hidroxiapatita biológica (HCA) en la superficie del implante como consecuencia del intercambio de iones entre el fluido y el vidrio. Consecuentemente las células del hueso se adhieren y proliferan sobre la capa de HCA, la cual es química, estructural [61] y biológicamente equivalente a la HCA producida por las células del hueso. Además el colágeno producido por las células del hueso se une a la capa de HCA, siendo esto importante para la regeneración del hueso.

La capa de hidroxiapatita carbonatada sobre la superficie de los vidrios bioactivos se forma a partir las siguientes reacciones descritas por Hench [54]:

- 1) Intercambio rápido de iones Na^+ y K^+ (Ca^{2+}) del vidrio con los iones H^+ o H_3O^+ de la solución (ecuación 6):



- 2) Migración del Si soluble en la solución, debido a la ruptura de los enlaces Si-O-Si y formación de grupos Si-OH y Si-(OH)₄ en la interfaz.
- 3) Condensación y repolimerización de los grupos Si, con la formación de una capa rica en SiO₂ en la forma de un gel sobre la superficie pobre en cationes alcalinos y alcalinotérreos (ecuación 7):



- 4) Migración de iones de Ca²⁺ y PO₄⁻³ a la superficie a través de la capa de gel vítrea (la capa rica en SiO₂).
- 5) Formación de una capa rica en CaO-P₂O₅ sobre la capa de gel vítrea.
- 6) Crecimiento del gel vítreo por intercambio de iones alcalinos.
- 7) Crecimiento de la capa amorfa rica en CaO-P₂O₅ por incorporación de los fosfatos de calcio solubles de la solución.
- 8) Cristalización de la capa amorfa de CaO-P₂O₅, por incorporación de los aniones OH, CO₃⁻² o F⁻ de la solución conduciendo a la formación de una capa mezcla de hidroxiapatita, apatita carbonatada y de fluorapatita.
- 9) Aglomeración y formación de un enlace químico entre los cristales de hidroxiapatita, las fibras de colágeno y otras proteínas producidas por los osteoblastos y los fibroblastos.

Las Figuras 11 y 12 resumen los pasos y la escala de tiempo que envuelve la formación de la capa de HCA en el implante de vidrio bioactivo (etapas 1-5), llevando al crecimiento de nuevo hueso (Etapas 6-11) [17].

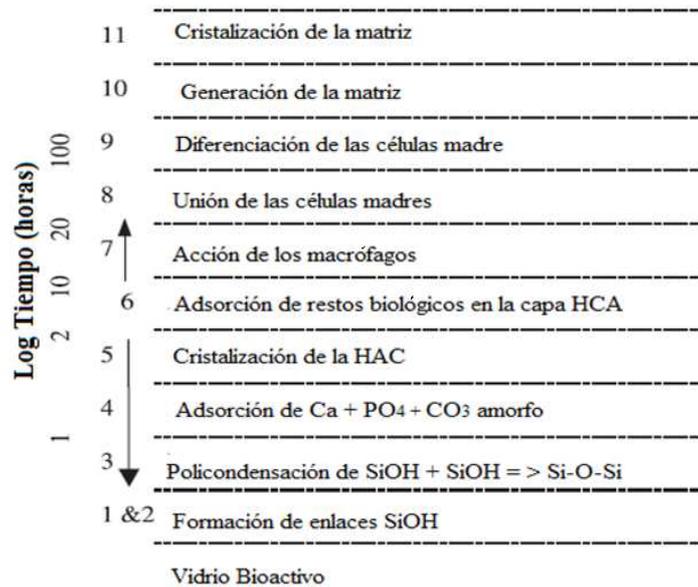


Figura 11. Secuencia de reacciones interfaciales envueltas en la formación del enlace entre el tejido y el vidrio bioactivo [17].

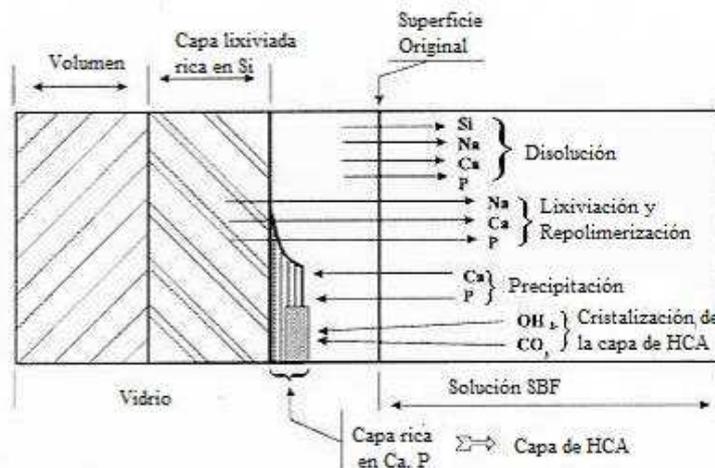


Figura 12. Esquema que ilustra las etapas de las reacciones del vidrio bioactivo y el tejido [17].

Durante estas etapas, el vidrio bioactivo se degrada por hidrólisis, los elementos del vidrio bioactivo interactúan con los mismos elementos naturalmente presentes en el hueso a través de un fenómeno de migración recíproca para estimular el crecimiento de una hidroxiapatita autóloga [54].

Las propiedades bioactivas de un material son determinadas por la velocidad de la formación de la capa de HCA en su superficie (Etapa 5). El tiempo requerido para la formación de esta capa depende de muchos factores además de la composición y estructura del vidrio, entre ellos están la geometría del vidrio, composición de la solución y relación entre el área de la superficie y el volumen de la solución [17].

El mecanismo para la nucleación y crecimiento de estas fases basadas en calcio sobre el vidrio bioactivo aún no es lo suficientemente claro, pero hay un gran número de hipótesis que se han propuesto en diversas publicaciones.

Li y sus colaboradores concluyeron que es necesaria la combinación de un gran número de grupos hidroxilo y de cargas negativas sobre la superficie del gel bioactivo para inducir la formación de la capa de apatita carbonatada (HCAp). Ellos demostraron que la carga negativa podría acumular cationes tales como Ca^+ sobre la superficie y podría llevar a la precipitación del fosfato de calcio. En otras publicaciones se ha mostrado que la alta área superficial provee una alta concentración de grupos silanol en la superficie (Si-OH) que sirven como sitios de nucleación para la cristalización de HCAp. Karlsson propuso que los grupos silanol sobre la capa de gel son lo suficientemente flexibles para corregir las distancias atómicas requeridas por la estructura cristalina de la HCAp [62].

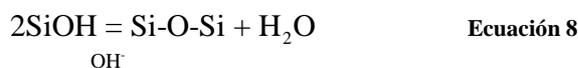
Por su parte, Kokubo propuso el siguiente mecanismo para explicar el comportamiento bioactivo de las vitrocerámicas A/W (4,6 MgO, 44,7 CaO, 34 SiO_2 16,2 P_2O_5 and 0,5 CaF_2 % peso):

- 1) Lixiviación de los iones Ca^+ y la disolución de los iones Si^{4+}
- 2) Incremento en la supersaturación en el fluido local con respecto a la apatita.
- 3) Nucleación de la apatita sobre sitios de la superficie del material generados por la disolución de los iones silicato. Él sugiere que la sílice disuelta juega un papel importante en la formación de la capa de hidroxiapatita carbonatada (HAC) [30].

Oliveira y sus colaboradores (1995) sugieren que la precipitación de la capa rica en Ca-P en la superficie es inducida por la presencia de SiO_2 , la cual se encuentra ya sea en el estado vítreo o en las fases cristalinas. La importancia de la sílice soluble ha sido reportada por diferentes autores, ya que los iones de silicato proveen sitios favorables para la nucleación de la apatita para la formación de la capa de gel rica en sílice. Además, el medio acelular debería ser una solución acuosa que contiene al menos iones de calcio y fósforo[60].

Oliveira y sus colaboradores (2002) [30] muestran que el reemplazo del CaO por el MgO en los vidrios del sistema $31\text{SiO}_2-(58-X)\text{CaO-XMgO-11P}_2\text{O}_5$ promueve la ruptura de los enlaces Si-O-Si e incrementa la cantidad de fase dispersa por medio de una reacción de desproporción produciéndose sílice y ortosilicatos $2\text{Q}^2 = \text{Q}^0 + \text{Q}^4$, donde Q representa el átomo de sílice y el exponente el número de oxígenos enlazados. Por lo tanto en los vidrios pertenecientes a este sistema, la matriz vítrea llega a ser más despolimerizada con el incremento del MgO. Se puede inferir que el ion Mg^{2+} neutraliza preferencialmente las cargas de los ortosilicatos. Los iones de Mg en un entorno de fósforo reemplazan directamente los iones de calcio, manteniendo el arreglo de los ortofosfatos. Los ortosilicatos hidrolizan más rápidamente que otras especies de silicato. La presencia de especies ortosilicato promoverá una más fácil lixiviación del vidrio por intercambio de iones H_3O^+ de la solución con los iones alcalinotérreos concentrados en las posiciones ortosilicato. El incremento del contenido de MgO en el vidrio incrementa la disolución del Mg, con el correspondiente aumento en el pH. Al mismo tiempo ocurre la pérdida de sílice soluble, lo cual se supone que mejora la repolimerización de la capa de sílica gel de acuerdo al mecanismo de formación de la sílica gel. Por encima del $\text{pH}=2$ el mecanismo

envuelve polimerización con condensación, catalizado por OH⁻ de acuerdo a la siguiente reacción (ecuación 8)



Se asume que la formación de la sílica gel envuelve la condensación entre grupos Si-OH formados en la superficie del material y Si-OH del silicato disuelto presente en el SBF[63].

De hecho Kokubo y sus colaboradores mostraron que cuando un vitrocerámico no bioactivo se sumerge en solución SBF conteniendo silicato este podría desarrollar una capa de apatita en la superficie. Hayakawa y sus colaboradores también reportaron que la condensación entre las unidades Si-OH formadas en la superficie del vidrio y las Si-OH disueltas pueden ser el mecanismo dominante. Así, las etapas 1 – 3 del mecanismo propuesto por Hench, se cree que mejoran como resultado del desproporcionamiento por el MgO en el vidrio, llevando a un incremento en la sílica gel amorfa con un arreglo abierto necesario para acomodar los iones Ca y P. Los autores observaron el agotamiento en la concentración de Ca y P en el fluido biológico simulado. Este cambio es asociado con la formación de la capa rica en Ca-P. La apatita formada contiene iones CO₃²⁻, especialmente a los 15 días de ensayo, la capa llegó a ser menos cristalina con el incremento del MgO en el vidrio, ya que la intensidad de las bandas C-O y P-O muestran una ligera tendencia al ensanchamiento. Este comportamiento es atribuido al incremento en la cantidad de iones de Mg en el SBF. Acerca del papel de los iones de Mg en la solución. Filgueiras y sus colaboradores reportaron que las etapas 1-3 no son significativamente afectadas por la composición del SBF, mientras que las etapas 4 y 5 son retardadas por la presencia de Mg en el SBF. Es bien conocido que las apatitas biológicas contienen trazas de elementos, el Mg²⁺ es el más abundante, sin embargo, este inhibe la formación de la apatita e incrementa su solubilidad. Karlsson propone que las especies Q⁰ pueden activar el enlace vidrio – hueso y se sabe que los cationes tienen una preferencia por enlazarse a sitios con una densidad de carga negativa muy alta. Kim y sus colaboradores reportaron que los vidrios con <50% molar de SiO₂ forman una capa rica en Ca-P y simultáneamente una capa de sílice mientras que los vidrios con >50% molar de SiO₂ forman una capa de Ca-P en la superficie de una capa rica en sílice debido a sus diferentes estructuras. Los autores reportan que la primera tiene una estructura de vidrio invertido y también contiene tetraedros de SiO₄ aislados. Por lo tanto, aunque la polimerización promedio de un vidrio puede ser calculada teóricamente a partir de su composición química, la distribución real de especies de Si puede variar de acuerdo a las reacciones de equilibrio de especiación. Estas reacciones son bien conocidas en los vidrios de silicato alcalino, que junto con vidrios de silicato alcalinotérreos están siendo investigado desde hace mucho tiempo para aplicaciones biomédicas. Aparte de la medición de la velocidad de disolución del Si, se encontró evidencia de un fácil desprendimiento de la capa mineralizada con el incremento del MgO en el vidrio, esto podría ser explicado por el desarrollo de una capa de sílica gel. Los vidrios con mayor contenido de MgO desarrollan una capa de sílica gel más gruesa y esto podría jugar un papel decisivo en el desprendimiento de la capa a través del gel de acuerdo con otros resultados [30].

Dietrich (2008) encontró que la introducción de Mg en el sistema SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅ aumenta la solubilidad de la red de sílice en particular la liberación de silicio en la solución

biológica simulada SBF. La cantidad de silicio liberada es dos veces más alta en el caso de los vidrios con Mg que en los vidrios que no contienen Mg. El incremento en la concentración de Mg aumenta el espesor de la capa amorfa de sílice. Este elemento naturalmente presente en las apatitas naturales, es conocido por sus efectos inhibidores en cuanto a la cristalización de las apatitas, favoreciendo la formación de fosfatos de calcio amorfo. La introducción de magnesio en la matriz del vidrio disminuye la cristalinidad de la hidroxiapatita en la superficie de los vidrios y a partir de un cierto contenido la capa de fosfato cálcico sigue siendo amorfa: En este estudio, la cantidad límite de Mg está situada en alrededor de 1% en peso en la matriz vítrea, para cantidades superiores o iguales a este límite, se encuentra una leve cristalinidad en la superficie de los vidrios. Este fenómeno se explica por una disminución en el tamaño de los cristalitas. La gran solubilidad de la matriz vítrea y la no cristalización de la hidroxiapatita en la superficie pueden ser correlacionadas con la presencia de Mg en la composición química [64].

Pereira y sus colaboradores mostraron que la velocidad de formación de la capa de apatita sobre un sustrato poroso depende de la textura y argumentaron que los poros pueden actuar como sitios de nucleación dentro de los cuales el grado de supersaturación por precipitación de la apatita es alcanzado más rápidamente, una alta porosidad puede facilitar el transporte de iones del vidrio a los cristales de apatita en crecimiento a través de la fase líquida [65, 66].

Existen varios tipos de fosfatos de calcio asociados a la formación de la hidroxiapatita, por lo que resulta interesante analizar la formación de estos compuestos para determinar cuál de ellos es más apropiado para el crecimiento de los huesos.

La Tabla 5 muestra los fosfatos de calcio existentes y compara su relación Ca/P con la del hueso humano.

Tabla 5. Relación Ca/P de los fosfatos de calcio existentes y del hueso [5, 59].

Material	Fórmula	Relación Ca/P
Fosfato monocálcico	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,5
Fosfato dicálcico	CaHPO_4	1
Fosfato dicálcico dihidratado	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
Fosfato octocálcico	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Fosfato tricálcico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Hidroxiapatita deficiente en calcio	$\text{Ca}_{5-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,5
Fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2
Hueso humano		1,57-1,62

Los fosfatos tricálcicos y octocálcicos son muy utilizados para recubrir implantes con el fin de volverlos bioactivos. Sin embargo, la hidroxiapatita es el principal compuesto mineral del hueso humano, del esmalte dental y la dentina y es la más utilizada también para recubrir implantes, para fabricar implantes donde la biocompatibilidad es óptima o para producir injertos (en forma de polvo) [59].

La característica principal de las apatitas biológicas que las diferencia del resto de los materiales, es su capacidad de evolución, de tal manera que su composición no queda establecida en el momento de su formación. Los primeros cristales de apatita que se forman en el esmalte, dentina y tejido óseo, tienen una estructura bastante similar, hecho que justifica la hipótesis de un precursor común. Estos cristales tienen una composición muy parecida a la del fosfato octocálcico cuya fórmula es $\text{Ca}_8 \text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [67].

Los cristales de apatita son ricos en iones fosfato y mantienen una cierta proporción de iones carbonato. En el tejido óseo los primeros depósitos minerales son muy inestables y evolucionan hacia la formación de una apatita cada vez más carbonatada y mejor cristalizada. No obstante, el proceso de maduración es constantemente interrumpido por la disolución completa del tejido y su neoformación. Este fenómeno se enlentece con la edad dado que aumenta la proporción carbonato/fosfato y el mineral tiende a madurar durante más tiempo. El hueso como tejido vivo remodelable y reservorio de iones, está constituido por microcristales lacunares fáciles de disolver. Las modificaciones de la composición del mineral óseo no afectan su estequiometría, por lo que se le puede representar por la fórmula $\text{Ca}_{8,3}(\text{PO}_4)_{4,3}(\text{HPO}_4, \text{CO}_3)_{1,7}(\text{OH}, \text{CO}_3)_{0,3}$ [67].

1.3.1 Estructura cristalina de los vidrios bioactivos y su relación con la disolución y formación de la capa de apatita

Las propiedades de los vidrios como la velocidad de disolución y la velocidad de formación de la capa de apatita son resultados directos de su estructura cristalina. Los vidrios de silicato son una colección de tetraedros de sílice enlazados covalentemente a otros tetraedros de sílice vía enlace $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ (ver Figura 13). El silicio es el átomo formador de red, mientras que el sodio y el calcio son los modificadores de red que interrumpen la red formando oxígenos no enlazados. En la Figura 13 se muestra una gráfica del modelo dinámico molecular del vidrio bioactivo 45S5 [68].

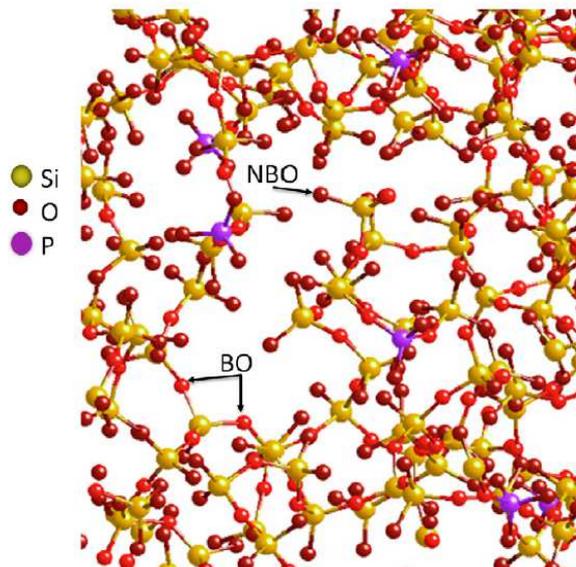


Figura 13 Sección de un modelo del vidrio bioactivo 45S5, con iones de Ca y Na removidos claramente. BO=oxígenos enlazados, NBO= oxígenos no enlazados[68].

El tetraedro de sílice y los enlaces asociados pueden ser descritos por la notación Q^n , donde n es el número de oxígenos enlazados. Un estudio de resonancia magnética nuclear en estado sólido de ^{29}Si (NMR) mostró que el vidrio bioactivo 45S5 consiste en un 65% de cadenas y anillos Q^2 y 31% de unidades Q^3 proporcionando algunos entrecruzamientos. De acuerdo al NMR, el fósforo está presente en un medio de ortofosfato Q^0 , con una carga balanceada por el sodio y/o calcio sin ningún enlace P-O-Si. El fósforo está aislado de la red de sílice y remueve los cationes de sodio y calcio de su rol de modificador de red. Esto explica porque el vidrio pierde rápidamente el fosfato cuando es expuesto en un medio acuoso.

La conectividad de la red de sílice está dictada por la composición y método de síntesis del vidrio [68].

La conectividad de la red (NC) de un vidrio inorgánico es el número de oxígenos enlazados por tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Esta es una medida del grado de reticulación y conectividad de la sílice, es una herramienta útil para predecir las propiedades del vidrio desde la composición, incluyendo la bioactividad [69].

La NC se puede calcular a partir de la ecuación 9 y 10.

$$NC = 2 + \frac{BO - NBO}{G} \quad \text{Ecuación 9}$$

$$NC = 2 + \frac{[(2 * \text{SiO}_2) + (2 * \text{P}_2\text{O}_5)] - [(2 * \text{MgO}) + (2 * \text{CaO})]}{[\text{SiO}_2 + (2 * \text{P}_2\text{O}_5)]} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde BO es el número total de oxígenos enlazados por ion formador de red, NBO es el número total de oxígenos no enlazados por ion modificador de red y G es el número total de unidades formadoras de vidrio (Figura. 13)

Una red con alta conectividad contiene una gran proporción de oxígenos enlazados y una baja disolución y una baja bioactividad. Una alta conectividad es creada por un alto contenido de sílice, tales como los vidrios fundidos con más del 60% molar en sílice los cuales no son bioactivos. La conectividad se puede disminuir adicionando cationes modificadores de red como el sodio y el calcio [69]. Un incremento en el contenido de fosfatos incrementa la conectividad de la red [68].

Los vidrios que tienen una NC mayor que 2,4 probablemente no son bioactivos. Por encima de $NC=2$ la velocidad de precipitación de la capa de apatita decrece rápidamente. La velocidad de precipitación de HA del nuevo hueso formado disminuye rápidamente para vidrios con una $NC > 2$. A partir de la NC se pueden predecir otras propiedades, tales como la tendencia a la cristalización, vidrios con una $NC > 2$ tendrán generalmente que vencer una barrera energética más alta para la cristalización que los vidrios con $N < 2$ debido al efecto de estabilización de la reticulación de la cadena de silicato [69].

En los vidrios bioactivos fundidos, el fósforo típicamente forma unidades $Q^0[PO_4]^{3-}$ y no parte de la red de sílice. Estos fosfatos complejos requieren 3 cargas positivas de otros cationes para balancearse a sí mismo. Mientras más bajo sea el NC más susceptible es el vidrio a la degradación y por lo tanto parece ser más bioactivo. El cálculo debe ser modificado como sigue (ecuación 11):

$$NC' = 2 + \frac{[2 * SiO_2] - [(2 * MgO) + (2 * CaO)] + (6 * P_2O_5)}{[SiO_2]} \quad \text{Ecuación 11}$$

Jones y colaboradores (2013) reportan que los vidrios que poseen una NC' mayor que 2,6 no son bioactivos debido a su resistencia a la disolución [68].

1.4 Biocompatibilidad

Los cultivos celulares son un procedimiento para el estudio de las células vivas en un medio artificial que permite reproducir, de forma bastante fiable, las condiciones biológicas que las células tienen en su lugar de origen. La introducción del cultivo de osteoblastos humanos ha permitido la obtención de un modelo experimental más fidedigno evitando las posibles conclusiones erróneas al utilizar otro tipo de cultivos celulares que, como consecuencia, no permitiera una extrapolación de sus resultados a lo que sucede *in vivo* [5].

Estos cultivos celulares son sistemas ideales para el estudio y observación de un determinado tipo de células bajo condiciones específicas, dado que estos sistemas no presentan la complejidad que un sistema *in vivo* conlleva, debido al gran número de variables que interaccionan [70].

Generalmente se usan tres tipos de ensayos de cultivos celulares para evaluar la biocompatibilidad: contacto directo, difusión en agar y elución (conocida como la dilución de un extracto).

Estos son ensayos morfológicos, lo que significa que el resultado está determinado por las observaciones de los cambios en la morfología de las células y difieren en la manera en la cual el material se expone a las células. En el ensayo de contacto directo el material se puede colocar directamente sobre las células, en el caso de la elución, se prepara un extracto a partir del material y dicha solución se coloca en contacto con las células. La escogencia del método varía con las características del material, la razón para hacer el ensayo y la aplicación de los datos para la evaluación de la biocompatibilidad.

Para estandarizar los métodos y comparar los resultados de estos ensayos se deben controlar cuidadosamente variables como: el número de células, fase de crecimiento de las células (periodo de frecuencia de replicación celular), tipo de célula, duración de la exposición, tamaño de la muestra del ensayo (geometría, densidad, forma, espesor) y área superficial de la muestra. Esto es particularmente cierto cuando la cantidad de extractables tóxicos están en el límite de detección donde, por ejemplo, un pequeño incremento en el tamaño de la muestra podría cambiar los resultados de no tóxicos a moderado o toxicidad severa. [71]. En el caso de esta investigación se utilizó el ensayo de contacto directo.

En el año 2006 Andrade y sus colaboradores obtuvieron por el método de sol-gel fibras y material en volumen de vidrio bioactivo de composición química $(\text{SiO}_2)_{0,80}(\text{P}_2\text{O}_5)_{0,04}(\text{CaO})_{0,16}$. Ellos se interesaron en estudiar cuál era la influencia que tenía la morfología de los vidrios bioactivos en la biocompatibilidad de dichos materiales. La biocompatibilidad se evaluó en presencia de un cultivo de osteoblastos primario mediante el método MTT, el cual está basado en la capacidad de las células viables de metabolizar la sal de tetrazolio formando cristales púrpuras de formazan, los cuales se solubilizan y se miden por densidad óptica. Se encontró que hay una menor viabilidad de los osteoblastos en presencia de las fibras de vidrio comparada con el vidrio en volumen, lo cual muestra claramente que la morfología de las fibras utilizadas en este estudio interfiere con la proliferación de los osteoblastos, disminuyendo el número de células viables. Ésta pobre viabilidad de los osteoblastos en las fibras se puede explicar por sus dimensiones ya que se ha encontrado que las fibras largas (17 μm de longitud aproximadamente) son potencialmente más tóxicas que las cortas (7 μm de longitud aproximadamente). Las fibras largas no pueden ser fagocitadas eficientemente por los macrófagos lo que posiblemente incrementa su toxicidad [72].

Saboori y sus colaboradores (2009) trabajaron con vidrios bioactivos del sistema SiO_2 - CaO - P_2O_5 - MgO sintetizados por el método de sol-gel. Realizaron cultivos celulares a dos temperaturas diferentes 37 y 39,5°C con células osteoblásticas (hFOB 1,19). A 37°C la línea celular proliferó rápidamente mientras que a 39,5°C la proliferación se dio de una manera más lenta. Los ensayos de citotoxicidad se realizaron con la línea celular L929 proveniente de fibroblastos de ratón, después de 48 h de exposición no se presentó ningún signo de toxicidad. Las células tenían forma de husillo y formaron una monocapa [12].

Khorami y su equipo de trabajo en el año 2011 investigaron cuál era el efecto de sustituir el Na_2O por Li_2O (0-12% en peso) en la habilidad para formar apatita y en la respuesta osteoblástica de los vidrios bioactivos 45S5 (45 SiO_2 -24.5 CaO -24.5 Na_2O -5 P_2O_5 % en peso). La proliferación de las células osteoblásticas sobre los diferentes vidrios se determinó con el método MTT, encontrándose que hay una mayor velocidad de proliferación y actividad de la fosfatasa alcalina de los osteoblastos sobre vidrios con una alta concentración de litio. Esto revela que como otros iones estimuladores del hueso, el Li tiene capacidad para incrementar la respuesta celular del tejido del hueso y puede mejorar su velocidad de curación [73].

Por su parte, en el 2012, Daguano y sus colaboradores estudiaron la influencia del grado de cristalización en la citotoxicidad de vidrios bioactivos pertenecientes al sistema $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ - SiO_2 - MgO . Los vidrios fueron sometidos a tratamientos térmicos a temperaturas entre 700 y 1000°C durante 4 h. El ensayo de citotoxicidad se llevó a cabo utilizando el método de captación de rojo neutro con clones L929 NCTC del banco de colección de cultivos tipo americano (ATCC) y encontraron que no hay una influencia significativa de la cristalización parcial en la citotoxicidad [74].

1.5 Corrosión en biomateriales

La corrosión se define como el deterioro de un material y de sus propiedades, provocada por reacción química o electroquímica entre dicho material y su entorno [75] y es uno de

los principales procesos que causan problemas cuando los metales y las aleaciones son usados como biomateriales. La corrosión de los biomateriales es un importante aspecto de la biocompatibilidad y sólo los metales nobles (oro y metales del grupo del platino) o los más pasivos (titanio y cromo) tienen velocidades de corrosión dentro los niveles aceptables.

El comportamiento de los biomateriales metálicos es una función de muchos parámetros relacionados con la preparación superficial y la composición del medio ambiente [76]. En condiciones normales los fluidos extracelulares del cuerpo humano, que constituyen el medio agresivo, se pueden considerar como una disolución acuosa de oxígeno y diversas sales tales como NaCl, MgCl₂, KCl, glucosa, entre otros, con un pH=7,4 aproximadamente. Se trata, por tanto, de un electrolito que contiene iones cloruro y conduce cargas eléctricas, lo que facilita los fenómenos electroquímicos de corrosión [75].

Las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de las aleaciones implantadas quirúrgicamente son iguales a las observadas durante la exposición a agua salada. Los componentes metálicos de la aleación son oxidados a su forma iónica y el oxígeno disuelto es reducido a iones hidroxilo [76].

En la Tabla 6 se muestran los potenciales de picadura para aquellos metales y aleaciones de mayor uso, medidos en la disolución de Hank, por ser el sistema que mejor reproduce las condiciones de nuestro fluido corporal.

Tabla 6. Potencial de picadura de varias aleaciones metálicas utilizadas como implantes en la disolución de Hank[75]

Metal	Potencial de picadura, V
Acero inoxidable 316L	0,2 a 0,3
Co-Cr-Mo	0,42
Co-Ni-Cr	0,42
Ti (puro)	2,4
Ti6Al4V	2,0

Se destacan los altos valores que corresponden al titanio y sus aleaciones, debidos a su capacidad de volverse pasivos mediante la formación de capas protectoras de óxido en su superficie, así que no es de extrañar que el primer material seleccionado para implantes sea el titanio, por su comportamiento inerte frente a los tejidos duros, habiéndose comprobado que los huesos crecen en estrecho contacto con una capa de óxido de titanio [75].

M.H. Fathi y sus colaboradores (2009) realizaron ensayos de polarización cíclica para comparar la resistencia a la corrosión por picado del sustrato AISI 316L desnudo y del sustrato recubierto con vidrio bioactivo perteneciente al sistema CaO–SiO₂–P₂O₅ con 57,44% CaO, 35,42% SiO₂ y 7,15% P₂O₅ (% molar) mediante la técnica de sol-gel. El acero recubierto con vidrio bioactivo mostró una mayor resistencia a la corrosión por picado que el sustrato desnudo y una disminución en la densidad de corriente de corrosión. Concluyeron que el recubrimiento de vidrio bioactivo realizado sobre el acero mejora la resistencia a la corrosión como una indicación de la bioactividad y se podría obtener simultáneamente el enlace con el hueso. La densidad de corriente de varias muestras se determinó de las curvas de polarización por el método de extrapolación de Tafel. En la

Tabla 7 se muestran los potenciales de corrosión en solución salina normal y en solución Ringer [34].

Tabla 7. Densidades de corriente de corrosión y potenciales de corrosión del acero AISI 316L desnudo y recubierto con vidrio bioactivo en solución salina y en solución Ringer [34].

Solución Salina			Solución Ringer		
Material	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA/cm ²) Tafel	Material	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA/cm ²) Tafel
AISI 316L desnudo	-174±20	265	AISI 316L desnudo	-195±20	181
AISI 316L recubierto con vidrio bioactivo	-220±20	85	AISI 316L recubierto con vidrio bioactivo	-204±20	59

La resistencia a la corrosión de las aleaciones utilizadas como implantes en el cuerpo humano es de gran importancia, no sólo porque está determina la vida útil, sino también debido a la nocividad de los procesos de corrosión que toman lugar en el organismo vivo. Se ha establecido que los productos de corrosión pueden afectar el metabolismo celular, esto es, que la corriente de corrosión puede afectar el comportamiento celular. La existencia de grietas en el recubrimiento pueden llevar al incremento en la densidad de corriente de corrosión del sustrato [34].

García y sus colaboradores prepararon mediante la técnica de sol-gel vidrios bioactivos pertenecientes al sistema CaO-SiO₂-P₂O₅. El método empleado para la obtención de los recubrimientos de doble capa consistió en la inmersión del sustrato en la suspensión y su posterior extracción en forma vertical a una velocidad constante de 4 cm/min. Los recubrimientos fueron sometidos luego a un tratamiento térmico a 450°C durante media hora. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en fluido fisiológico simulado (SBF) a pH 7,3 después de 24 horas y 10 días de inmersión a 37°C. Las curvas de polarización potenciodinámicas se realizaron a partir del potencial de circuito abierto hasta 1,4 V a una velocidad de barrido de 0,002 Vs⁻¹. Los ensayos de espectroscopia de impedancia compleja se llevaron a cabo aplicando una señal de potencia de 0,005 V r.m.s en el entorno de potencial de corrosión en un intervalo de frecuencias entre 20000 y 0,1 Hz. Las curvas de polarización mostraron que los recubrimientos doble capa ejercen un efecto protector sobre el metal desnudo, tanto después de 24 h como de 10 días de inmersión en SBF, aunque después de 10 días presentaron un leve deterioro. Los análisis de las curvas de impedancia compleja permiten concluir que todos los recubrimientos presentan módulos de impedancia mayores que el metal desnudo y comportamientos de las curvas que indican el efecto protector de los recubrimientos sobre el sustrato.

S. López-Esteban y sus colaboradores (2003) encontraron que el contenido de sílice del vidrio juega un papel crítico. Las composiciones bajas en sílice tienen una red de estructura más abierta lo cual facilita el intercambio de iones con la solución resultando en una más rápida corrosión del vidrio y precipitación de la apatita. Hay un contenido crítico de SiO₂ alrededor del cual el recubrimiento pierde su habilidad para precipitar hidroxiapatita

cuando es sumergido en SBF, en este caso el contenido crítico de sílice es de alrededor de 60% en peso, similar a lo reportado en los vidrios en volumen pertenecientes al sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ y otras composiciones relacionadas preparadas de una manera convencional [9].

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen la etapas que se llevaron a cabo para la realización de esta investigación.

Para la obtención de los recubrimientos de vidrio bioactivo fabricados por la técnica de proyección térmica por plasma, se sintetizó 1 kg de cada composición de vidrio, mientras que para la fabricación de los recubrimientos por la técnica de proyección térmica por llama se sintetizaron 500 g de cada composición de este material. Este trabajo de investigación se realizó en un total de 4 etapas, las cuales se describen a continuación.

Etapa I. Obtención de los polvos

Los vidrios se fabricaron mezclando SiO_2 , CaO , MgO y P_2O_5 con etanol de alta pureza, la mezcla obtenida fue secada a 120°C por 14 horas. Todos los óxidos utilizados fueron de grado reactivo y marca Alfa Aesar. Después de tener todos los reactivos mezclados y homogenizados, se vertieron en un crisol de platino, para luego ser llevados a un horno eléctrico, el cual se programó, para que alcanzara una temperatura de 1600°C siguiendo el siguiente ciclo (Figura 14).

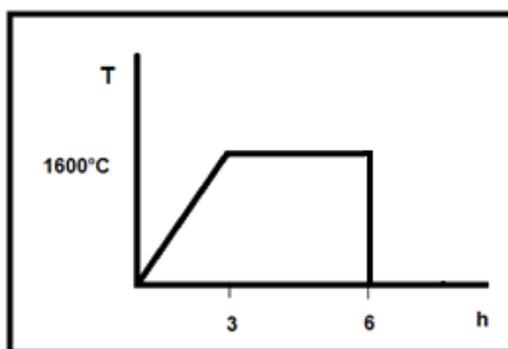


Figura 14. Ciclo térmico del horno para obtener el vidrio bioactivo.

El material fundido se vació directamente en un recipiente con agua a temperatura ambiente con el fin de vitrificarlo, obteniendo aproximadamente 60 g de material en cada fusión. Posteriormente, el material sintetizado fue sometido a molienda. En la Tabla 8 se muestra la composición química en porcentaje en mol de las diferentes formulaciones de los vidrios bioactivos elaborados.

Tabla 8. Formulaciones de vidrios bioactivos pertenecientes al sistema $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-}(58\text{-X})\text{CaO-XMgO}$.

Código de la muestra	Composición química (% mol)
M1	$31\text{SiO}_2\text{-}58\text{CaO}\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5$
M2	$31\text{SiO}_2\text{-}56\text{CaO}\text{-}2\text{MgO}\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5$
M3	$31\text{SiO}_2\text{-}51\text{CaO}\text{-}7\text{MgO}\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5$
M4	$31\text{SiO}_2\text{-}42\text{CaO}\text{-}16\text{MgO}\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5$
M5	$31\text{SiO}_2\text{-}26\text{CaO}\text{-}32\text{MgO}\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5$

La molienda de los polvos de vidrio bioactivo utilizados en la proyección térmica por plasma se realizó en un molino planetario marca Restch PM 100 con cuerpos molidores de carburo de tungsteno (WC) de 2 cm de diámetro, a 200 r.p.m por periodos de 8 minutos y la molienda de los polvos de vidrio bioactivo utilizados como materia prima en la proyección térmica por combustión se llevó a cabo en un molino centrífugo marca Restch S100 con cuerpos molidores de ZrO_2 de 4 cm de diámetro, a 50 r.p.m por periodos de 2 minutos.

La clasificación del tamaño de las partículas del material sintetizado se realizó mediante tamizado manual utilizando la malla Tyler N° 325 para obtener partículas con una distribución granulométrica inferior a 45 micras. Sin embargo, el tamizado es un proceso probabilístico de clasificación de las partículas de acuerdo con su tamaño, por lo tanto su resultado está sujeto a errores y depende principalmente de la cantidad de partículas alimentadas, la frecuencia de la vibración y el tiempo de tamizado. Es por esta razón que se encuentran partículas con un tamaño superior a la abertura del tamiz, en este caso partículas mayores a 45 μm .

Etapa II. Obtención de los recubrimientos

En la Tabla 9 se referencia la composición química en porcentaje en mol de los polvos de vidrios bioactivos escogidos para ser utilizados como materia prima en la elaboración de los recubrimientos y en la Tabla 10 se muestran las características físico-químicas establecidas para cada recubrimiento.

Tabla 9. Composición química (% mol) de los polvos utilizados como materia prima para los recubrimientos.

Código de la muestra	Composición química (% mol)
M1	31SiO ₂ - 58 CaO – 11P ₂ O ₅
M2	31SiO ₂ - 56 CaO –2 MgO-11 P ₂ O ₅

Tabla 10. Características fisicoquímicas tenidas en cuenta para la elaboración de los recubrimientos de vidrio bioactivo.

Técnica de depósito	Sustratos	Composición (% mol)	Espesor	Defectos microestructurales	Número de muestras	# de muestras por bloque
Proyección térmica por llama	Acero AISI 316L	0% MgO	Alto	Bajo	16	128
		0% MgO	Bajo	Alto	16	
		2% MgO	Alto	Bajo	16	
		2% MgO	Bajo	Alto	16	
	Ti6Al4V	0% MgO	Alto	Bajo	16	
		0% MgO	Bajo	Alto	16	
		2% MgO	Alto	Bajo	16	
		2% MgO	Bajo	Alto	16	
Proyección térmica por plasma	Acero AISI 316L	0% MgO	Alto	Bajo	12	96
		0% MgO	Bajo	Alto	12	
		2% MgO	Alto	Bajo	12	

		2% MgO	Bajo	Alto	12	
	Ti6Al4V	0% MgO	Alto	Bajo	12	
		0% MgO	Bajo	Alto	12	
		2% MgO	Alto	Bajo	12	
		2% MgO	Bajo	Alto	12	
# total de muestras	224					

Para la elaboración de los recubrimientos por proyección térmica por plasma se hicieron pruebas preliminares con el fin de determinar la potencia del arco eléctrico (a partir de la variación de la corriente aplicada), el flujo del gas utilizado para transportar las partículas, el flujo del gas utilizado para producir el plasma, la distancia entre el sustrato y la antorcha y el tiempo de aplicación más adecuados para este tipo de polvos. Como sustratos se utilizaron aleaciones de Titanio Ti6Al4V y acero inoxidable AISI 316L, los cuales tenían 25,4 mm de diámetro, 5mm de espesor y una rugosidad promedio de 5,8 μm después del proceso de chorro abrasivo.

Para el proceso de chorro abrasivo se utilizó corindón con una tamaño de partícula de cerca de 800 μm (malla Tyler N° 20), el diámetro de la boquilla de salida del equipo tenía 8 mm, la presión de salida fue de aproximadamente 0,6 MPa y la distancia entre la boquilla y el sustrato fue de alrededor 100 mm.

Estos recubrimientos se realizaron en la Universidad de Limoges- Francia, en el «Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface».

Se utilizó una antorcha F4MB de Sulzer Metco, la cual tiene un cátodo cónico de W-ThO₂ y un ánodo cónico de cobre el cual termina en un ducto cilíndrico de 6 mm de diámetro interno (Figura 15).

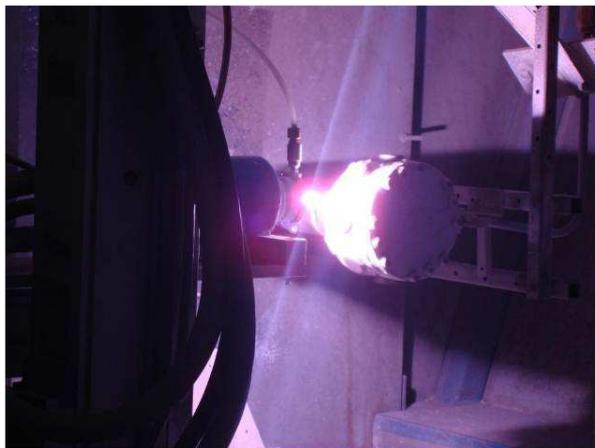


Figura 15. Antorcha de proyección térmica por plasma. Universidad de Limoges.

En la Tabla 11 se muestran las condiciones experimentales tenidas en cuenta para la elaboración de los recubrimientos de vidrio bioactivo por la técnica de proyección térmica

por plasma y los códigos asignados a cada uno de dichos recubrimientos, donde, el número correspondiente al primer carácter del código indica el % molar de MgO, la letra del segundo carácter indica el espesor de la capa, siendo H las de alto espesor y L las de bajo espesor y la letra P del último carácter indica que los recubrimientos fueron elaborados por la técnica de proyección térmica por plasma.

Los sustratos se precalentaron con la antorcha plasma antes de inyectar los polvos.

Tabla 11. Condiciones utilizadas en la proyección térmica por plasma.

Condiciones	0HP	0LP	2HP	2LP
Composición química (% Mol)	31SiO ₂ - 58 CaO- 11P ₂ O ₅		31SiO ₂ - 56 CaO- 2 MgO - 11P ₂ O ₅	
Tamaño de partícula (µm)	<59			
Flujo Ar/H ₂ (L/min) a 6 bar	47/8			
Intensidad (A)	650			
Voltaje (V)	60,20	59,60	60	60
Potencia (kw)	21	21	20,6	21,2
Velocidad lineal del portamuestras (mm/s)	24			
Velocidad de rotación del portamuestras (rev/min)	142			
T de precalentamiento del sustrato (°C)	300			
Gas portador Ar (L/min)	9			
Distancia (mm)	60			
Tiempo de deposición(min)	1,37	0,54	1,30	0,40
Entalpia (kJ/mol) [♦]	471,40	476,30	476,30	493,30
Temperatura máxima del jet de plasma (°C) [*]	13018			

* Datos obtenidos del software Jet et Poudres, de la Universidad de Limoges.

*La entalpia se calculó utilizando la ecuación 12 y 13 [5]

$$\Delta H = \frac{W_{efec}}{F} \quad \text{Ecuación 12}$$

Dónde:

$$W_{efec} = W_{elec} - W_{dis} \quad \text{Ecuación 13}$$

W_{efec} : Potencia efectiva

W_{elec} : Potencia eléctrica del plasma

W_{dis} : Potencia disipada por la refrigeración de la antorcha con el agua

$$F = \frac{C_{Ar} + C_{H_2}}{22,4 \text{ mol}^{-1}}$$

C_{Ar} y C_{H_2} : Caudales de Ar y H₂ respectivamente.

Para la elaboración de los recubrimientos por proyección térmica por llama se realizaron pruebas preliminares para determinar el flujo de gases requeridos para la combustión (oxígeno y acetileno), la distancia entre la antorcha y el sustrato y el número de pases adecuados para los polvos de vidrio bioactivo. Como sustratos se utilizaron aleaciones de Titanio Ti6Al4V y acero inoxidable AISI 316L. El diámetro de los sustratos de Ti6Al4V fue de 19 mm, el espesor de 5mm y su rugosidad promedio de 3,5 μm , mientras que el diámetro de los sustratos de acero inoxidable AISI 316L fue de 15,8 mm, su espesor de 5,2 mm y su rugosidad promedio de 3,9 μm después del proceso de chorro abrasivo.

Para el proceso de chorro abrasivo se utilizaron las mismas condiciones que para los sustratos utilizados en la proyección por plasma excepto el tamaño de partícula del corindón que para este caso fue de aproximadamente de 500 μm (malla Tyler N° 32).

Estos recubrimientos se realizaron en la Universidad de Antioquia, en la cámara ARESTE 1 perteneciente al Laboratorio de Materiales Cerámicos, la cual está provista de una antorcha Terodyn 2000 de la marca comercial Eutetic-Castolín (Figura 16).

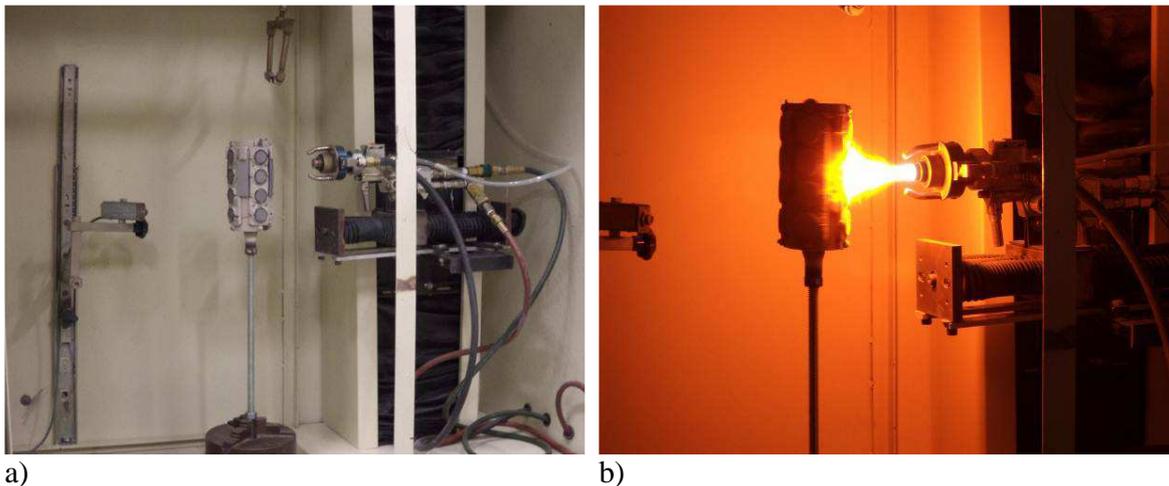


Figura 16. Antorcha Terodyn 2000, Eutetic-Castolín. Universidad de Antioquia a) antes de la proyección y b) durante la proyección.

En la Tabla 12 se muestran las condiciones de proyección utilizadas para la obtención de los recubrimientos de vidrio bioactivo por la técnica de proyección térmica por llama, con los respectivos códigos asignados a cada una de las muestras elaboradas, donde al igual que en el caso de las elaboradas por plasma el primer carácter hace referencia al % molar de MgO en el polvo de partida, L y H del segundo carácter corresponden al bajo o alto espesor de la capa respectivamente y la F del tercer carácter indica que los recubrimientos fueron elaborados por llama.

Los sustratos se precalentaron con la antorcha de antes de inyectar los polvos.

Tabla 12. Condiciones utilizadas en la proyección térmica por llama.

Condiciones	0HF	0LF	2HF	2LF
Composición química (% Mol)	31SiO ₂ -58 CaO-11P ₂ O ₅		31SiO ₂ -56 CaO- 2 MgO -11P ₂ O ₅	
Tamaño de partícula (µm)	< 67			
Flujo O ₂ / C ₂ H ₂ (L/min)	38/22			
Velocidad lineal de la antorcha (mm/s)	7,2			
Velocidad de rotación del portamuestras (rev/min)	117,6			
T de precalentamiento del sustrato (°C)	280			
Distancia de proyección (mm)	80			
Pases de precalentamiento	3			
Número de pases de proyección	7	3	7	3
Entalpia de estancamiento (kJ/g)*	47,3			
Temperatura máxima de la llama (°C) *	2600			

* Datos obtenidos del software Jet et Poudres

Etapa III. Caracterización de los polvos y de los recubrimientos

Se realizaron los siguientes ensayos para caracterizar los polvos y los recubrimientos de vidrio bioactivo (Figura 17 y 18).

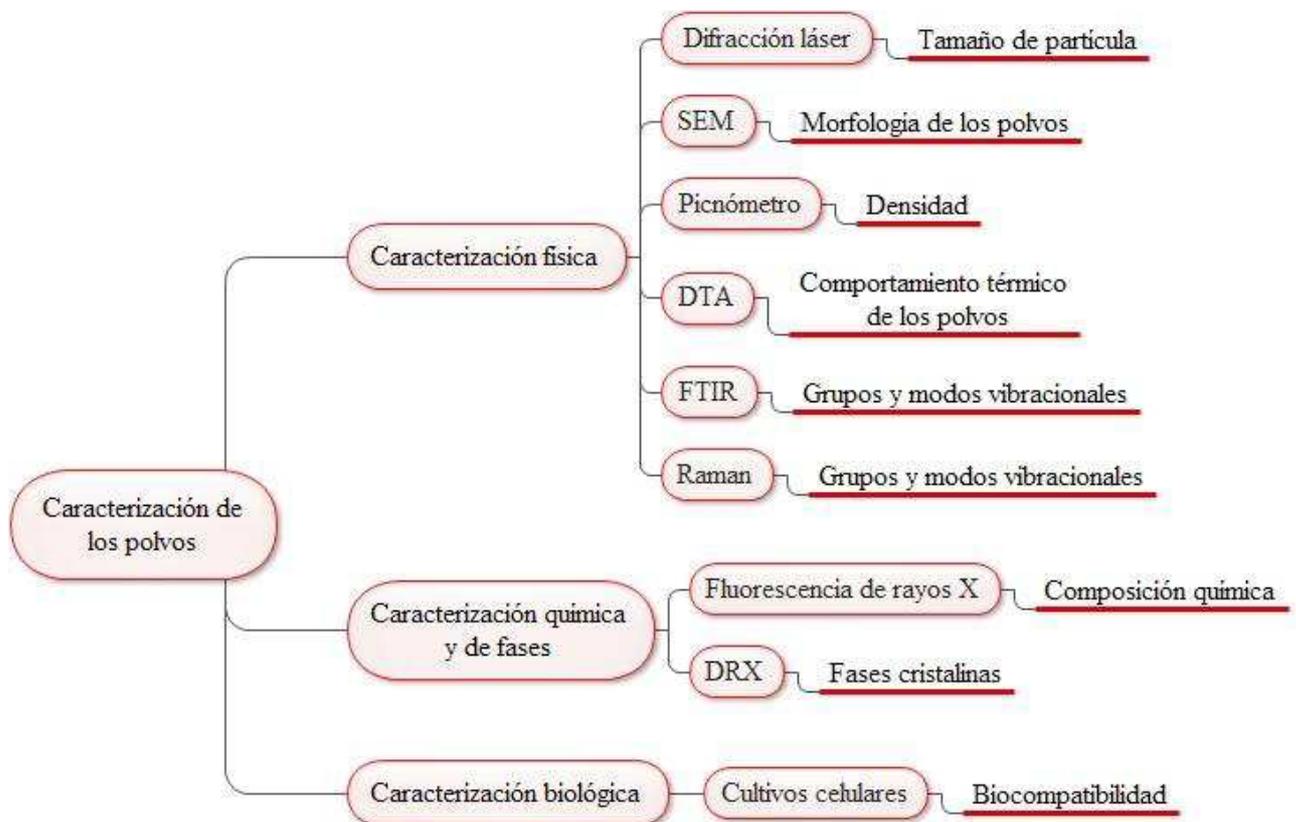


Figura 17. Ensayos realizados para caracterizar los polvos de partida utilizados para la elaboración de los recubrimientos.

2.1.2 Tamaño de partículas de los vidrios bioactivos obtenidos

La distribución de tamaño de partícula de los polvos sintetizados se determinó mediante difracción láser en vía líquida con agua como dispersante, utilizando un equipo CILAS y un equipo Master Sizer 2000 para las partículas empleadas como material de partida para la elaboración de los recubrimientos mediante proyección térmica por plasma atmosférico APS (del inglés Atmospheric Plasma Spraying) y para los elaborados por combustión oxiacetilénica respectivamente.

2.1.3 Densidad de los polvos

La densidad de los polvos de vidrio bioactivo utilizados como materia prima para la elaboración de los recubrimientos mediante proyección térmica por plasma fue medida con un sistema de picnómetro usando desplazamiento de gas AccuPyc II 1340, mientras que la densidad de los utilizados para fabricar los recubrimientos por combustión oxiacetilénica fue medida por el método de picnómetro de acuerdo con la norma ASTM D854.

2.1.4 Análisis térmico diferencial (DTA)

Los análisis DTA se le realizaron a los polvos de todas las composiciones, con un tamaño de partícula entre 1,8 y 59 micras y con una velocidad de calentamiento de 10°C/min para los utilizados como materia prima para la proyección térmica por plasma y entre 5 y 66 micras y a una velocidad de 4°C/min para los utilizados en la fabricación de recubrimientos por llama oxiacetilénica. Ambas muestras fueron analizadas en un equipo Linseys STA PT 1600.

2.1.5 Difracción de Rayos X

Las fases contenidas en los polvos y en los recubrimientos fueron determinadas mediante difracción de rayos X, utilizando un equipo marca Bruker D8 Advanced con una fuente de radiación de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operado a 40 kV y 30 mA. El barrido se realizó en un rango de 2θ comprendido entre 10° y 70° con un paso de 0,013°. Las fases y el porcentaje de cristalinidad fueron analizados utilizando el software X'PertHighScore Plus.

2.1.6 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los polvos y de los recubrimientos fueron registrados mediante un Espectrómetro Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución, usando un Láser de diodo de 785 nm operando a 80 mW para la excitación. La dispersión Raman fue recolectada por un microscopio óptico equipado con lentes de 50 y 100 aumentos. Una vez obtenidos los espectros se interpretaron mediante el programa Labspec.

2.1.7 Espectroscopia de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojos de las muestras de vidrio bioactivo, tanto de los polvos como de los recubrimientos, se obtuvieron en el rango de $3000-400\text{ cm}^{-1}$ en un equipo Perkin-Elmer Spectrum One (FT-IR).

2.1.8 SEM

La morfología de los polvos y de los recubrimientos de vidrio bioactivo fue analizada con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV. Se utilizó la sonda de análisis químico por Barrido de Energía Dispersiva (EDS), acoplada a este equipo para hacer análisis de los elementos presentes en zonas específicas de la superficie de los recubrimientos después de los ensayos en fluido fisiológico simulado, con el fin de determinar la relación Ca/P.

2.1.9 Defectos microestructurales

Los defectos microestructurales de los recubrimientos se cuantificaron mediante análisis de imagen utilizando el software libre ImageJ. Las imágenes fueron obtenidas a 100 aumentos en un microscopio Óptico Olympus BX41, se analizaron alrededor de 25 imágenes de cada muestra de acuerdo con la norma ASTM E2109.

2.2 Caracterización mecánica

2.2.1 Adherencia de los recubrimientos

La adherencia entre los recubrimientos depositados y los sustratos de Ti6Al4V y de acero AISI 316L fue determinada mediante ensayo de tracción, a una velocidad de 0,8 mm/min siguiendo los lineamientos de la norma ASTM C633. Se utilizaron muestras de 25,4 mm de diámetro y de 5 mm de espesor para el caso de los recubrimientos depositados por APS y de 15,8 mm de diámetro y 5,2 mm de espesor en el caso de los recubrimientos fabricados por proyección térmica por llama oxiacetilénica (aunque la norma específica que el diámetro de las muestras debe ser de 25,4 mm y su longitud debe ser de 30 mm). Previo a la realización del ensayo la muestra recubierta fue adherida a la contra-muestra (no recubierta), utilizando un adhesivo epóxico cuyo esfuerzo de adhesión es de $19,9 \pm 2.1$ MPa. Previo a la preparación de las muestras utilizadas para los ensayos de adherencia, la superficie de las contra-muestras fue preparada con chorro abrasivo de corindón hasta obtener una rugosidad promedio (Ra) de 4 μm .

El porcentaje de falla adhesiva y cohesiva se cuantificó por análisis de imagen mediante el software libre ImageJ.

2.2.2 Microdureza y tenacidad a la fractura de los recubrimientos

Las medidas de la microdureza se hicieron con un microindentador Vickers Marca Wilson Instruments and Instron Company Modelo 401MVD, sobre la sección transversal pulida del recubrimiento. Se utilizó una carga de 100 g-f (0,98N) durante 15 segundos y se

realizaron alrededor de 25 medidas para cada tipo de recubrimiento. Se siguieron los lineamientos de la norma ASTM C1327-99.

Por su parte, las indentaciones realizadas para hallar la tenacidad a la fractura se realizaron en la sección transversal pulida del recubrimiento utilizando una carga de 200 g-f (1,96N) durante 15 segundos. Se hicieron en promedio 25 indentaciones por recubrimiento, de tal manera que las grietas radiales que se formaran fueran paralelas a la interfaz recubrimiento-sustrato. La longitud de las huellas se midió con el software libre ImageJ.

2.2.3 Esfuerzos residuales

Para medir los esfuerzos residuales se utilizó el método de la curvatura. Se utilizaron como sustrato probetas ALMEN tipo N, fabricadas a partir de una lámina de acero AISI 1008, cuyas dimensiones son: 76,2 x 19,05 x 0,6 mm. Las condiciones de proyección utilizadas para obtener las probetas de esfuerzos residuales por proyección térmica por plasma son las reportadas en la tabla 11 excepto el tiempo de deposición el cual es ligeramente diferente tal y como se muestra en la Tabla 13. Por su parte, las condiciones utilizadas para la obtención de las probetas por la técnica de proyección térmica por llama son las mismas que se referencian en la Tabla 12.

Tabla 13. Condiciones de proyección de las probetas de esfuerzos residuales.

Código de la Muestra	0HP	0LP	2HP	2LP
Polvo	0% MgO		2% MgO	
Tiempo de depósito (min)	1,00	0,60	1,02	0,70

2.2.4 Resistencia al desgaste

La resistencia al desgaste se midió con un tribómetro tipo bola-disco que fue construido en el Laboratorio de Tribología y Superficies de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. El ensayo se realizó a presión atmosférica en presencia del fluido biológico simulado (SBF) propuesto por Kokubo [55] a 37°C, la temperatura se mantuvo constante durante todo el ensayo mediante una resistencia conectada a un controlador de temperatura como se muestra en la Figura 19. Se trabajó con una carga de 2,46 N, el tiempo de duración del ensayo fue de 2,5 h a 139 rpm. Utilizando una esfera de alúmina como contracuerpo. Antes de comenzar el ensayo la superficie de los recubrimientos fue pulida hasta alcanzar una rugosidad cercana a 0,4 µm.

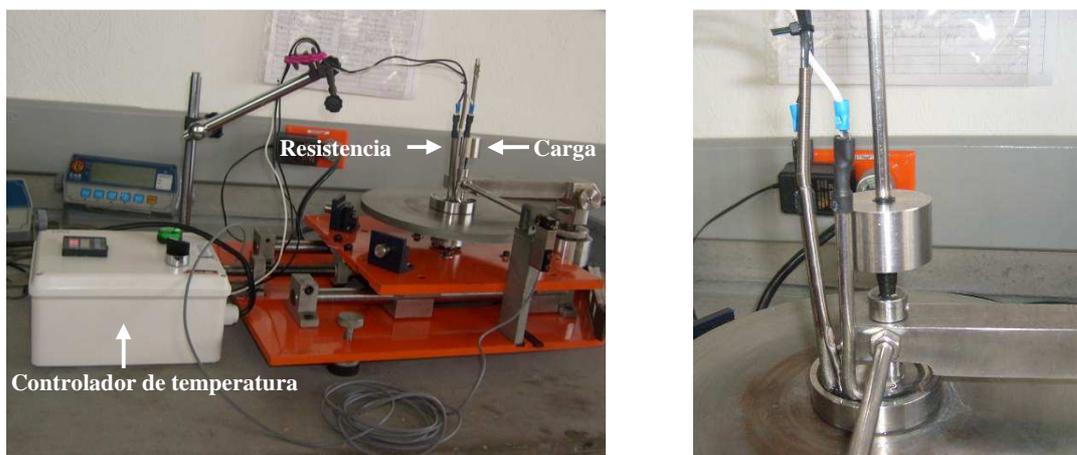


Figura 19. Dispositivo de pruebas de desgaste con sistema bola - disco utilizado para evaluar la resistencia al desgaste de los recubrimientos.

2.3 Ensayos *In Vitro*

2.3.1 Bioactividad

La evaluación de la bioactividad y de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de vidrio bioactivo en presencia del fluido biológico simulado (SBF) propuesto por Kokubo [55] se realizó mediante un proceso de incubación, en una celda diseñada para tal efecto, que permite la exposición de un área de $0,78 \text{ cm}^2$ de la superficie del recubrimiento al fluido.

La solución de fluido biológico simulado fue preparado en 500 mL de agua des-ionizada, a la que se le adicionó uno a uno los siguientes reactivos: NaCl (cloruro de sodio), NaHCO_3 (bicarbonato de sodio), KCl (cloruro de potasio), $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (difosfato de potasio trihidratado), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cloruro de magnesio hexahidratado), HCl 1M, CaCl_2 (cloruro de calcio), Na_2SO_4 (sulfato de sodio) y $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ (tris(hidroximetil) aminometano). Este último junto al ácido clorhídrico, sirven como reguladores de pH, ya que para esta aplicación el pH debe ser de 7,4. Finalmente se completó el volumen con agua destilada hasta 1000 mL, para obtener una concentración iónica similar a la del plasma humano como se muestra en la Tabla 14.

Tabla 14. Concentración iónica (mM) de la solución de fluido fisiológico simulado propuesto por Kokubo[55].

Ion	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
Plasma Humano	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
SBF	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5

El ensayo de inmersión se realizó durante 1, 9 y 15 días, a una temperatura constante de $37 \pm 0,6 \text{ }^\circ\text{C}$, regulada a partir de agua caliente utilizando un equipo Polystat, el cual además de calentar el agua, la alimenta a las celdas a través de un serpentín de vidrio, que evita el contacto entre el agua de calentamiento y el fluido biológico simulado, el cual fue agitado a una velocidad de 2,46 cm/s. Una vez finalizados los ensayos, los recubrimientos fueron lavados con agua des-ionizada y secados al aire. En la Figura 20 se muestra el montaje

construido en el Laboratorio de Cerámicos de la Universidad de Antioquia para llevar a cabo las pruebas *in vitro*.



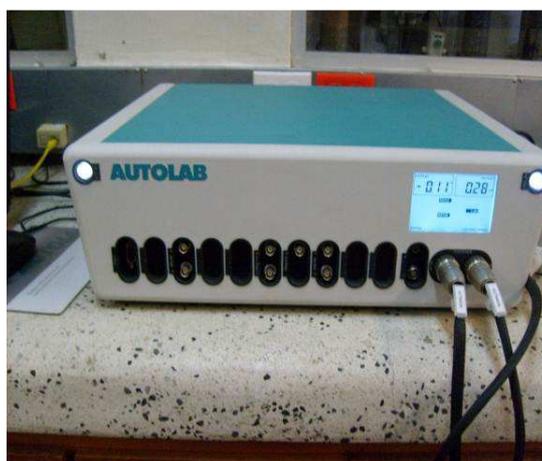
Figura 20. Sistema de incubación para pruebas *in vitro*.

2.3.2 Resistencia a la corrosión

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo mediante espectroscopia de impedancia aplicando una señal sinusoidal de 10 mV de amplitud en el entorno del potencial de corrosión en un intervalo de frecuencias entre 100000 y 0,1 Hz, utilizando un equipo Autolab AUT84636, en presencia de fluido biológico simulado (SBF) a pH 7,4 después de 1, 9 y 15 días de inmersión en SBF a 37°C (Figura 21 b). Se utilizó una celda tradicional de tres electrodos, constituida por la superficie del recubrimiento la cual actúa como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel saturado (Sentek) que es utilizado como electrodo de referencia y un electrodo de grafito que cumple la función de contra-electrodo (Figura 21 a). La celda electroquímica fue introducida en una jaula de Faraday con el fin de evitar la presencia de señales eléctricas externas a la celda electroquímica.



a) Montaje utilizado para realizar los ensayos electroquímicos



b) Equipo Autolab AUT84636

Figura 21. Montaje utilizado para realizar los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica

2.3.3 Ensayos Biológicos

La respuesta celular fue estudiada mediante ensayos de citotoxicidad, adhesión y proliferación. El ensayo de citotoxicidad permitió estudiar el efecto tóxico del material sobre dos tipos determinados de células. La adhesión y la proliferación son comportamientos celulares indicadores de la funcionalidad celular. La adhesión celular es el proceso mediante el cual la célula se ancla a un sustrato y condiciona en gran parte eventos posteriores como la proliferación y la diferenciación. Por lo tanto, los resultados de estos dan una buena idea sobre el tipo de respuesta que se puede esperar al utilizar este tipo de biomateriales *in vivo*. De acuerdo con lo anterior, se puede establecer que los sistemas de ensayos biológicos evalúan el potencial tóxico de los materiales.

Estos estudios de biocompatibilidad se realizaron directamente sobre el material. Los estudios *in vitro* son el primer paso que se suele utilizar para la comprensión de la interacción sustrato/célula y la biocompatibilidad de los materiales.

Los ensayos de biocompatibilidad fueron llevados a cabo por el Programa de Estudio y Control de Enfermedades Tropicales – PECET- unidad de ensayos biológicos e inmunología UEI de la Universidad de Antioquia [77].

2.3.3.1 Líneas celulares

Se emplearon células provenientes de la línea celular Saos2 (ATCC HTB-85) obtenidas de células de osteosarcoma humano de tipo osteoblástico, y línea celular de macrófagos humanos U937 (ATCC CRL-1593.2), ambas utilizadas ampliamente en estudios biológicos.

Las células Saos2 que crecen de forma adherente, se cultivaron en medio McCoy (Sigma/Aldrich) suplementado con suero fetal bovino (SBF) al 10%. Por otra parte las células U937 se cultivaron en medio selectivo RPMI (Sigma). Ambas se mantuvieron en botellas de cultivo y fueron incubadas en condiciones estándar (5% CO₂ en el aire, temperatura de 37 °C y 100% de humedad relativa), durante una semana. En la Figura 22 pueden observarse fotografías de los dos tipos de células obtenidas al microscopio óptico a un aumento de 40X, donde se notan claramente las diferencias en su morfología, las Saos2 de tipo adherente se anclan al sustrato y tienen forma aplanada, mientras las U937 se observan como partículas redondas y pequeñas en suspensión.

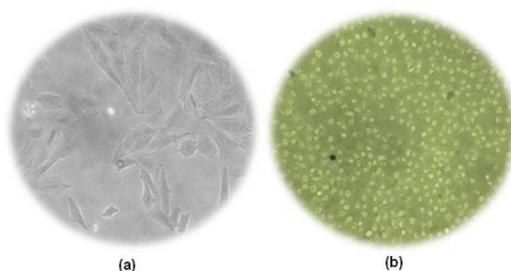


Figura 22. Microscopía óptica (x40) de: (a) las líneas celulares Saos2 ancladas al sustrato y (b) U937 en suspensión.

Los protocolos descritos a continuación para la validación biológica de las muestras fueron estudiados, modificados e implementados por Echeverry, M [78].

En la Figura 23 se muestra de manera global un diagrama de la metodología seguida para los diversos ensayos biológicos los cuales serán descritos en detalle a continuación.

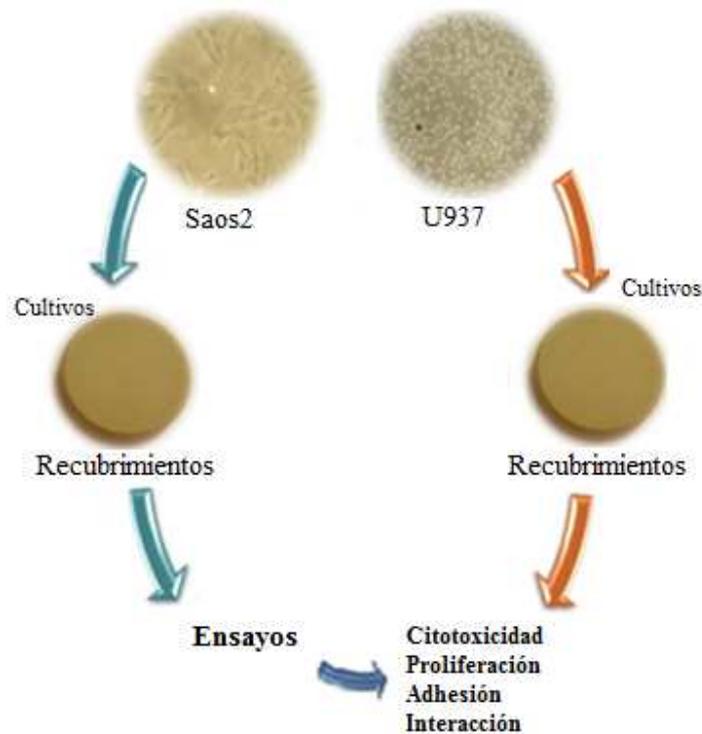


Figura 23. Metodología para los ensayos biológicos.

2.3.3.2 Citotoxicidad

Los estudios de citotoxicidad se hicieron utilizando el método MTT, este ensayo se basa en la reducción metabólica del Bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-ilo)-2,5-difeniltetrazol (MTT) realizada por la enzima mitocondrial succinato-deshidrogenasa en un compuesto de color azul (formazan), permitiendo determinar la funcionalidad mitocondrial de las células tratadas. Este método ha sido muy utilizado para medir la supervivencia y proliferación celular. La cantidad de células vivas es proporcional a la cantidad de formazan producido. La lectura se hizo mediante densidad óptica (DO) y los valores de absorbancia se obtuvieron en relación a la media del blanco [70].

Las pruebas se realizaron sobre los fragmentos de pesos similares del material metálico (acero 316L o Ti6Al4V) con el recubrimiento de vidrio bioactivo. Cada muestra se evaluó por triplicado para verificar la reproducibilidad de los resultados. Los discos evaluados y el material usado fueron esterilizados en autoclave para todos los ensayos. Las muestras se ubicaron en un plato de cultivo estéril de 96 pozos.

Para el ensayo de citotoxicidad con la línea celular Saos2 se tomó la botella de cultivo con las células osteoblásticas y se descartó el sobrenadante, seguidamente se adicionaron 2 mL de la solución tampón de fosfato salino PBS (del inglés Phosphate Buffer Saline) para hacer lavados y eliminar rastros del medio de cultivo, una vez eliminado el PBS se adicionaron 1,5 mL de tripsina a una concentración de 1X con el fin de desprender las células y se ubicaron en la incubadora a 37°C durante 10 minutos. Pasado este tiempo las células se desprendieron de la botella dando golpes suaves, el contenido de la botella se dispuso en un tubo falcón de 15 mL que contenía 4ml de medio de cultivo McCoy con SBF al 10% lo cual inactivó la tripsina. El falcón con el contenido celular se llevó a centrifugación durante 10 minutos a 1300 rpm. Pasado este tiempo se recuperó el precipitado del fondo del tubo y se dispuso a realizar el conteo celular en cámara Neubauer (se adicionaron 20µl de células en 180 µl de eosina en dilucion1/100). Se adicionó sobre cada muestra una suspensión celular de 10,000 cel/cm², el plato se llevó a la incubadora a 37°C por 72 h.

Por otro lado para el ensayo de citotoxicidad con la línea celular U937, las células cultivadas en medio RPMI se centrifugaron a 1.300 rpm durante 10 minutos, se recuperó el precipitado y se dispuso al conteo de las células. Posteriormente, se adicionó sobre cada muestra una suspensión celular de 50,000cel/mL, el plato se incubó a 37°C por 72h.

La viabilidad celular se determinó mediante el método MTT. Una vez pasado el tiempo de incubación (72 horas), se procedió a despegar las células de cada muestra evaluada con ayuda de la pipeta, se adicionaron 50 µl a cada pozo del reactivo MTT a una concentración de 5mg/mL y se llevó a incubación a 37°C durante 3 horas para la línea celular U937 y 4 horas para las Saos2. Pasado este tiempo se adicionaron 100 µl de la solución de parada la cual está compuesta por 10% de Dodecil Sulfato de Sodio (SDS -Fisher) y 50% de Isopropanol esta se utilizó para disolver los cristales de formazan.

La producción de cristales de formazan se determinó mediante un lector de Elisa con filtro de 570 nm (longitud de onda del formazan). Con los datos arrojados se obtuvo el porcentaje de células vivas para cada material.

El ensayo de citotoxicidad se realizó por duplicado para verificar la reproducibilidad de los resultados.

2.3.3.3 Proliferación celular

Con la línea celular Saos2 se procedió de igual manera que para el ensayo de citotoxicidad. Se descartó el sobrenadante y se adicionaron 2mL de PBS para hacer un lavado, una vez eliminado el PBS se adicionaron 1,5 mL de tripsina a una concentración de 1X, las células se llevaron a incubación a 37°C durante 10 minutos. Pasado este tiempo las células se desprendieron de la botella, se inactivó la tripsina y el contenido celular se llevó a centrifugación durante 10 minutos a 1300 rpm. Pasado este tiempo se recuperó el precipitado del fondo del tubo y se dispuso a realizar el conteo celular en cámara Neubauer en una dilución 1/100 con eosina. Se ajustó la concentración celular a 5.000 cel/cm² para cada muestra y el plato se incubó a 37°C durante 24 h.

Pasadas las 24 horas se procedió a adicionar un reactivo denominado Alamar Blue a cada muestra y se llevó a incubación a 37°C durante 1,5 horas. Se retiró el medio de cultivo de cada pozo y se adicionaron en un nuevo plato siguiendo un orden determinado para proceder a su lectura en el espectrofotómetro. Las muestras que quedaron sin medio de cultivo se lavaron con PBS y se les adicionó medio de cultivo nuevamente. Se llevaron a la incubadora a 37°C y se dejaron 24 horas. Este proceso se repitió para 48, 72 y 96 horas, tiempo suficiente para que las células comenzaran la etapa de diferenciación.

Para la línea celular U937 estas se centrifugaron a 1300 rpm por 10 minutos, se realizó un conteo en cámara de Neubauer y se ajustó la concentración a una suspensión celular de 50,000 cel/mL para cada muestra, el plato de cultivo se llevó a la incubadora a 37°C por 24 h. Pasadas las 24 horas se procedió a realizar un conteo. Se retiró de cada muestra una pequeña cantidad de medio de cultivo (20 µl aproximadamente) estos se adicionaron sobre una cámara de Neubauer y con ayuda del microscopio óptico se hizo el conteo y se registraron los datos obtenidos para cada muestra, este proceso se repitió de igual forma durante 48, 72 y 96 horas. Al igual que para los ensayos de citotoxicidad a este se le realizó una réplica bajo las mismas condiciones para verificar la reproducibilidad de los resultados.

2.3.3.4 Adhesión celular

Para la adhesión temprana se utilizaron células de la línea celular Saos2, ya que este tipo de células como se ha mencionado anteriormente son ancló dependientes por lo que permiten observar la adherencia al material. Este ensayo está basado en metodología de detección bioquímica con Alamar Blue.

Las células osteoblásticas una vez desprendidas con tripsina 1X y contadas en cámara de Neubauer, se adicionaron sobre el material ajustándose a una concentración celular de 10.000 cel/cm², el plato se incubó a 37 °C por 4h. Pasado este tiempo se adicionó el reactivo Alamar Blue (20µl) a cada pozo durante 1,5 horas y se llevó a incubación a 37 °C.

El reactivo se retiró y se pasó a otro plato para realizar la lectura de la Densidad Óptica (DO). Sobre el material se adicionó nuevamente medio de cultivo y se procedió a desprender las células de éste. El medio de cultivo con las células fueron retirados del material y se procedió a leer mediante DO. Los valores de las absorbancias se recogieron en relación a la media de los controles. Este ensayo se realizó por triplicado para cada material, control y blanco.

2.3.3.5 Interacción células/material y morfología celular

El procedimiento se realizó con la línea celular Saos2 de forma similar al ensayo de adhesión. A las células desprendidas con tripsina 1X, y centrifugadas a 1300 rpm durante 10 minutos se les realizó un conteo celular en cámara de Neubauer, se ajustó la concentración celular a 10.000 cel/cm² y se adicionó una suspensión a cada muestra.

El plato con las células cultivadas sobre el material se llevó a incubación a 37°C por 72 horas. Pasadas las 72 h se removió el medio de cultivo del material y se realizó una fijación celular sobre las muestras. Las muestras se lavaron con 2mL de PBS por pozo, para fijar las

células se le añadió a cada pozo 3mL de glutaraldehído al 2,5% y se dejaron durante 72 horas a una temperatura de 4°C. Después de la adhesión, las células fueron lavadas y deshidratadas en gradiente de solución de etanol con PBS al 30%, 50%, 70%, 90% y 100%, cada una se dejó actuar durante 15 minutos en cada muestra. Para este ensayo se ubicaron los discos de 25 mm de diámetro y 5mm de espesor de las muestras metálicas recubiertas con el vidrio bioactivo en un plato de cultivo estéril de 6 pozos.

Una vez se obtuvieron las células fijadas y deshidratadas, las muestras se secaron y recubrieron con una fina capa de oro para ser observadas en el microscopio electrónico de barrido-SEM (del inglés Scanning Electron Microscope), para analizar la adhesión, la morfología y proliferación celular sobre cada uno de los discos.

Etapa IV. Análisis de resultados

Se hizo una caracterización físico-química y biológica de los polvos, al igual que la caracterización físico-química, biológica, estructural y mecánica de los recubrimientos obtenidos por las diferentes técnicas de proyección térmica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización físico-química de los polvos de vidrio bioactivo utilizados como material de partida para la fabricación de los recubrimientos así como los resultados de la caracterización físico-química, estructural y mecánica de los recubrimientos fabricados por las técnicas de proyección térmica por plasma y por llama oxiacetilénica.

3.1 Caracterización de los polvos de vidrio bioactivo

Para este estudio se elaboraron y caracterizaron cinco composiciones de vidrio bioactivo en el rango de valores entre 0 y 32% molar para el contenido de óxido de magnesio basándose en la investigación realizada por J.M. Oliveira [30] acerca de la bioactividad de vidrios pertenecientes a la serie aquí propuesta, además de los estudios previos realizados por Mendoza y sus colaboradores[79]. La formulación que se utilizó se presenta en la Tabla 15.

Tabla 15. Formulaciones en porcentaje en mol de vidrio bioactivos pertenecientes al sistema $31\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-}(58\text{-X})\text{CaO-XMgO}$.

Referencia	%SiO ₂	%CaO	%MgO	%P ₂ O ₅
M0	31	58	0	11
M2	31	56	2	11
M7	31	51	7	11
M16	31	42	16	11
M32	31	26	32	11

3.1.1 Ensayos biológicos

Se prepararon pequeñas cantidades de las formulaciones propuestas en la Tabla 15. A cada una de ellas se le realizó el ensayo de citotoxicidad con el fin de escoger dos de las cinco composiciones propuestas, a partir de las cuales se fabricaron los recubrimientos. El efecto citotóxico de los materiales fue evaluado en función de la disminución de las células de osteoblastos pertenecientes a la línea celular Saos2 y de los premonocitos pertenecientes a la línea celular U937. La viabilidad celular se calculó mediante el procesamiento de las densidades ópticas obtenidas por la lectura del MTT, los resultados de viabilidad celular se muestran en las Tablas 16 y 17. El porcentaje de viabilidad se obtuvo utilizando la ecuación 14.

$$\%Viabilidad = \frac{DO(células\ tratadas)}{DO(células\ control)} * 100 \text{ Ecuación 14}$$

Tabla 16. Citotoxicidad del vidrio bioactivo de partida para los recubrimientos sobre la línea celular Saos2 (Osteoblastos) mediante el método MTT.

Material	% Células vivas	% Células muertas	Desviación Estándar (SD)
M0	90,55	9,45	6,92
M2	116,77	0,00	12,33
M7	82,89	17,11	5,23
M16	96,11	3,89	3,36
M32	94,58	5,42	5,50

Tabla 17. Citotoxicidad del vidrio bioactivo de partida para los recubrimientos sobre la línea celular U937 (premonocitos) mediante el método MTT.

Material	% Células vivas	% Células muertas	Desviación Estándar (SD)
M0	141,26	0,00	0,27
M2	114,72	0,00	11,55
M7	142,79	0,00	3,10
M16	99,10	0,90	6,21
M32	106,19	0,00	0,56

La Figura 24 muestra que todos los vidrios son bioactivos y presentan un porcentaje de viabilidad celular superior al 75% lo cual indica que estos materiales no son citotóxicos y que además favorecen el incremento de la población celular, lo cual los hace aptos para el uso como biomateriales.

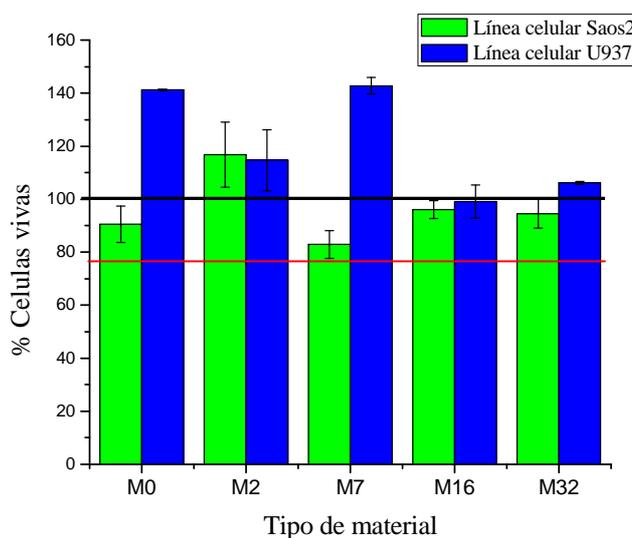


Figura 24. Porcentaje de células vivas en presencia de vidrio bioactivo.

Para esta investigación doctoral se propuso realizar experimentos con dos de las muestras, por lo que escogieron la M0 y M2 por los siguientes motivos:

- M0 que no tiene MgO en su composición química, posee un buen comportamiento en presencia de los osteoblastos (90,55 % de células vivas) y favorece la proliferación de los premonocitos (141,26 % de células vivas).
- M2 la cual tiene un 2% molar de MgO, presenta el mejor resultado ya que tiene la mayor cantidad de células vivas tanto de los osteoblastos (116,77 %) como de los premonocitos (114,72 %).

3.1.2 Composición química

Los resultados del análisis químico realizado mediante Fluorescencia de Rayos X a los polvos de vidrio bioactivo y la codificación de las muestras se presentan en la Tabla 18.

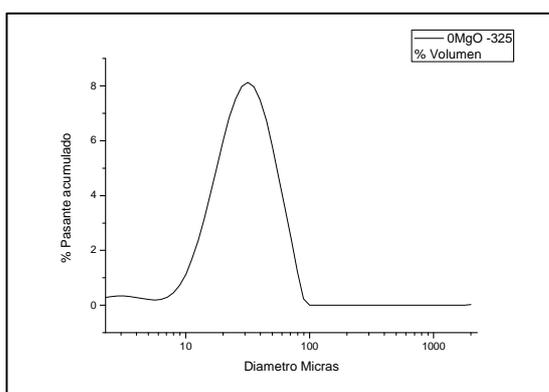
Tabla 18. Composición química de los vidrios.

Referencia		SiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Otros
M0P	% mol	31	58	0	11	
	% Peso Experimental	27,23	49,43	0,2	22,70	0,4
M2P	% mol	31	56	2	11	
	% Peso Experimental	28,85	45,57	1,30	24,21	0,07
M0F	% mol	31	58	0	11	
	% Peso Experimental	27,96	48,35	0,14	22,94	0,61
M2F	% mol	31	56	2	11	
	% Peso Experimental	28,35	47,29	1,38	22,98	

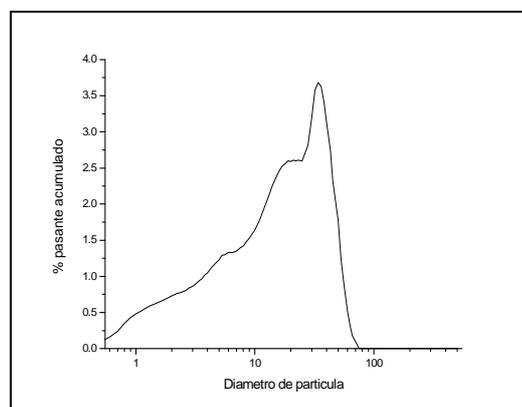
Donde los números corresponden al porcentaje molar de MgO, la letra P indica que fueron utilizados como materia prima en la elaboración de los recubrimientos por proyección térmica por plasma y la letra F se refiere a los polvos de partida utilizados en la obtención de los recubrimientos depositados por la técnica de proyección térmica por llama.

3.1.3. Distribución de tamaño de partícula

En la Figura 25 se puede apreciar que los polvos de vidrio bioactivo muestran una distribución monomodal.



a) M0P (0% MgO)



b) M2P (2% MgO)

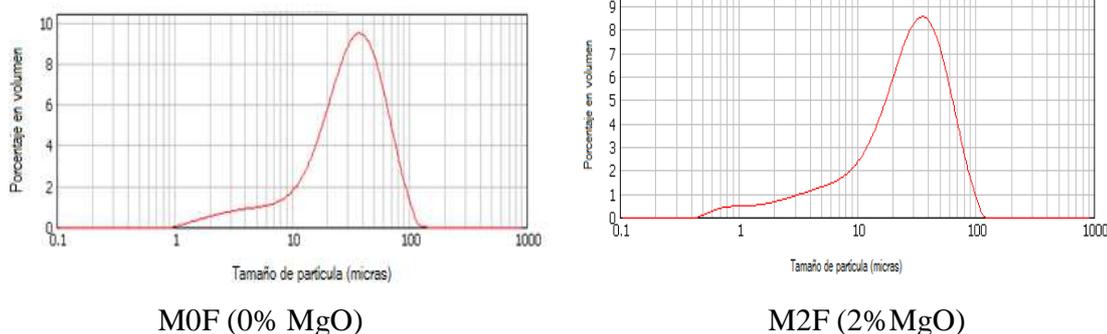


Figura 25. Distribución de tamaño de partículas de las diferentes muestras de vidrio bioactivo.

En la Tabla 19 se reporta la estadística de la distribución de tamaño de partícula de cada muestra de vidrio bioactivo, donde se corrobora que el 80% de las partículas de las muestras M0P y M2P están en el rango de 1,8 y 59,07 μm de diámetro y entre 5,13 y 66,21 μm de diámetro para las muestras MOF y M2F.

Tabla 19. Resultados de la distribución de tamaño de partícula de las muestras.

Parámetro	M0P (μm)	M2P (μm)	MOF (μm)	M2F (μm)
D10	13,35	1,8	8,76	5,13
D50	30,84	15,21	32,06	27,95
D90	59,07	39,69	66,21	61,63

Estos polvos tienen una granulometría adecuada para ser proyectados mediante proyección térmica por plasma y por llama, pues las distribuciones más amplias no son aconsejables porque al tener diferentes tamaños de partículas, éstas no alcanzarán la misma energía térmica y cinética dentro del jet; las gruesas llegarán poco fundidas pues no alcanzarán la energía térmica necesaria para fundirse totalmente y las más finas se fundirán totalmente degradándose mucho más. Así mismo las partículas finas y gruesas al tener masas diferentes, impactarían sobre el sustrato con velocidades diferentes ya que no lograrían alcanzar la misma energía cinética [5].

3.1.4 Morfología de los polvos

Las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido SEM (de las siglas en inglés de Scanning Electron Microscopy) muestran que las partículas que constituyen los polvos utilizados como materia prima para la elaboración de los recubrimientos tienen formas angulares causadas por la fractura de estos materiales durante su molienda (Figura 26). La dispersión en el tamaño de las partículas observadas en el SEM coincide con los resultados obtenidos en los análisis de tamaño de partícula realizados por Difracción Láser y presentados en la Figura 25.

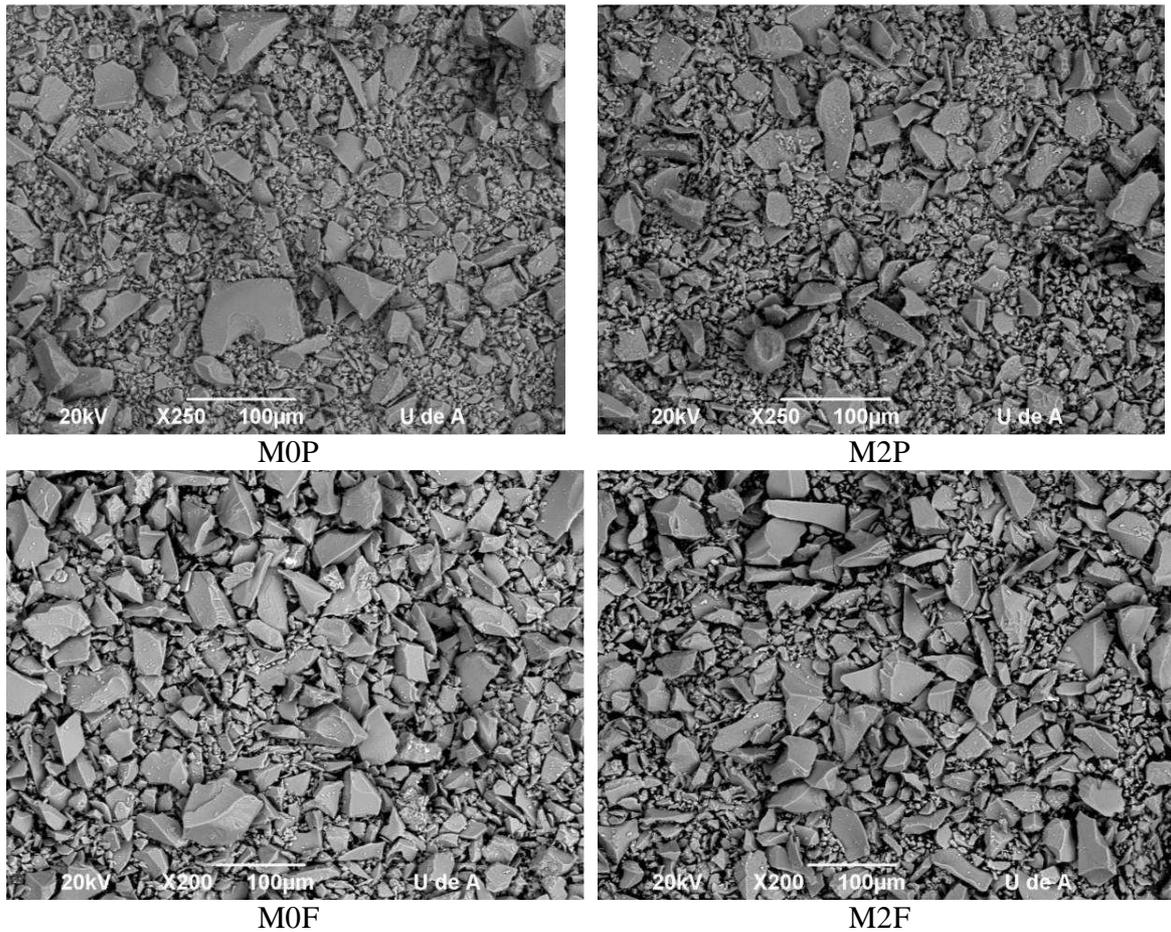


Figura 26. Imágenes SEM de la morfología de los polvos de vidrio bioactivo.

3.1.5 Densidad

La densidad es tal vez una de las propiedades más importantes de los vidrios, en este trabajo se determinó con el método del picnómetro y se relacionó este valor con cálculos teóricos importantes; pues es una propiedad intrínseca capaz de dar información sobre una estructura de corto alcance. La densidad está generalmente afectada por el reblandecimiento/compactación estructural, cambios en la configuración geométrica, número de coordinación, densidad de reticulación, dimensiones de los espacios intersticiales del cristal [80] y por la composición química.

Un parámetro muy realista que es utilizado para medir la compactación de la estructura del vidrio es la densidad del oxígeno (*oxygen density*). Esto se debe a que la densidad del oxígeno considera solo el efecto del oxígeno y desprecia el efecto de los otros componentes del vidrio [81]. Para calcular esta densidad se utilizó la ecuación 15.

$$\text{Densidad del oxígeno} = \text{Densidad del vidrio} \left(\frac{\text{peso molecular del oxígeno}}{\text{peso molecular del vidrio}} \right) \text{Ecuación 15}$$

El volumen molar de los vidrios puede ser usado para describir la estructura de la red y el arreglo de las unidades estructurales (*building units*), ya que trata directamente con la estructura espacial de la red de oxígenos [82].

El volumen molar de los vidrios fue calculado a partir de los valores de la densidad de acuerdo con la ecuación 16.

$$V_m = \frac{M}{D} \text{ Ecuación 16}$$

Donde M es el peso molar del vidrio y D es la densidad [83].

En la Tabla 20 se puede observar que la densidad decrece con la adición de MgO. Esto se debe a que el peso atómico y el radio iónico del magnesio son menores comparados con los del calcio. Puesto que el peso atómico del Mg (24,30 g/mol) y el Ca (40,08 g/mol) son significativamente diferentes la disminución de la densidad indica que el cambio en el peso atómico tiene un efecto más importante sobre el valor de la densidad que el radio iónico [81, 84].

Tabla 20. Densidad del vidrio bioactivo.

Código de la muestra	Densidad (g/cm ³)	Densidad de oxígeno (g/cm ³)	Volumen molar (cm ³)	Código de la muestra	Densidad (g/cm ³)	Densidad de oxígeno (g/cm ³)	Volumen molar (cm ³)
M0P	2,91	1,22	22,94	M0F	2,89	1,21	23,10
M2P	2,87	1,21	23,26	M2F	2,85	1,20	23,42

La presencia de cationes modificadores como el Mg²⁺ y el Ca²⁺ en la estructura de estos vidrios podría causar un aumento en el grado de polimerización de la estructura lo cual trae consigo también la disminución de la densidad [85]. La adición del 2% molar de MgO resultó en una pérdida de empaquetamiento de los átomos, llevando a una estructura de ablandamiento [86].

Al-Noaman y sus colaboradores (2012) trabajaron con el sistema 41,70 SiO₂-(44,14-X) CaO-XMgO-3,13ZnO – 5,20 Na₂O - 1K₂O – 4,70P₂O₅ (porcentaje en moles) y al calcular la densidad del oxígeno encontraron que esta aumentaba a medida que aumentaba el porcentaje de MgO. Lo cual fue atribuido a que el magnesio tiene un radio más pequeño que el calcio, por lo tanto tiene un poder de polarización mayor que el del calcio debido a su alta carga en relación con el tamaño y subsecuentemente tiene una alta fuerza de atracción para los oxígenos no enlazados. La otra explicación para este resultado es que el magnesio toma parte en la conectividad de la red y atrae más cationes y como resultado, la red del vidrio de silicato llega a ser más polimerizada [81]. En este caso se observa que la densidad del oxígeno disminuye ligeramente, al parecer el 2% molar de magnesio agregado a la composición química no es suficiente para ocasionar este efecto en la red del vidrio, sin embargo, esta leve disminución sugiere un cambio en el ambiente del oxígeno dentro de la red del vidrio[87].

En cuanto al volumen molar éste aumenta con la adición del MgO. Se podría tomar el incremento en el volumen molar como una evidencia del decrecimiento del carácter iónico y el incremento del carácter covalente de la red del vidrio [82]. Estos cambios en la densidad y en el volumen molar pueden ser entonces atribuidos a los cambios en la estructura del vidrio[88].

3.1.6 Caracterización del comportamiento térmico del polvo

El análisis térmico diferencial (DTA) se usa frecuentemente para determinar las temperaturas características asociadas con transiciones particulares que ocurren durante el calentamiento de los vidrios. Durante el análisis se varía linealmente la temperatura como función del tiempo y se mide la diferencia entre la muestra de vidrio y una de referencia inerte.

En las Figuras 27 y 28 se muestran los resultados del análisis DTA que se le realizaron a los polvos de ambas composiciones, con un tamaño de partícula menor de 75 micras y una velocidad de calentamiento de 4°C/min para el polvo de vidrio bioactivo utilizado como material de partida para los recubrimientos depositados por la técnica de proyección térmica por llama y 10°C/min para aquellos utilizados como materia prima en los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma. En la Tabla 21 se reportan las temperaturas asociadas con las transiciones particulares que ocurren durante el calentamiento de los vidrios.

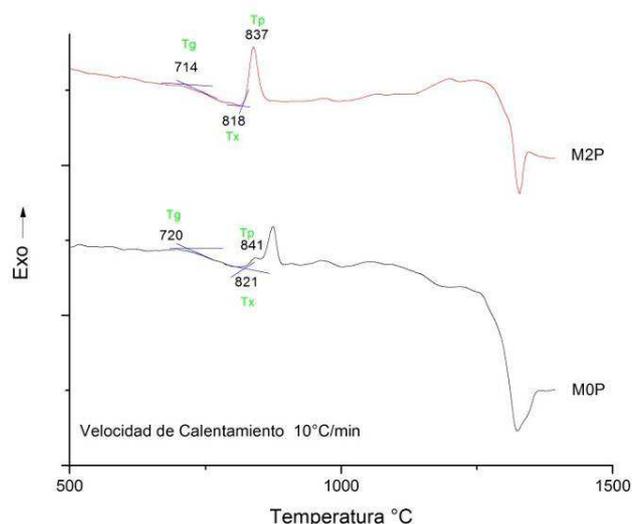


Figura 27. Temperaturas asociadas con las transiciones particulares del vidrio bioactivo utilizado como materia prima para los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma.

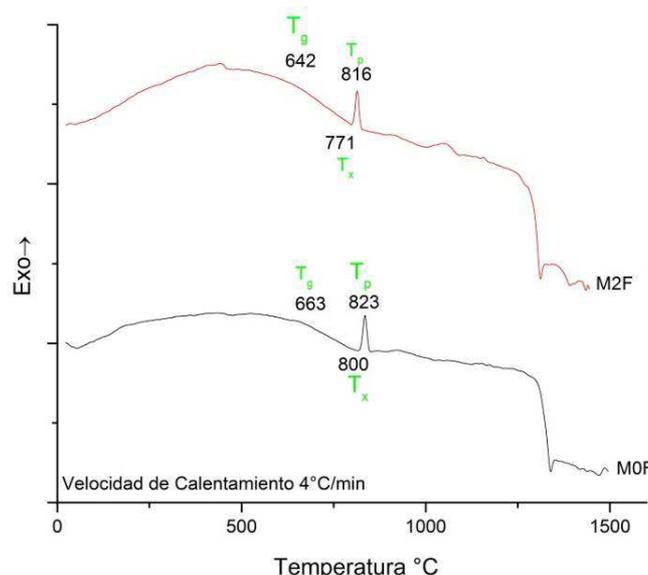


Figura 28. Temperaturas asociadas con las transiciones particulares del vidrio bioactivo utilizado como materia prima para los recubrimientos fabricados por proyección térmica por llama.

Tabla 21. Temperaturas asociadas con las transiciones particulares del vidrio bioactivo obtenidas por DTA

Código Muestra	Tg*	Tx	Tp	Tm	Código Muestra	Tg*	Tx	Tp	Tm
M0P	720	821	841	1490	M0F	663	800	823	1490
M2P	714	818	837	1423	M2F	642	771	816	1423

*Tg: temperatura de transición vítrea, Tx: Temperatura de inicio de la cristalización Tp: Temperatura de los picos exotérmicos y Tm: Temperatura de fusión.

La temperatura de transición vítrea, Tg, representa la temperatura a la cual se inicia el movimiento entre las cadenas y átomos que conforman el material y da una idea del grado de reticulación que tienen los vidrios estudiados y por lo tanto del grado de rigidez de los mismos [2], además se puede asociar con la solubilidad y degradación del vidrio, cristalización y propiedades mecánicas [89]. Cuando la estructura del vidrio se vuelve más rígida se manifiesta con el incremento de Tg [85].

S.J. Watts y sus colaboradores (2010) encontraron que el 86% del MgO puede actuar como un modificador, mientras que el 14% restante actúa como un formador de red. Como consecuencia, el MgO, entra en la estructura del vidrio como el tetraedro MgO₄ llevando a la polimerización de la red de silicato debido a la remoción de iones modificadores por la compensación de carga. Además se ha descubierto que el magnesio ayuda a la ventana de sinterización o rango de trabajo (T_x – T_g) y suprime la cristalización [90, 91].

En la Tabla 21 se puede observar que la Tg disminuye con la adición de MgO. O'Donnell (2011) propuso la hipótesis de que al reemplazar el CaO con el MgO hay un incremento en las unidades Q³ (tetraedro de sílice con 3 oxígenos enlazados y un oxígeno terminal), lo que puede ser debido a la formación de unidades [MgO₄]²⁻. La disminución en la temperatura de transición vítrea Tg puede estar relacionada con la baja fuerza de enlace de las unidades [MgO₄]²⁻ en el vidrio comparadas con las de las unidades [SiO₄]⁴⁻ en la red [21].

Las temperaturas T_g y T_x , definen el rango de sinterización teórico el cual es válido solo para esa fracción de tamaños de partícula y velocidad de calentamiento utilizado para el análisis DTA. Sin embargo, la tendencia relativa a sinterizar y cristalizar se puede extrapolar para otras fracciones y velocidades de calentamiento.

Cuanto mayor es la velocidad de calentamiento más se retarda la cristalización, que aparece a temperaturas más altas. Para velocidades de calentamiento más bajas aumenta la nucleación durante el calentamiento, lo cual produce una disminución de las temperaturas de inicio de la cristalización. Por otra parte, los procesos de cristalización están favorecidos por el pequeño tamaño de las partículas de partida con superficie específica alta. En éstas, la nucleación y la cristalización de tipo superficial resultan fenómenos termodinámicamente favorables[92].

3.1.6.1 Cálculo del Parámetro de Hruby

Hruby propuso un parámetro, K_H , obtenido de los datos arrojados por el DTA, este mide la estabilidad contra la cristalización en el calentamiento de los vidrios. El parámetro de Hruby es definido por la ecuación 17.

$$K_H = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_p} \quad \text{Ecuación 17}$$

Según Hruby, el valor más grande de K_H de una serie de vidrios indica una mayor estabilidad contra la cristalización en el calentamiento [27, 93, 94].

Otro parámetro utilizado para reflejar la relativa habilidad para formar cristales de los vidrios es la temperatura de transición vítrea reducida T_{RG} [94] . Ecuación 18.

$$T_{RG} = \frac{T_g}{T_m} \quad \text{Ecuación 18}$$

En la Tabla 22 se reportan los valores calculados del parámetro de Hruby y T_{RG} para los vidrios.

Tabla 22. Valor del Parámetro de Hruby y T_{RG} obtenido del DTA.

Código Muestra	K_H	T_{RG}	Código Muestra	K_H	T_{RG}
M0P	0,15	0,48	M0F	0,197	0,44
M2P	0,17	0,51	M2F	0,198	0,45

En investigaciones previas sobre nucleación en vidrios de silicato, se observó que vidrios estequiométricos que tienen una temperatura de transición vítrea reducida mayor a 0,58-0,60 muestran solo cristalización superficial (en su mayor parte heterogénea), mientras que los vidrios que tienen una T_{RG} menor a 0,58-0,60 muestran una nucleación homogénea interna. Cuando la $T_{RG} > 0,58-0,60$, el trabajo para la formación de clusters críticos a $T \sim T_{RG}$ es aún demasiado grande para producir una nucleación medible. Sin embargo, cerca o en la

interfaz, el trabajo para la formación de clústeres críticos y la viscosidad son más bajos que los valores en volumen que causan cristalización en la superficie. La transición de vidrios que muestran solo cristalización en la superficie a vidrios que muestran nucleación en volumen es explicada por un incremento en la velocidad de nucleación en volumen con un decrecimiento en la T_{RG} [95].

El MgO en cantidades superiores al 5% en peso tiene un efecto reductor sobre la viscosidad de estos vidrios. Como resultado de la disminución en la viscosidad, la movilidad y velocidades de difusión de los diferentes iones y complejos iónicos formadores de vidrio serán marcadamente incrementados durante el proceso de cristalización, llevando a más altas cristalizaciones[96].

Los resultados indican que las muestras M0P y M0F tienen una menor estabilidad contra la cristalización en el calentamiento que las muestras M2P y M2F. Las muestras presentan valores bajos de K_H , esto se debe a que tienen altas cantidades de CaO el cual facilita la desvitrificación. El MgO en proporciones del 3 al 4 % en peso eleva la viscosidad del vidrio. Además se puede concluir que los vidrios tienen una nucleación homogénea interna ya que los valores de la T_{RG} son menores a 0,58-0,60.

Las variaciones en los parámetros T_{RG} y K_H son debidas a las variaciones en las propiedades térmicas de los vidrios. Estos parámetros también dependen de la composición. Aún sí T_{RG} no da la amplitud del intervalo de la temperatura este también determina que tan cerca a la temperatura de liquidus comienza la disminución en la movilidad en el líquido para reducir la velocidad de nucleación, T_{RG} juega un papel crucial en la determinación de la habilidad para formar vidrios en una aleación porque cuanto más alta es la relación mayor es la capacidad para formar cristales [94].

3.1.6.2 Parámetro de Estabilidad Térmica

Un parámetro usualmente empleado para estimar la estabilidad de los vidrios es la estabilidad térmica (ΔT), la cual está definida por la ecuación 19.

$$\Delta T = T_x - T_g \text{ Ecuación 19}$$

Una gran diferencia entre T_x y T_g indica una mayor estabilidad térmica de los vidrios. Saad y Poulain obtuvieron otro criterio, el parámetro de estabilidad térmica (S). Ecuación 20

$$S = \frac{(T_p - T_x)(T_x - T_g)}{T_g} \text{ Ecuación 20}$$

El parámetro de estabilidad térmica S refleja la resistencia a la desvitrificación después de la formación del vidrio. En la ecuación 20, $(T_p - T_x)$ está relacionado con la velocidad de

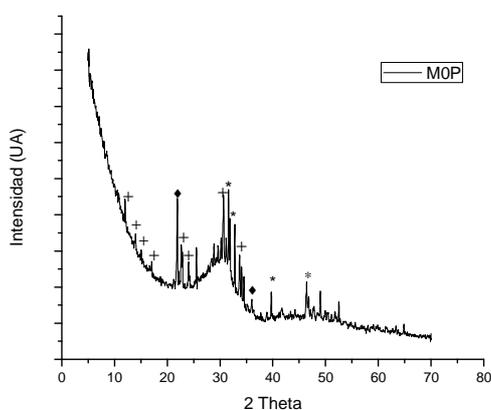
desvitrificación de las fases cristalinas. Por otro lado, altos valores de ($T_x - T_g$) retrasan el proceso de nucleación. Los valores de estabilidad térmica (ΔT) y el parámetro de estabilidad térmica S se reportan en la Tabla 23.

Tabla 23. Valores de ΔT y S obtenidos del DTA.

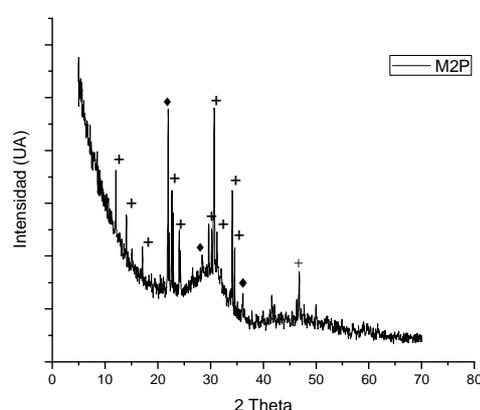
Código Muestra	ΔT	S	Código Muestra	ΔT	S
M0P	103	2,87	M0F	137	4,75
M2P	98	2,59	M2F	129	9,04

3.1.7 Difracción de Rayos X

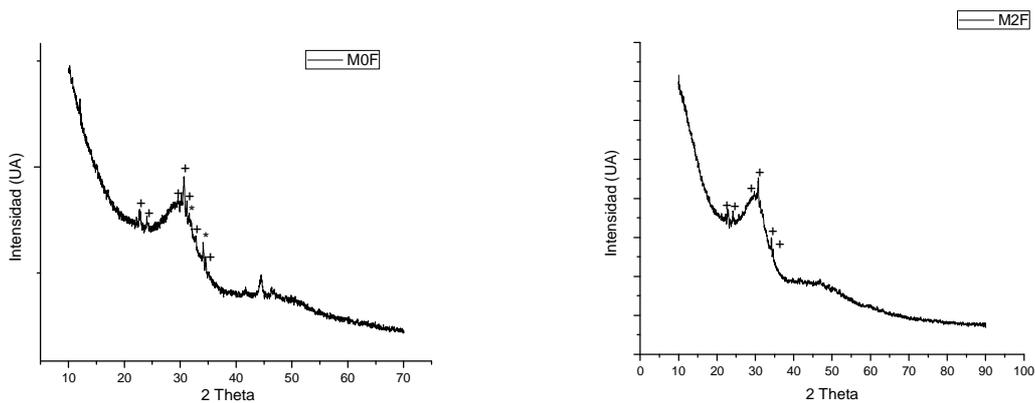
La Figura 29 muestra que las fases principales son la cristobalita, fosfato de calcio (whitlockita) e hidroxiapatita para la muestra M0P. En la muestra M2P se evidencian las mismas fases de la M0P, excepto la hidroxiapatita. En la muestra M0F se encuentran las fases fosfato de calcio (whitlockita) e hidroxiapatita mientras que en la muestra M2F se evidencia solamente la fase fosfato de calcio (whitlockita).



a) M0P: + Whitlockita $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, \blacklozenge Cristobalita SiO_2 , * Hidroxiapatita,



b) M2P: + Whitlockita $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, \blacklozenge Cristobalita SiO_2



c) M0F: + Whitlockita $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, * Hidroxiapatita.

d) M2F: + whitlockita $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Figura 29. Difractogramas de las muestras de vidrio bioactivo.

Irena Waclawska y sus colaboradores (2006) estudiaron vidrios de los sistemas $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MgO-K}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-K}_2\text{O}$. Los resultados obtenidos indicaron que los vidrios de silicato-fosfato que contienen un solo modificador en la forma de iones de Mg^{2+} o Ca^{2+} tienen una habilidad relativamente baja para la cristalización pero con el incremento en la cantidad de estos modificadores en la estructura aumenta también su habilidad para cristalizar. En los vidrios que contenían iones de Mg^{2+} como modificadores su habilidad para cristalizar aparece cuando la relación MgO/SiO_2 es aproximadamente 0,61 obteniéndose fases cristalinas como el silicato de magnesio Mg_2SiO_4 . En aquellos vidrios que tenían como ion modificador el Ca^{2+} su habilidad para cristalizar se observaba cuando la relación CaO/SiO_2 estaba alrededor de 0,24. Encontrándose como fases cristalinas fosfato de calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y silicato de calcio Ca_2SiO_4 . La habilidad de los vidrios para cristalizar, así como su progreso y el tipo de fase cristalina formada depende de la proporción entre los componentes formadores de la estructura del vidrio [85].

En la Tabla 24 se reporta el porcentaje de cristalización y la Relación MgO/SiO_2 y CaO/SiO_2 para cada uno de los vidrios.

Tabla 24. Porcentaje de fase cristalina de las muestras de polvo de vidrio bioactivo.

Código de la Muestra	%de Cristalinidad	Código de la Muestra	% de Cristalinidad	Relación MgO/SiO_2	Relación CaO/SiO_2
M0P	66,44	M0F	2,56	0	1,87
M2P	45,71	M2F	2,43	0,06	1,81

En la Figura 29 se observa que las muestras M0P y M2P a pesar de que fueron enfriadas rápidamente en agua, presentan un porcentaje de cristalización importante, esto debido a que la relación CaO/SiO_2 es alta lo que promueve la formación de ortofosfatos de calcio, y al ser más alta la relación CaO/SiO_2 en la muestra M0P el porcentaje de cristalinidad es mayor. En las muestras M0F y M2F el porcentaje de cristalinidad es bajo, sin embargo la muestra M0F presenta un % de cristalinidad ligeramente superior al de la muestra M2F.

La fase amorfa del vidrio es de gran importancia, porque la velocidad de liberación de los constituyentes está determinada en gran medida por esta estructura [63].

3.1.8 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman y la resonancia magnética nuclear han sido ampliamente utilizadas para estudiar la estructura de los vidrios. Diversos estudios revelan que los vidrios de sílice y fosforo se pueden describir por unidades aniónicas. En el caso de los vidrios base sílice se encuentran las siguientes unidades, llamadas especies Q, usadas generalmente en estudios de resonancia magnética nuclear: SiO_4^{4-} (Q^0 monómeros de ortosilicato), $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (Q^1 , dimeros disilicato), $\text{Si}_2\text{O}_4^{4-}$ (Q^2 , cadenas y anillos, metasilicatos), $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ (Q^3 , filosilicatos) y SiO_2 (red de SiO_4 totalmente polimerizada, Q^4 , tectosilicatos). [97].

En los vidrios de fosfato se encuentran las siguientes unidades: PO_4^3 tiene un tetraedro de P con 4 oxígenos no enlazados (Q^0 monómeros de ortofosfato), P_2O_7^4 tiene un tetraedro de P con un oxígeno enlazado y 3 oxígenos no enlazados (unidades de pirofosfato Q^1), PO_3 tiene un tetraedro de fósforo con dos oxígenos enlazados y 2 oxígenos no enlazados (unidades de metafosfatos Q^2). La estructura cristalina de P_2O_5 consiste de una red de tetraedro de fósforo con 3 oxígenos enlazados y un oxígeno terminal (Q^3) [98].

La presencia de especies Q en un vidrio está relacionada al número de oxígenos no enlazados (ONE) por cada catión tetraedral (ONE/T, T= cationes tetraedros coordinados) [97].

En la Figura 30 se encuentran los espectros Raman correspondientes a cada uno de los polvos en estudio.

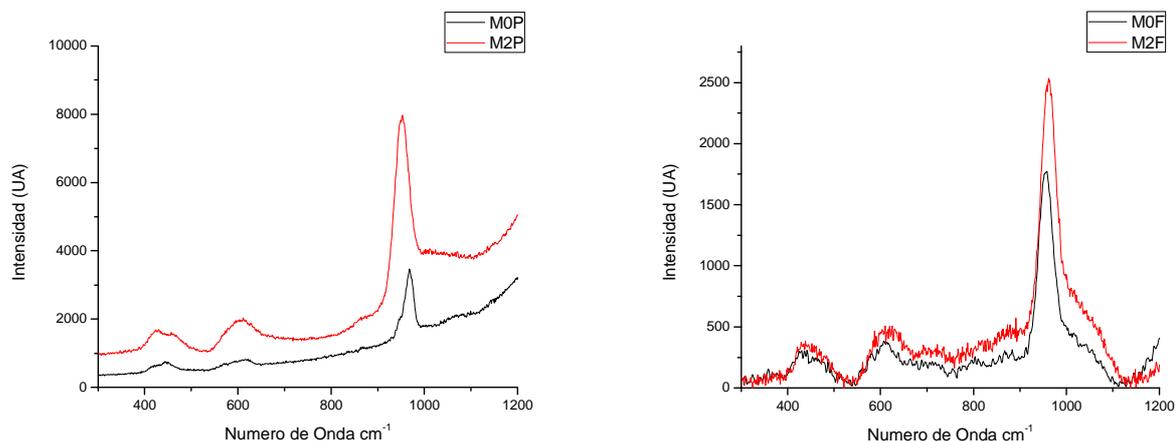


Figura 30 Espectro Raman de las muestras de vidrio bioactivo de partida para los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma y por llama.

La cristalinidad de las muestras se puede relacionar directamente con la intensidad y con el ancho de los picos del espectro Raman, mientras más agudo sea el pico mayor es el grado de cristalinidad. Del ancho de los picos de los vidrios estudiados se puede deducir que éstos están parcialmente cristalizados, lo que está de acuerdo con los datos arrojados en la

difracción de rayos X [99]. Los espectros de los vidrios bioactivos están compuestos de bandas anchas, por lo cual se realizó una deconvolución de los picos y se asignaron los modos vibracionales teniendo en cuenta las vibraciones características de los vidrios de silicato – fosfato. La deconvolución es un proceso que permite modelar un número de picos ideales sobre un conjunto complejo de picos superpuestos. Este método puede ser útil para determinar las posiciones exactas, anchuras, alturas y áreas de cada pico en un conjunto de picos superpuestos [100].

La deconvolución de los espectros Raman se realizó con el software Peakfit 4.12 utilizando una función de Voigt G/L, como se muestra en la Figura 31.

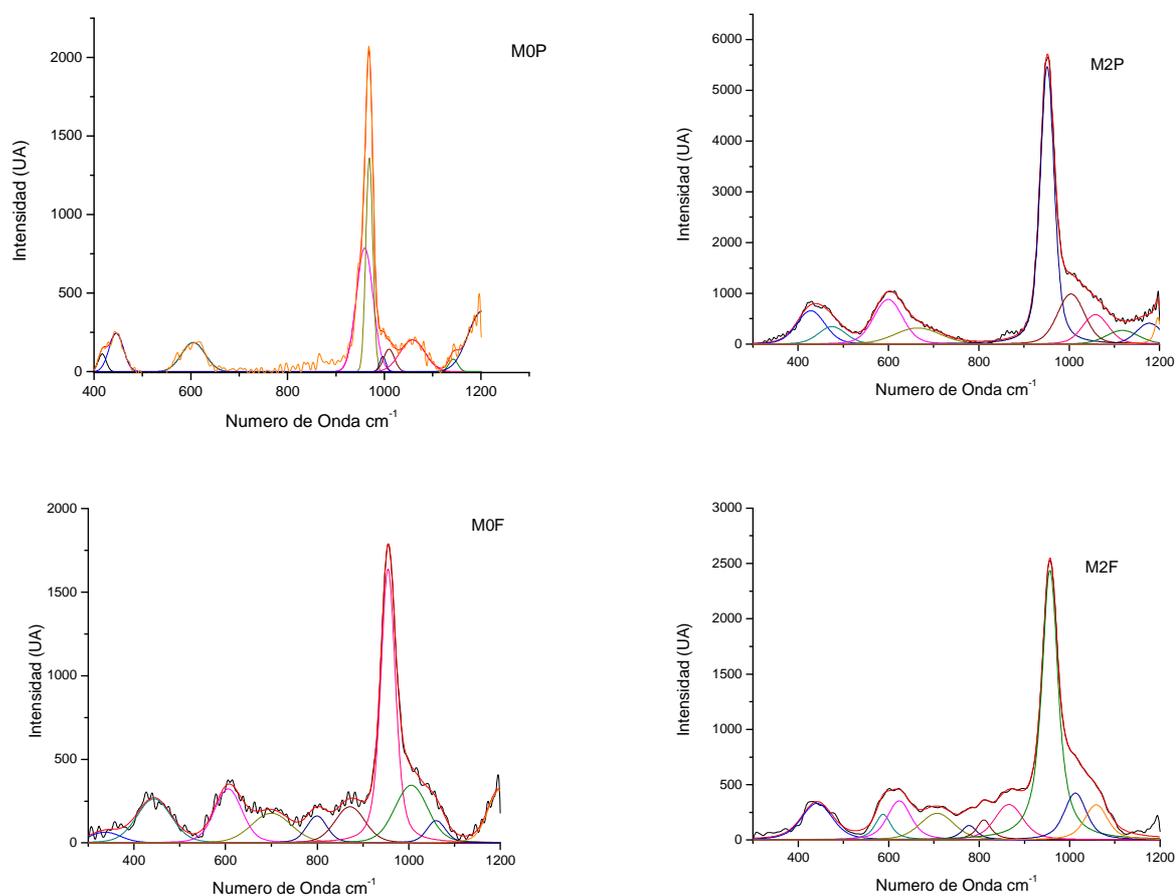


Figura 31. Deconvolución de los espectros Raman de las muestras de vidrio bioactivo utilizados como material de partida para los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma y por llama.

La espectroscopía Raman provee información acerca de los distintos grupos estructurales del material y sus estados vibracionales [2], por lo tanto, las distintas bandas encontradas en la Figura 30 y 31 corresponden a los grupos estructurales presentes en los vidrios estudiados.

En la Tabla 25 se enumeran los diferentes modos de vibración encontrados en las muestras estudiadas.

Tabla 25. Frecuencias Raman de los polvos de vidrio bioactivo utilizados como materia prima para los recubrimientos.

MOP	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	417	0,02	Tensión simétrica de la unidad PO ₄ (Q ⁰) [101, 102]
Pico 2	446	0,08	Tensión simétrica de la unidad PO ₄ (Q ⁰) [101, 102]
Pico 3	605	0,10	Vibración Si-O-Si que envuelve el movimiento perpendicular al Si [97]
Pico 4	960	0,30	Tensión (PO ₄) _{sim} (Q ⁰) [2]
Pico 5	969	0,21	Tensión (POP) _{sim} (Q ¹) [101], v _s Si-O-Si [103]
Pico 6	997	0,01	Tensión de las unidades O-P-O del P ₂ O ₅ [97]
Pico 7	1010	0,03	Tensión (PO ₄) _{sim} (Q ⁰) [2, 17, 101]
Pico 8	1059	0,11	Tensión (PO ₃) _{sim} (Q ₁) [2]
Pico 9	1143	0,02	Tensión (PO ₂) _{sim} (Q ²) [2]
Pico 10	1178	0,12	Tensión (PO ₂) _{sim} (Q ²) [2, 101]

M2P	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	428	0,09	Tensión simétrica de los enlaces P-O y O-P-O de la unidad PO ₄ (Q ⁰) [101, 102]
Pico 2	475	0,04	Si-O-Si
Pico 3	599	0,12	Tensión simétrica de los enlaces P-O y O-P-O de la unidad PO ₄ (Q ⁰) [101]
Pico 4	665	0,06	modo de oscilación Si-O-Si [104]
Pico 5	951	0,39	Tensión (PO ₄) _{sim} (Q ⁰) [2]
Pico 6	1004	0,12	Estiramiento del enlace O-P-O de la unidad P ₂ O ₅ [97]
Pico 7	1058	0,07	Tensión (PO ₃) _{asim} (Q ¹) [2]
Pico 8	1118	0,04	Tensión (PO ₃) _{sim} (Q ¹) [2]
Pico 9	1177	0,04	Tensión (PO ₂) _{sim} (Q ²) [2]
Pico 10	1196	0,13	Tensión (PO ₂) _{sim} (Q ²) [2]

M0F	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	337	0,02	Tensión simétrica de la unidad PO ₄ (Q ⁰) [101]
Pico 2	444	0,11	Modo simétrico de flexión de PO ₄ (Q ⁰) [105]
Pico 3	606	0,11	flexión del enlace Si-O-Si [104]
Pico 4	700	0,08	Tensión (POP) _{sim} (Q ²) [2]
Pico 5	799	0,04	Vibración asociada con la asimetría Si-O-Si y los modos de estiramiento simétrico [2]
Pico 6	872	0,08	Vibración asociada con la asimetría Si-O-Si y los modos de estiramiento simétrico [2]
Pico 7	955	0,32	Tensión (PO ₄) _{sim} (Q ⁰) [2, 17, 101]

Pico 8	1005	0,13	Estiramiento del enlace O–P–O de la unidad P ₂ O ₅ [97]
Pico 9	1060	0,03	Tensión (PO ₃) _{asim} (Q ¹) [2]
Pico 10	1198	0,05	Tensión (PO ₂) _{sim} (Q ²) [2]

M2F	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	441	0,09	PO ₄ (Q ⁰) [101]
Pico 2	587	0,04	flexión del enlace Si-O-Si [104]
Pico 3	623	0,08	flexión del enlace Si-O-Si [104]
Pico 4	707	0,07	Tensión (POP) _{sim} (Q ²) [2]
Pico 5	778	0,02	Tensión (POP) _{sim} (Q ¹) [2]
Pico 6	810	0,03	SiO ₄ (Q ⁰) [106]
Pico 7	866	0,08	SiO ₄ (Q ⁰) [106]
Pico 8	957	0,42	Tensión (PO ₄) _{sim} (Q ⁰) [2, 17, 101]
Pico 9	1013	0,09	Estiramiento del enlace O–P–O de la unidad P ₂ O ₅ [97]
Pico 10	1051	0,07	Tensión (PO ₃) _{asim} (Q ¹) [2]

En la Tabla 25 se incluyó como referencia el porcentaje de área obtenido de la deconvolución de los picos (intensidad relativa) para todas las especies encontradas, el cual puede ser relacionado con la abundancia relativa de dichas especies en el vidrio [97]. Las intensidades Raman, por lo general, son directamente proporcionales a la concentración de la especie activa [107].

En el caso de estos vidrios es mayor la contribución de las vibraciones relacionadas con el fósforo debido a su rol como formador de red y a que hay una cantidad considerable de este óxido en la composición química (11% molar de P₂O₅). En la Figura 29 se aprecia que los polvos están parcialmente cristalizados predominando las fases hidroxiapatita y fosfato de calcio (whitlockita) que son ortofosfatos de calcio.

Todos los vidrios exhiben una fuerte banda alrededor de 956 cm⁻¹ y bandas más débiles alrededor de 444,5 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones asimétricas del enlace P-O del grupo PO₄³⁻ perteneciente a la hidroxiapatita, a los fosfatos de calcio amorfo o grupos Q⁰ [17, 101, 108, 109]. La adición del 2% molar de MgO aumenta la intensidad de la banda cercana a 956 cm⁻¹. En las Figuras 30 y 31 se observa claramente que la intensidad de los picos pertenecientes al grupo PO₄³⁻ es mayor en la muestra M2P y M2F que en la muestra M0P y M0F, lo cual significa que hay una mayor cantidad de estas unidades en dichas muestras.

En todas las muestras se evidencia la presencia de unidades Q⁰ (atribuidas a las vibraciones del ortofosfato), Q¹ (atribuidas a las vibraciones del pirofosfato) y en menor cantidad unidades Q². En estos vidrios el fósforo generalmente está presente en una estructura de ortofosfato y en consecuencia se cristalizará como tal [110], lo cual está de acuerdo con lo encontrado en los difractogramas de las muestras (Figura 29).

Dependiendo de la composición molar del óxido metálico, $xM_2O(1-x)P_2O_5$ presente en la composición del vidrio, se puede obtener principalmente tres tipos de vidrios, los de ultrafosfato, los de metafosfato y los de pirofosfato.

Para el caso de esta investigación, los vidrios bioactivos son de pirofosfato, también conocidos como vidrios inversos, corresponden a aquellos vidrios cuyo contenido de óxidos modificadores ($CaO + MgO$) está entre 56 y 58 % molar y el contenido de óxidos formadores de red ($SiO_2 + P_2O_5$) está entre 42 y 44% molar [111], además de eso tienen un contenido en P_2O_5 inferior al 30% molar y por lo tanto, con un alto porcentaje de óxidos modificadores de red. Estos vidrios tienden a cristalizar espontáneamente en sistemas simples, por lo que este tipo de vidrios generalmente son elaborados dentro de sistemas bastante complejos, con la adición de óxidos metálicos como el MgO . La estructura de este tipo de vidrios consiste únicamente de grupos Q^1 y Q^0 , es decir, están compuestos por 4 unidades P_2O_7 y PO_4 [2], sin embargo, en la Tabla 25 se observa la presencia de pequeñas cantidades de unidades Q^2 .

Los vidrios de pirofosfato se caracterizan por poseer una elevada estabilidad química, además este tipo de estructura permite elaborar vidrios con una relación Ca/P muy cercana a la de la fase mineral del hueso, lo cual es muy interesante en el caso de las aplicaciones biomédicas ya que esto posibilita la obtención de vidrios bioactivos. Esta última propiedad abre nuevas perspectivas tanto en el campo de la cirugía ortopédica como en el de la ingeniería de tejidos [2].

3.1.9 FTIR

En la Figura 32 se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a cada uno de los polvos en estudio.

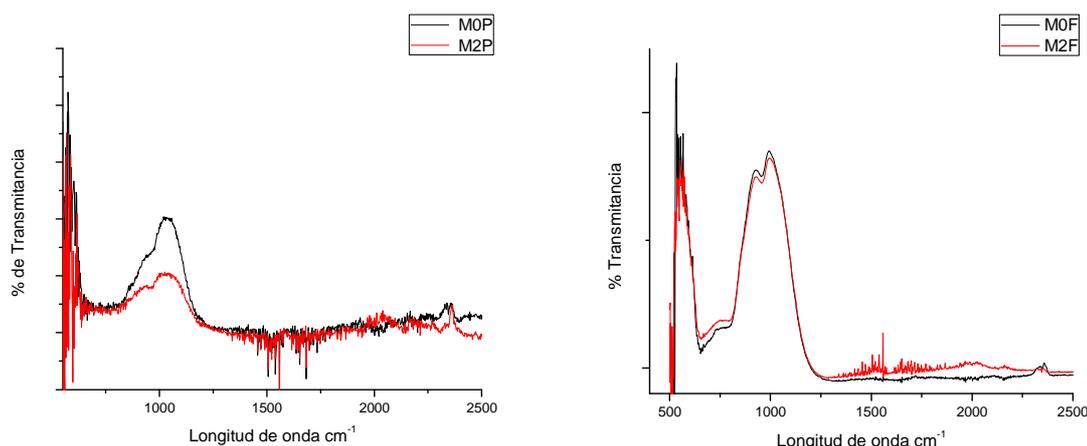


Figura 32. Espectro Infrarrojo de las muestras de vidrio bioactivo utilizados como material de partida para los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma y por llama.

Los espectros consisten de bandas de absorción relativamente anchas. Este ancho puede reflejar el desorden estructural de los diferentes grupos estructurales del fosfato y del silicato. Estos grupos pueden ser interconectados de diferentes maneras incrementando el número de modos vibracionales permitidos, obteniéndose por lo tanto el ensanchamiento de los picos de absorción. Se realizó la deconvolución de los espectros infrarrojo para determinar los parámetros de absorción de las bandas, las cuales pueden ser sensibles a los cambios de orden intermedio en la matriz vítrea [112]. Para realizar la deconvolución se utilizó el software Peakfit 4.12 empleando una función de Voigt G/L, como se muestra en la Figura 33 y en la Tabla 26.

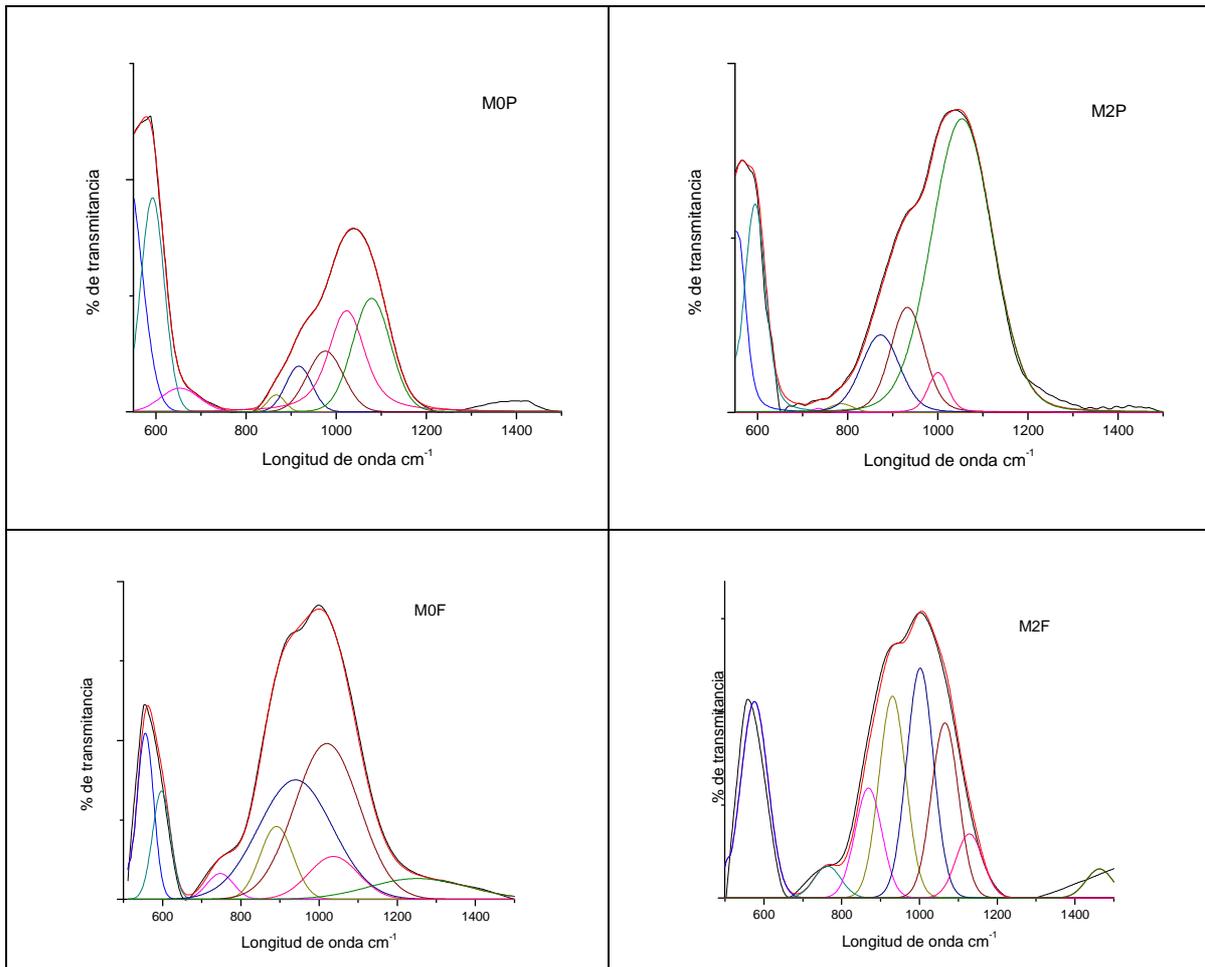


Figura 33. Deconvolución de los espectros infrarrojos de las muestras de vidrio bioactivo utilizados como material de partida para los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma y por llama.

Tabla 26. Frecuencias del Infrarrojo de los polvos de vidrio bioactivo utilizados como materia prima para los recubrimientos.

MOP	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	552	0,11	Enlace P-O[34, 47, 113, 114],
Pico 2	592	0,23	Enlace P-O[15, 34, 47, 113]
Pico 3	653	0,04	Tensión simétrica POP[101]
Pico 4	867	0,02	Tensión simétrica POP[101], Enlace Si-O ν_1
Pico 5	917	0,06	Tensión simétrica POP[101], tensión del enlace Si-O (2 oxígenos no enlazados) [47, 113, 115]
Pico 6	976	0,11	Tensión simétrica PO ₄ ³⁻ [87]
Pico 7	1023	0,22	Tensión simétrica PO ₄ ³⁻ [87]
Pico 8	1078	0,21	Tensión Si-O-Si[30, 113]

M2P	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	552	0,05	Enlace P-O[34, 47, 113]
Pico 2	591	0,14	Enlace P-O[34, 47, 113]
Pico 3	732	0,002	Tensión simétrica POP[101], tetraedro Si-O-Si[47]
Pico 4	783	0,007	Tensión simétrica POP [101], tetraedro Si-O-Si[47]
Pico 5	870	0,09	Tensión asimétrica POP [101], tensión del enlace Si-O (2 oxígenos no enlazados) [47, 113, 115, 116] ,
Pico 6	930	0,12	Tensión simétrica POP (Q ₂) [101, 112],
Pico 7	998	0,03	Tensión simétrica PO ₄ ³⁻ [87]
Pico 8	1052	0,56	Tensión simétrica PO ₄ ³⁻ [87]

M0F	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	551	0,09	Enlace P-O[34, 47, 113]
Pico 2	592	0,06	Enlace P-O[34, 47, 113]
Pico 3	745	0,02	Tensión simétrica POP [101], tetraedro Si-O-Si[47]
Pico 4	891	0,08	Tensión simétrica POP [101], tensión del enlace Si-O (2 oxígenos no enlazados) [47, 113, 115]
Pico 5	940,13	0,29	Tensión simétrica POP [101], [101], tensión del enlace Si-O (2 oxígenos no enlazados) [47, 113, 115]
Pico 6	1021	0,33	Tensión simétrica PO ₄ ³⁻ [87]
Pico 7	1038	0,07	Tensión simétrica PO ₄ ³⁻ [87]
Pico 8	1256	0,06	Tensión asimétrica (PO ₂) [87, 101]

M2F	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	566	0,19	Enlace P-O[34, 47, 113]
Pico 2	756	0,03	Tensión simétrica POP [101], tetraedro Si-O-Si[47]
Pico 3	862	0,11	Tensión simétrica POP [101], tensión del enlace Si-O

			(2 oxígenos no enlazados) [47, 113, 115, 116]
Pico 4	925	0,20	Tensión simétrica POP [101], tensión asimétrica de los oxígenos no enlazados del enlace Si-O en [SiO ₄]
Pico 5	997	0,22	Tensión simétrica PO ₄ ³⁻ [87]
Pico 6	1061	0,17	tetraedro Si-O-Si[47]
Pico 7	1124	0,06	Tensión asimétrica (PO ₂) [101]
Pico 8	1462	0,02	

Los espectros de Infrarrojo muestran para todos los vidrios, picos correspondientes a los grupos ortofosfatos Q⁰ (tensión simétrica de PO₄³⁻ entre 960 – 1060 cm⁻¹), pequeños picos correspondientes a las tensiones simétricas del enlace P-O-P (725-960 cm⁻¹) y al enlace P-O (550-593cm⁻¹). Solo la muestra M0F muestra un pequeño pico en 1255 cm⁻¹ perteneciente a la tensión asimétrica (PO₂) del grupo metafosfato. La región del ortofosfato fue asignada a la tensión simétrica del grupo PO₄³⁻ por lo cual los átomos de oxígeno no enlazados están unidos al átomo de fósforo en el tetraedro de fosfato Q⁰ [87].

Cuando la sustitución de CaO por MgO es inferior al 4% molar, la ausencia de cambios en el espectro FTIR podría indicar que el MgO ingresa en la estructura del vidrio como formador de red tal y como predijo Watts y sus colaboradores [91].

La intensidad de los picos pertenecientes a los grupos ortofosfatos en la muestras M2P decreció con el contenido de MgO, lo cual se puede deber al hecho de que la densidad de los enlaces PO decrece con la adición de MgO [86], lo cual se puede atribuir a que el radio del Mg²⁺ es más pequeño que el del Ca²⁺[91].

3.2 Caracterización de los recubrimientos

3.2.1 Sustratos

3.2.1.1 Acero AISI 316L

El análisis químico del acero AISI 316L fue realizado por espectrometría de emisión óptica en un equipo OES 5500. La Tabla 27 reporta la composición química del Acero.

Tabla 27. Composición química del acero inoxidable AISI 316L (% en peso).

Acero Inoxidable AISI 316L	
% Fe	68,95
% C	0,037
% Si	0,45
% Mn	1,54
% S	0,023
% P	0,045
% Ni	10,20
% Cr	16,19

% Mo	2,040
% Al	0,013
% Cu	0,427
% Ti	0,010
% V	0,064

3.2.1.2 Aleación Ti6Al4V

La composición química de la aleación Ti6Al4V fue suministrada por el fabricante y cumple con la norma ASTM F 136. En la Tabla 28 se muestra la composición química de dicha aleación.

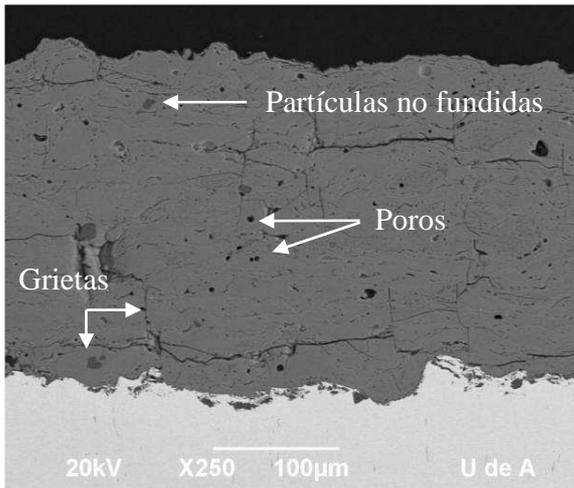
Tabla 28. Composición química Ti6Al4V (% en peso).

Aleación Ti6Al4V	
% N	0,0050
% C	0,0080
% H ₂	0,0022
% Fe	0,2000
% O	0,1300
% V	4,0700
% Al	6,2600
% Ti	89,275

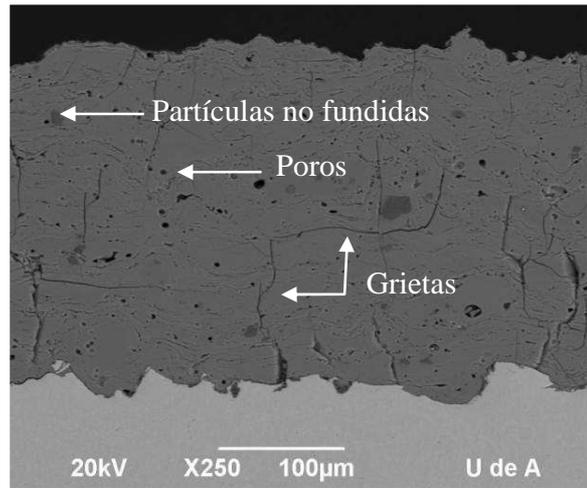
3.2.2. Caracterización físico-química y estructural de los recubrimientos

3.2.2.1 Caracterización microestructural de los recubrimientos mediante Microscopía Electrónica de Barrido

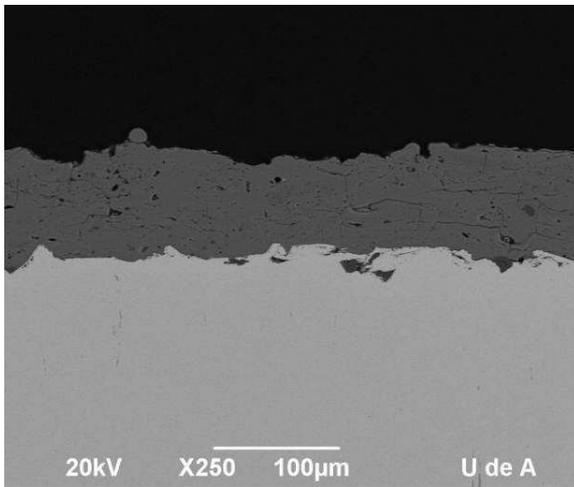
En las Figuras 34 y 35 se muestran las micrografías de las sección transversal pulida de los recubrimientos de vidrio bioactivo, obtenidas utilizando un microscopio electrónico de Barrido. Previamente los recubrimientos fueron sometidos a un proceso de pulido con lija No 2000 seguido de un pulido manual en disco giratorio con paños, inicialmente con la adición de alúmina de 0,5 μm y finalizando con pasta de diamante de 1 μm .



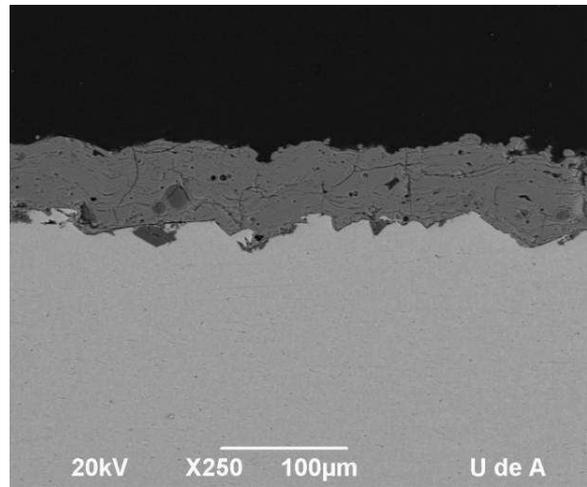
OHP Acero AISI 316L



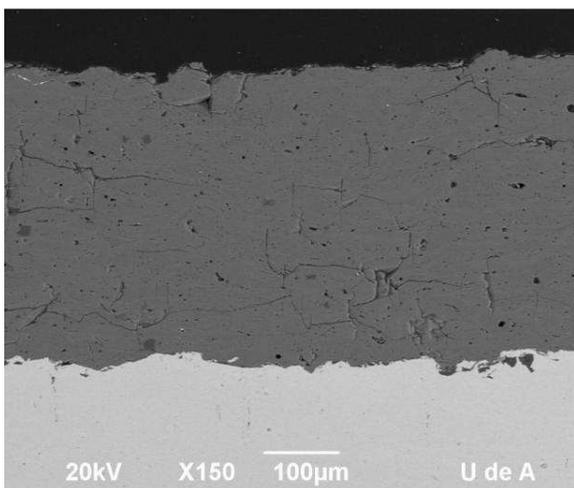
OHP AlTiV



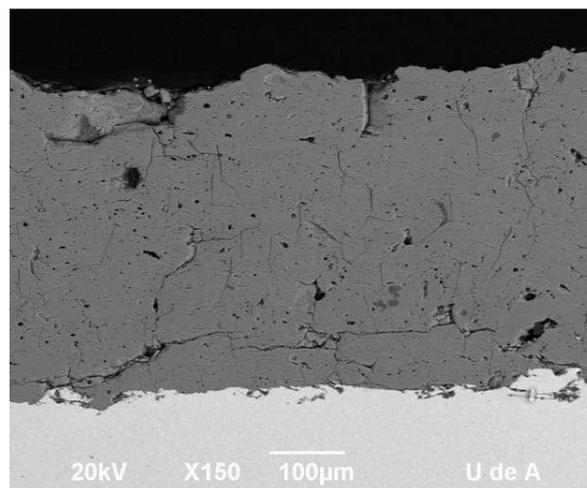
OLP Acero AISI 316L



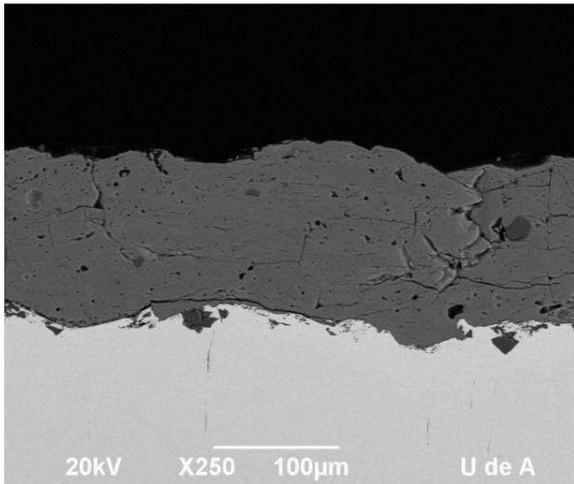
OLP AlTiV



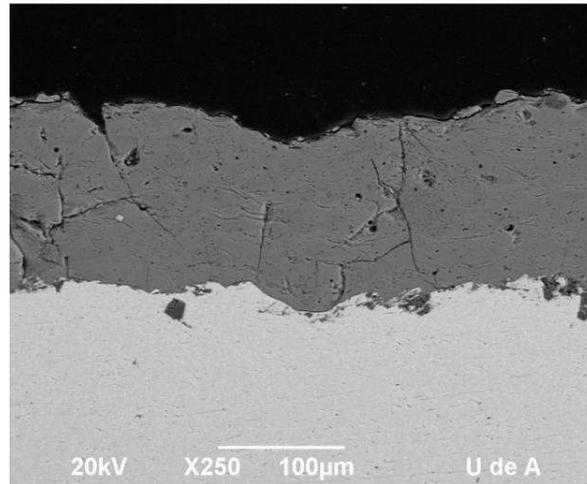
2HP Acero AISI 316L



2HP AlTiV

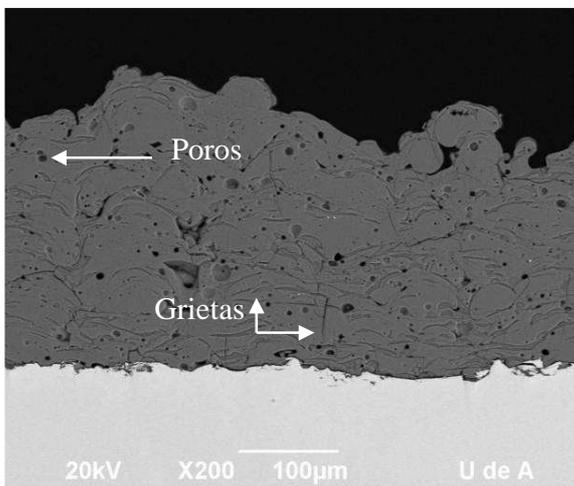


2LP Acero AISI 316L

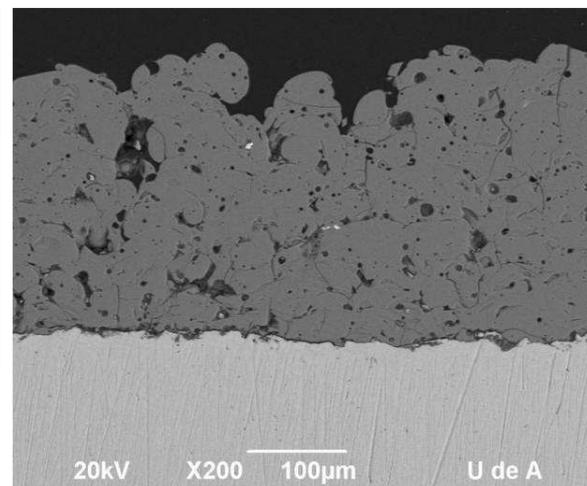


2LP AlTiV

Figura 34. Sección transversal pulida de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados mediante proyección térmica por plasma.



0HF Acero AISI 316L



0HF TiAlV

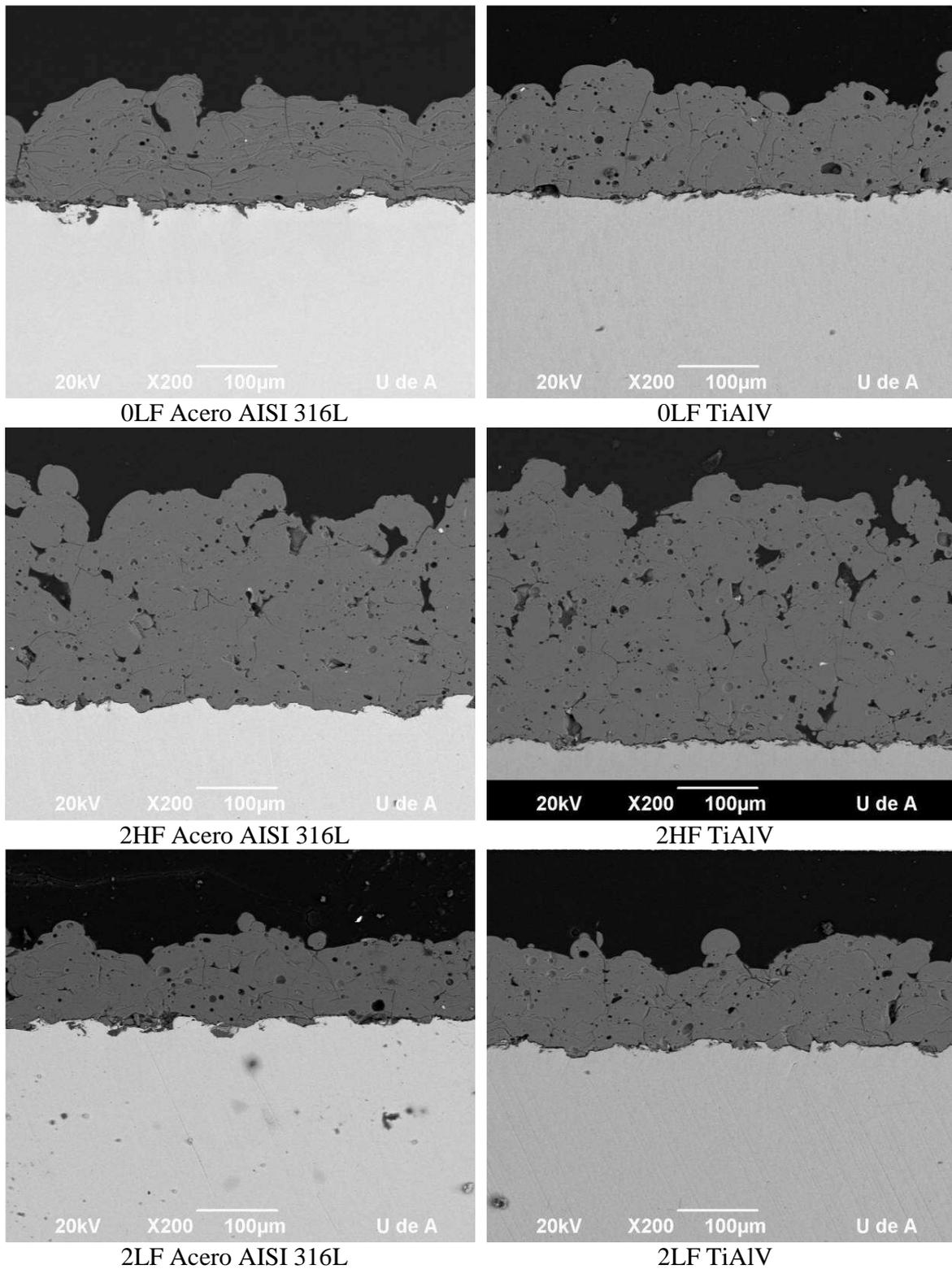


Figura 35. Sección transversal de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados mediante proyección térmica por llama.

En todos los recubrimientos se observan grietas perpendiculares y paralelas a la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato. Las grietas perpendiculares son producidas por los esfuerzos residuales generados durante el enfriamiento de los recubrimientos, mientras que las grietas paralelas a la superficie del sustrato son asociadas a problemas en la interfaz entre las lamelas [117]. Se observa además poros y partículas no fundidas. En general los recubrimientos presentan una buena adherencia en la interfaz con el sustrato, sin embargo parece ser mejor en los recubrimientos fabricados por plasma.

En la Figura 36 se muestra la sección transversal del recubrimiento 2HF Ti que muestra una fractura frágil y confirma la presencia de lamelas bien aplanadas, partículas redondeadas con poros esféricos centrales y partículas resolidificadas.

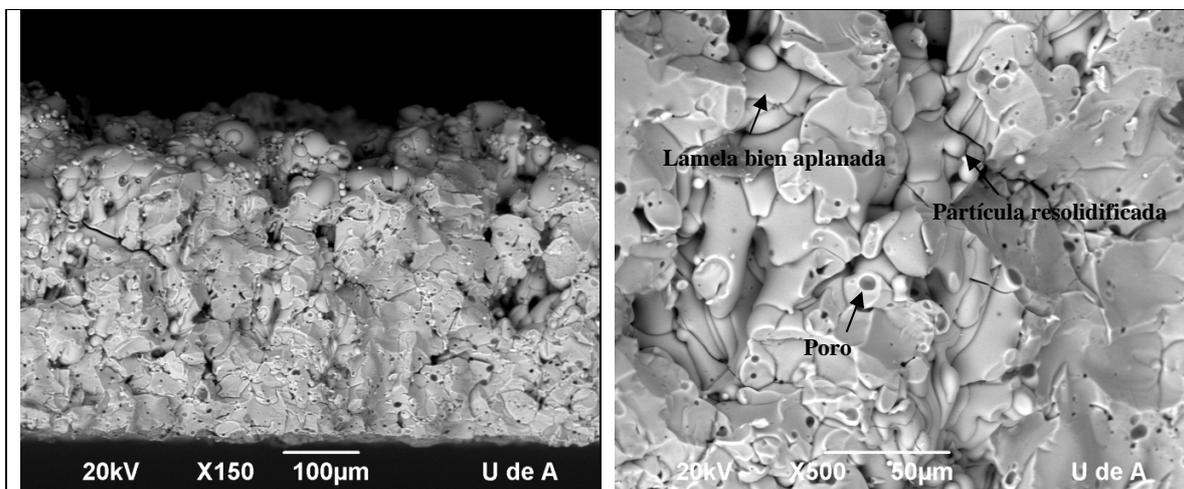
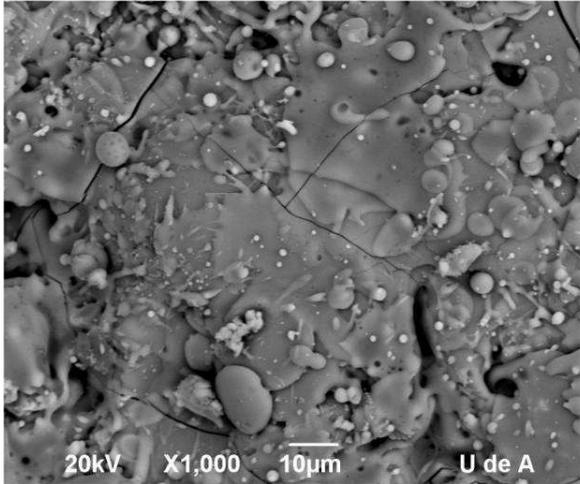


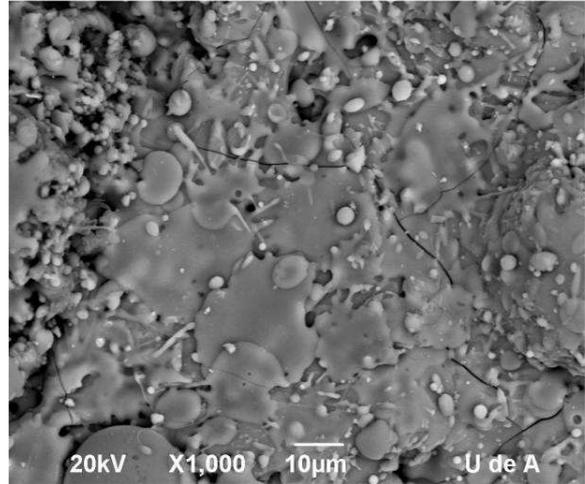
Figura 36. Micrografías de la superficie de fractura del recubrimiento de vidrio bioactivo 2HF Ti.

En la Figura 37 y 38 se muestran las micrografías de la superficie libre de los recubrimientos obtenidos por la técnica de proyección térmica por plasma y por llama, en las cuales se observan splats, partículas esféricas producidas por las salpicaduras de partículas fundidas al impactar sobre la superficie o partículas que se resolidificaron, partículas de formas irregulares pertenecientes al polvo de partida que no se fundieron completamente, poros debidos a la contracción de las partículas fundidas cuando llegan a la superficie y solidifican y a la presencia de gases atrapados además de algunas grietas ocasionadas por la presencia de esfuerzos residuales.

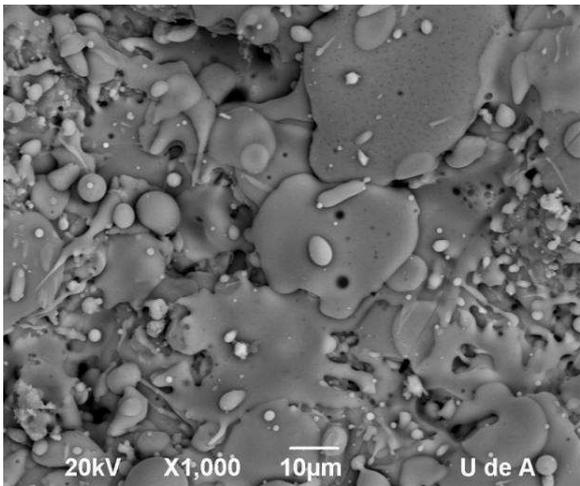
La formación de microporos, poros abiertos o poros cerrados causados por el flujo constante de gas dentro una gota podría ser explicado usando la dinámica de una burbuja esférica dentro de un líquido, a condición que las partículas fueran totalmente fundidas durante el proceso de proyección. Se postula que cuando las gotas golpean el sustrato, el gas disuelto dentro de la gota es sujeto a la descompresión repentina y la dificultad para la salida del gas promueve la formación de los poros abiertos. La velocidad con la que la partícula golpea sobre el sustrato juega un papel importante en la determinación de la estructura del poro [118].



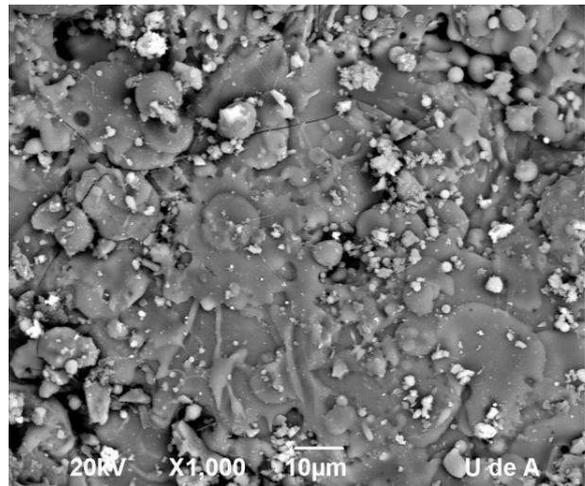
OHP Ti6Al4V



OPL Acero AISI 316L

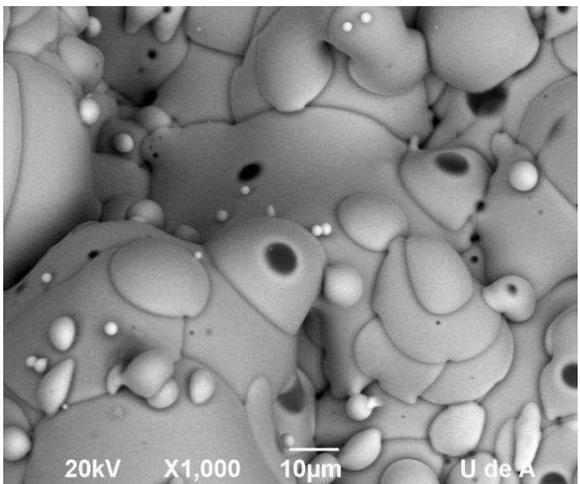


2HP Acero AISI 316L

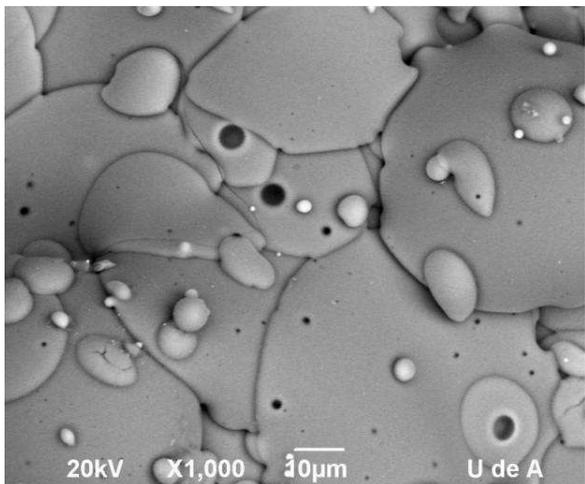


2LP Acero AISI 316L

Figura 37. Micrografía de la superficie libre de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados mediante proyección térmica por plasma.



OHF Ti6Al4V



OLF Ti6Al4V

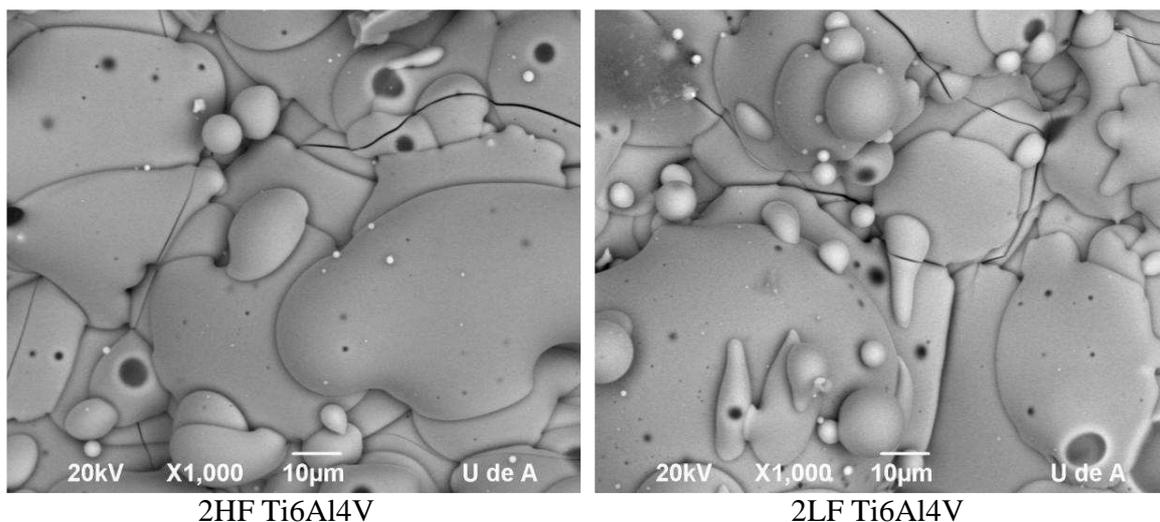


Figura 38. Micrografía de la superficie libre de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados mediante proyección térmica por llama.

En la Tabla 29 se reporta el espesor de la capa de los recubrimientos de vidrio bioactivo, el cual fue medido mediante análisis digital de las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Tabla 29. Espesor de los recubrimientos.

Referencia	Espesor (μm)	Referencia	Espesor (μm)
0HP Acero	262,60 \pm 5,38	0HF Acero	269,20 \pm 25,95
0HP Titanio	266,40 \pm 18,35	0HF Titanio	274,40 \pm 20,29
0LP Acero	80,80 \pm 6,47	0LF Acero	145,00 \pm 19,30
0LP Titanio	82,24 \pm 10,98	0LF Titanio	152,50 \pm 19,91
2HP Acero	389,80 \pm 17,50	2HF Acero	273,25 \pm 10,27
2HP Titanio	417 \pm 12,46	2HF Titanio	322,00 \pm 16,31
2LP Acero	91,24 \pm 8,19	2LF Acero	125,60 \pm 29,56
2LP Titanio	144,80 \pm 6,99	2LF Titanio	125,75 \pm 11,79

3.2.2.2 Composición Química

Los resultados del análisis químico realizado mediante Fluorescencia de Rayos X a los recubrimientos de vidrio bioactivo se muestran en la Tabla 30. Los valores obtenidos son próximos a los valores teóricos calculados.

Tabla 30. Composición química de los recubrimientos de vidrio bioactivo

Referencia		SiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Otros
0HP	% mol	31	58	0	11	
	% Peso Experimental	27,50 \pm 0,22	53,21 \pm 0,25	0,2 \pm 0,022	19,02 \pm 0,20	0,07
2HP	% mol	31	56	2	11	

	% Peso Experimental	29,89±0,23	47,99±0,25	1,05±0,05	21,07±0,20	
0HF	%mol	31	58	0	11	
	% Peso Experimental	30,64±0,23	44,55±0,25	0,2±0,024	24,60±0,22	0,01
2HF	%mol	31	56	2	11	
	% Peso Experimental	30,59 ±0,23	43,59±0,25	1,07±0,05	24,55±0,22	0,2

3.2.2.3. Espectroscopia Raman

Los resultados de los análisis Raman de los recubrimientos de vidrio bioactivo revelan que no hay diferencias significativas en comparación con los polvos de partida, sin embargo, cabe anotar que en los polvos de partida la intensidad de los picos era superior en los polvos que contenían MgO (M0P<M2P y M0F<M2F) mientras que en los recubrimientos realizados tanto por proyección térmica por plasma como por llama la intensidad de los picos es mayor en los recubrimientos que no contenían MgO (0HP>2HP y 0HF>2HF). Ver Figuras 39 y 41.

La deconvolución de los espectros Raman se realizó con el software Peakfit 4.12 utilizando una función de Voigt G/L, como se muestra en la Figuras 40 y 42 y en las tablas 31 y 32.

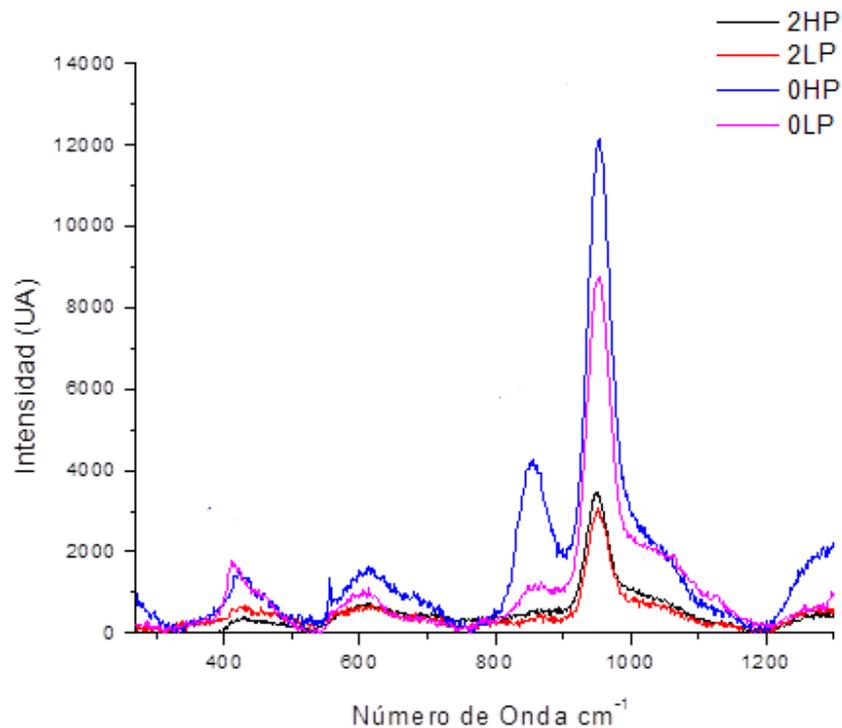


Figura 39. Espectro Raman de los recubrimientos de vidrio bioactivo fabricados por proyección térmica por plasma.

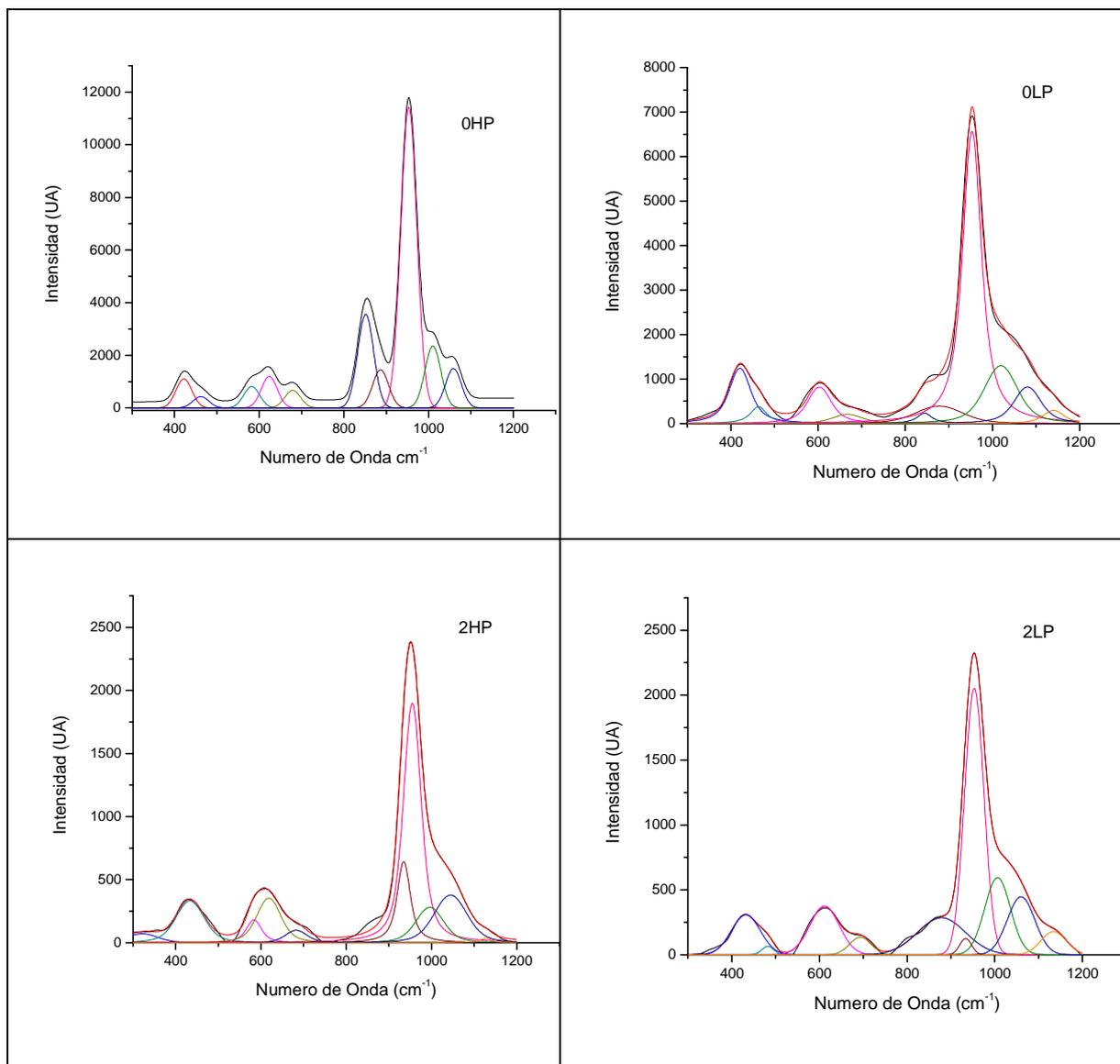


Figura 40. Deconvolución de los espectros Raman de los recubrimientos de vidrios bioactivos fabricados mediante proyección térmica por plasma.

Tabla 31. Frecuencias Raman de los recubrimientos de vidrio bioactivo fabricados mediante proyección térmica por plasma.

OHP	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	422	0,05	Tensión simétrica asignada al enlace P-O ⁻ y al estiramiento simétrico O-P-O de las unidades Q ⁰ [101]
Pico 2	462	0,02	Movimiento de balanceo del enlace Si-O-Si [119].
Pico 3	582	0,03	Flexión del enlace Si-O-Si [104]
Pico 4	624	0,05	Flexión del enlace Si-O-Si [104]
Pico 5	679	0,03	Movimiento de flexión del oxígeno [97]
Pico 6	851	0,14	Vibraciones de estiramiento del monómero de la

			unidad SiO_4^{4-} (Q^0) [119].
Pico 7	887	0,06	Tensión del enlace Si-O en las unidades de silicato con 3 oxígenos no enlazados (Q^1) [119].
Pico 8	953	0,46	Vibración simétrica del enlace P-O del grupo (PO_3^4) (Q^0) [2, 17, 101]
Pico 9	1010	0,1	Flexión del enlace O-P-O de P_2O_5 [97]
Pico 10	1059	0,06	Movimiento de flexión del enlace Si-O con 3 átomos de oxígeno enlazados (Q^3) [120]

0LP	Frecuencia (cm^{-1})	% Área	Modo de vibración
Pico 1	421	0,1	Tensión simétrica asignada al enlace P-O ⁻ y al estiramiento simétrico O-P-O de las unidades Q^0 [101]
Pico 2	463	0,02	Movimiento de balanceo del enlace Si-O-Si [119].
Pico 3	603	0,07	Modo de oscilación Si-O-Si [104]
Pico 4	667	0,02	Movimiento de flexión del oxígeno [97]
Pico 5	844	0,01	Vibraciones de estiramiento del monómero de la unidad SiO_4^{4-} (Q^0) [119].
Pico 6	878	0,06	Vibración asociada con la asimetría Si-O-Si y los modos de estiramiento simétrico [2, 104]
Pico 7	953	0,48	Vibración simétrica del enlace P-O del grupo (PO_3^4) (Q^0) [2, 17, 101]
Pico 8	1019	0,15	Tensión simétrica (PO_3) (Q^1) [2]
Pico 9	1080	0,07	Tensión asimétrica del grupo (PO_3^4) [17]
Pico 10	1140	0,02	Tensión simétrica (PO_2) (Q^2) [2]

2HP	Frecuencia (cm^{-1})	% Área	Modo de vibración
Pico 1	322	0,02	
Pico 2	434	0,10	Tensión asimétrica del grupo (PO_3^4) [17]
Pico 3	583	0,03	Flexión del enlace Si-O-Si [104]
Pico 4	618	0,1	Flexión del enlace Si-O-Si [104]
Pico 5	683	0,02	Movimiento del enlace de oxígenos [97]
Pico 6	935	0,11	Tetraedro SiO_4 con una átomo de oxígeno enlazado (Q^1) [120]
Pico 7	955	0,40	Vibración simétrica del enlace P-O del grupo (PO_3^4) (Q^0) [2, 17, 101]
Pico 8	996	0,08	Flexión del enlace O-P-O de P_2O_5 [97]
Pico 9	1045	0,13	Tensión simétrica (PO_3) (Q^1) [2]
Pico 10	1128	0,005	Tensión simétrica (PO_2) (Q^2) [2]

2LP	Frecuencia (cm^{-1})	% Área	Modo de vibración
Pico 1	432	0,08	Tensión asimétrica del grupo (PO_3^4) [17]

Pico 2	482	0,007	Movimiento de balanceo del enlace Si-O-Si [119].
Pico 3	611	0,10	Flexión del enlace Si-O-Si [104]
Pico 4	693	0,03	Tensión simétrica POP (Q^2) [2]
Pico 5	878	0,12	Vibración asociada con la asimetría Si-O-Si y los modos de estiramiento simétrico [2, 104]
Pico 6	934	0,01	Tetraedro SiO_4 con una átomo de oxígeno enlazado (Q^1) [120]
Pico 7	953	0,36	Vibración simétrica del enlace P-O del grupo (PO^3_4) (Q^0) [2, 17, 101].
Pico 8	1006	0,14	Flexión del enlace O-P-O de P_2O_5 [97]
Pico 9	1060	0,11	Tensión asimétrica del grupo (PO^3_4) [17]
Pico 10	1134	0,04	Tensión simétrica (PO_2) (Q^2) [2]

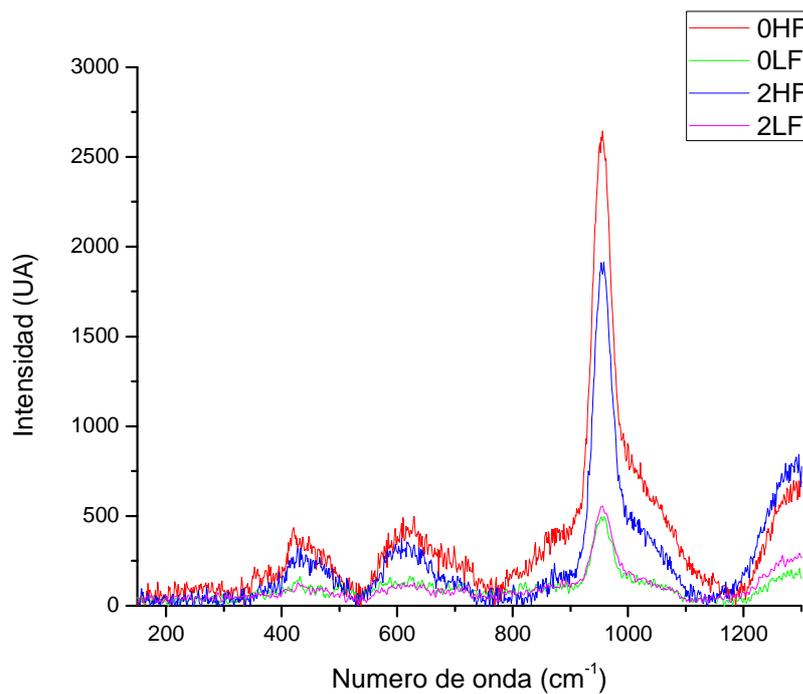


Figura 41. Espectro Raman de los recubrimientos de vidrio bioactivo fabricados por proyección térmica por Llama.

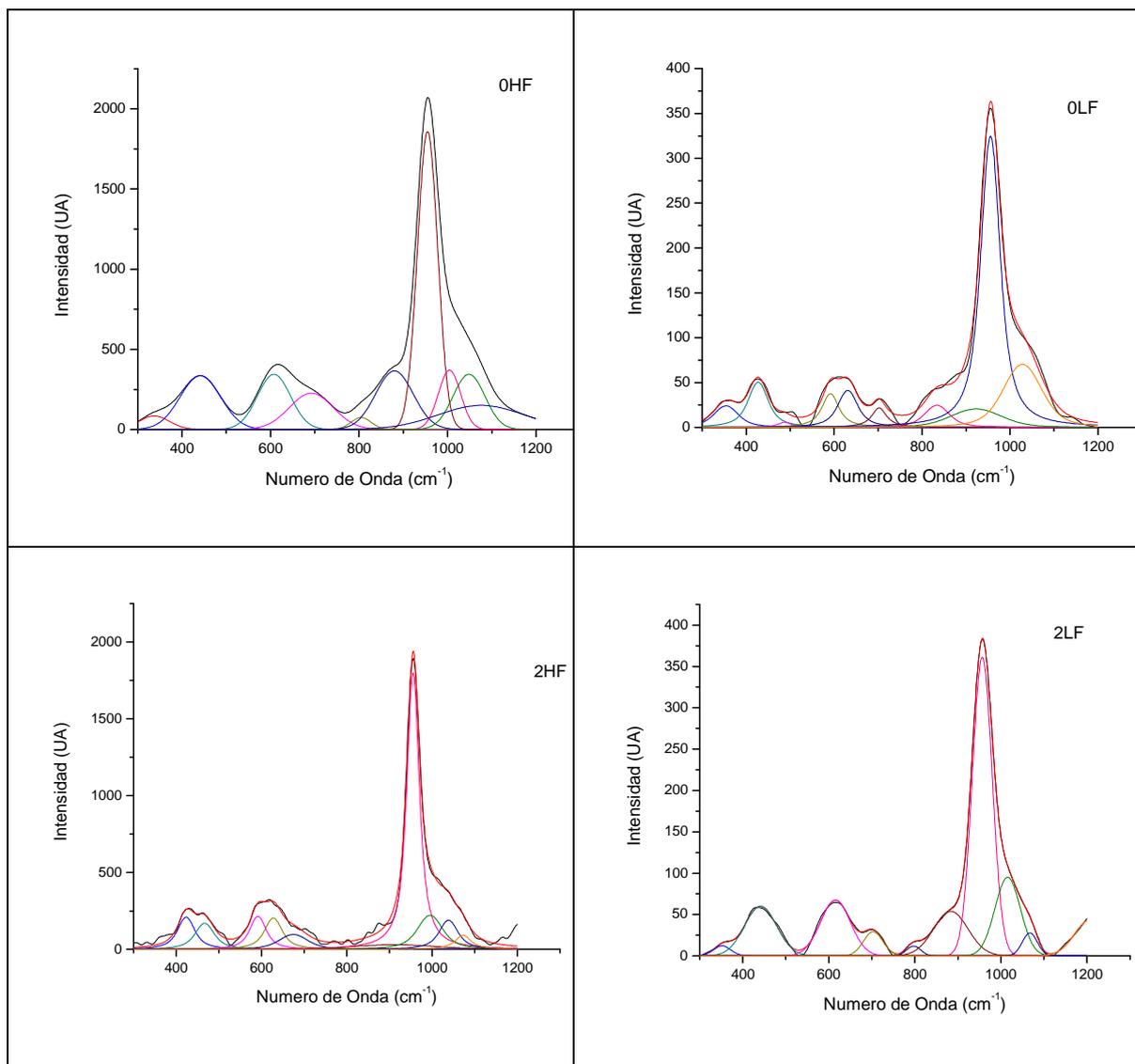


Figura 42. Deconvolución de los espectros Raman de los recubrimientos de vidrios bioactivos fabricados mediante proyección térmica por llama.

Tabla 32. Frecuencias Raman de los recubrimientos de vidrio bioactivo.

0HF	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	337	0,02	Acoplamiento de la deformación del catión modificado de SiO ₄ de la red [97]
Pico 2	441	0,11	Movimiento de balanceo del enlace Si-O-Si [119].
Pico 3	608	0,09	Flexión del enlace Si-O-Si [104]
Pico 4	692	0,08	Tensión simétrica POP (Q ²) [2]
Pico 5	804	0,01	Modo de tensión del tetraedro aislado de SiO ₄ (Q ⁰) [120]
Pico 6	880	0,11	Tensión del enlace Si-O en las unidades de silicato con 3 oxígenos no enlazados (Q ¹)[119].

Pico 7	955	0,31	Vibración simétrica del enlace P-O del grupo (PO ³ ₄) (Q ⁰) [2, 17, 101]
Pico 8	1004	0,07	Tensión simétrica del enlace P-O, grupo PO ₄ ³ [105], Flexión del enlace O-P-O de P ₂ O ₅ [97]
Pico 9	1048	0,1	Tensión simétrica (PO ₃) (Q ¹) [2]
Pico 10	1076	0,1	Tensión simétrica (PO ₃) (Q ¹) [2]

OLF	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	356	0,02	Vibraciones de flexión del poliedro de fosfato [101]
Pico 2	428	0,11	Tensión simétrica asignada al enlace P-O ⁻ y al estiramiento simétrico O-P-O de las unidades Q ⁰ [101]
Pico 3	503	0,02	Movimiento de balanceo del enlace Si-O-Si [119].
Pico 4	580	0,04	flexión del enlace Si-O-Si [104]
Pico 5	628	0,12	flexión del enlace Si-O-Si [104]
Pico 6	707	0,03	Tensión simétrica POP (Q ²) [2]
Pico 7	864	0,14	Tensión simétrica de Q ⁰ [97], presencia de tetraedros aislados de SiO ₄ [121]
Pico 8	954	0,35	Vibración simétrica del enlace P-O del grupo (PO ³ ₄) (Q ⁰) [2, 17, 101]
Pico 9	1006	0,1	Flexión del enlace O-P-O de P ₂ O ₅ [97], Tensión simétrica del enlace P-O, Grupo PO ₄ ³ [105]
Pico 10	1053	0,07	Movimiento de flexión del enlace Si-O con 3 átomos de oxígeno enlazados (Q ³) [120]

2HF	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	423	0,07	Tensión simétrica asignada al enlace P-O ⁻ y al estiramiento simétrico O-P-O de las unidades Q ⁰ [101]
Pico 2	467	0,06	Vibraciones de flexión de unidades de ortofosfato [101]
Pico 3	592	0,07	Tensión simétrica asignada al enlace P-O ⁻ y al estiramiento simétrico O-P-O de las unidades Q ⁰ [101]
Pico 4	628	0,07	Flexión del enlace Si-O-Si [104]
Pico 5	675	0,05	Movimiento de flexión del oxígeno [97]
Pico 6	912	0,04	Tetraedro SiO ₄ con una átomo de oxígeno enlazado (Q ¹) [120]
Pico 7	955	0,44	Vibración simétrica del enlace P-O del grupo (PO ³ ₄) (Q ⁰) [2, 17, 101]
Pico 8	995	0,1	Flexión del enlace O-P-O de P ₂ O ₅ [97]
Pico 9	1038	0,07	Vibraciones de tensión asimétricas de los tetraedros de fosfatos con 4 oxígenos no enlazados (PO ₄ ³) [119].
Pico 10	1072	0,03	Tensión simétrica (PO ₃) (Q ¹) [2]

2LF	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	352	0,01	Vibraciones de flexión del poliedro de fosfato [101]
Pico 2	441	0,11	Movimiento de balanceo del enlace Si-O-Si [119].
Pico 3	615	0,12	Flexión del enlace Si-O-Si [104]
Pico 4	703	0,03	Tensión simétrica POP (Q ²) [2]
Pico 5	797	0,01	
Pico 6	883	0,11	Tensión del enlace Si-O en las unidades de silicato con 3 oxígenos no enlazados (Q ¹)[119].
Pico 7	957	0,42	Vibración simétrica del enlace P-O del grupo (PO ³ ₄) (Q ⁰) [2, 17, 101]
Pico 8	1016	0,14	Tensión simétrica (PO ₃) (Q ¹) [2]
Pico 9	1067	0,02	Tensión asimétrica (PO ₃) (Q ¹) [2]
Pico 10	1207	0,03	Tensión simétrica (PO ₂) (Q ²) [2]

Como es evidente en los espectros mencionados anteriormente, en la región entre 800 y 1200 cm⁻¹, el espectro contiene unidades estructurales pertenecientes al SiO₂ y al P₂O₅. Todos los recubrimientos exhiben una fuerte banda en 955 cm⁻¹ y bandas más débiles en entre 1010 y 1060 cm⁻¹ que corresponden a las vibraciones asimétricas del enlace P-O del grupo PO₄³⁻ perteneciente a la hidroxiapatita, a los fosfatos de calcio amorfo o grupos Q⁰ [17, 101, 108, 109]. Entre 860 y 885 cm⁻¹ se encontraron bandas asociadas a la tensión del enlace Si-O en las unidades de silicato con 3 oxígenos no enlazados.

La intensidad y el ancho de los picos decrecen con la adición del MgO. El decrecimiento de la intensidad está probablemente relacionado con la más baja dimensionalidad de la red causada por la adición del óxido alcalinotérreo[122].

En estos vidrios el fósforo siempre está presente en una estructura de ortofosfato y en consecuencia se cristalizará como tal [110].

Para el caso de esta investigación, los vidrios bioactivos son de pirofosfato, también conocidos como vidrios inversos, corresponden a aquellos vidrios con un contenido en P₂O₅ inferior al 30% molar y por lo tanto, con un alto porcentaje de óxidos modificadores de red. La estructura de este tipo de vidrios consiste de grupos Q⁰, Q¹ y pequeñas cantidades de Q² y Q³, es decir, están compuestos principalmente por unidades P₂O₇ y PO₄. Los vidrios de pirofosfato se caracterizan por poseer una elevada estabilidad química, además este tipo de estructura permite elaborar vidrios con una relación Ca/P muy cercana a la de la fase mineral del hueso, lo cual es muy interesante en el caso de las aplicaciones biomédicas ya que esto implica la obtención de vidrios bioactivos. Esta última propiedad abre nuevas perspectivas tanto en el campo de la cirugía ortopédica como en el de la ingeniería de tejidos [2].

3.2.2.4 FTIR

Los espectros de infrarrojo se realizaron con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en los recubrimientos. Los espectros se muestran en la Figura 43.

Generalmente, los óxidos alcalinotérreos (MgO, CaO, BaO, SrO) no muestran ninguna banda en el espectro IR de los vidrios de boro-silicato, lo mismo ocurre con los vidrios objeto de este estudio. Sin embargo, su presencia en la muestra desplaza las bandas (especialmente en la región entre $700-1200\text{ cm}^{-1}$) hacia números de onda más altos o más bajos. El desplazamiento hacia números de onda más altos o más bajos representa la conectividad en la estructura del vidrio (número de oxígenos enlazados Q^1 , Q^2 ... etc). Todos los espectros presentan una banda ancha entre 700 y 1200 cm^{-1} . Esta banda difusa indica el desorden general en la red de silicato, debido principalmente a una amplia distribución de las unidades Q^n (polimerización en la estructura del vidrio, donde n denota el número de oxígenos enlazados) que ocurre en estos vidrios. Este cambio en las bandas puede ser asociado con fases cristalinas definidas [123].

Se realizó la deconvolución de los espectros infrarrojo para determinar los parámetros de absorción de las bandas, las cuales pueden ser sensibles a los cambios de orden intermedio en la matriz vítrea [112]. Para realizar la deconvolución se utilizó el software Peakfit 4.12 empleando una función de Voigt G/L, como se muestra en la Figura 44 y en la Tabla 33.

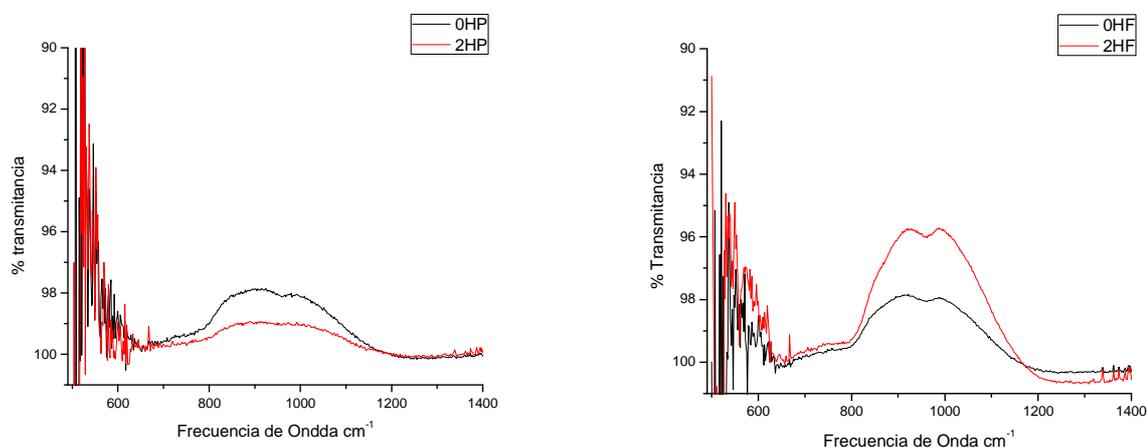


Figura 43. Espectro Infrarrojo de los recubrimientos de vidrio bioactivo fabricados por proyección térmica por plasma y por llama.

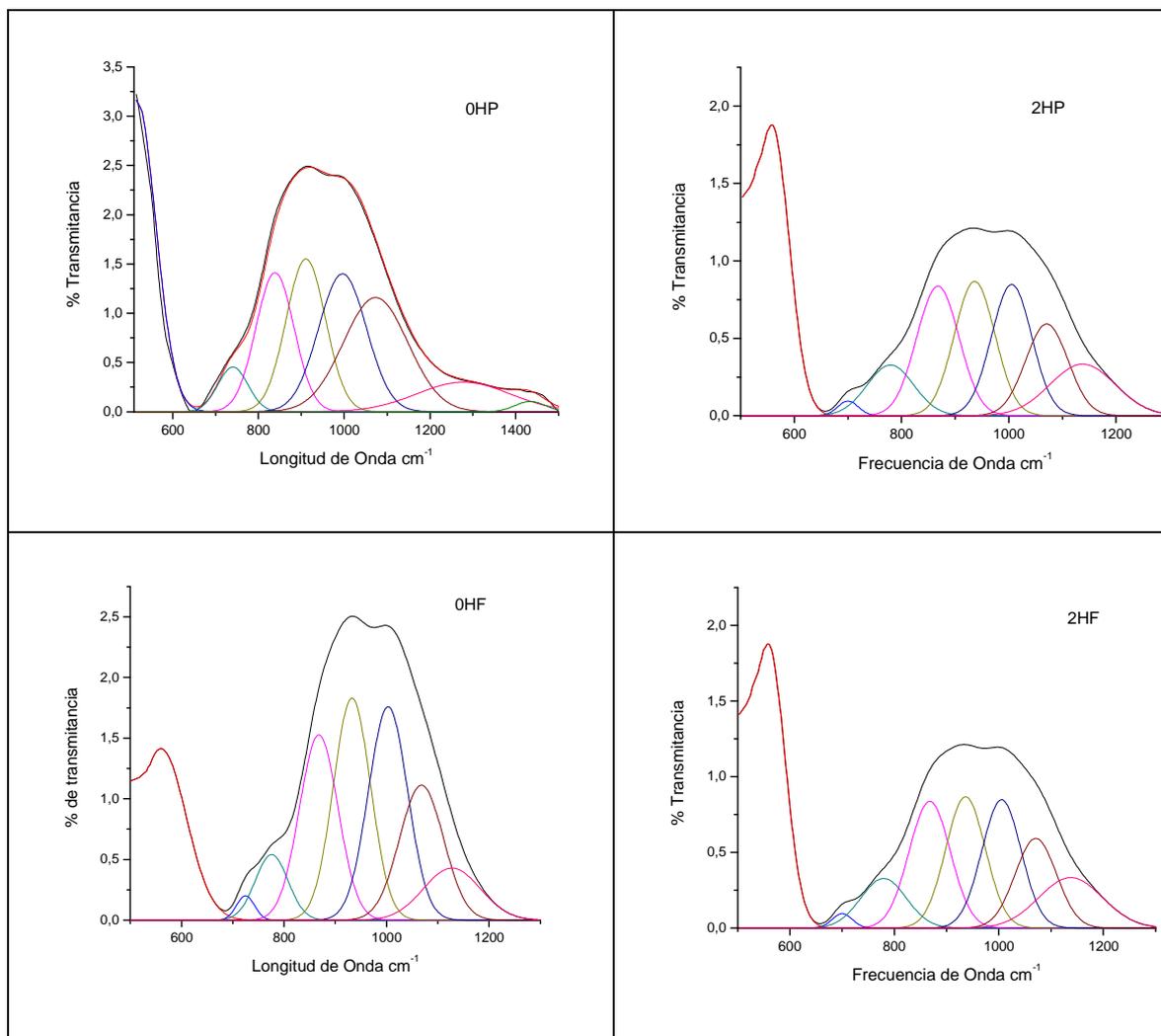


Figura 44. Deconvolución de los espectros IR de los recubrimientos de vidrio bioactivo proyectados por llama.

Tabla 33. Frecuencias Infrarrojo de los recubrimientos de vidrio bioactivo.

OHP	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	515	0,16	Enlace P-O (cristal) [116]
Pico 2	736	0,04	Tetraedro Si-O-Si [116]
Pico 3	834	0,15	Tensión del enlace Si-O ⁻ con 2 oxígenos no enlazados [123]
Pico 4	907	0,17	Vibración asimétrica del enlace P-O-P [87]
Pico 5	993	0,19	Estiramiento simétrico del enlace PO ₄ ³⁻ [87]
Pico 6	1071	0,21	Estiramiento del enlace P=O [116]
Pico 7	1276	0,08	Estiramiento del enlace P=O [116]
Pico 8	1433	0,009	CO ₃ ²⁻ [124]

2HP	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	528	0,23	Modo asimétrico del enlace PO ₃ [86]
Pico 2	676	0,009	Vibraciones del enlace Si-O-Si [123]
Pico 3	758	0,07	Tetraedro Si-O-Si [116]
Pico 4	850	0,16	Tensión del enlace Si-O ⁻ con 2 oxígenos no enlazados [123]
Pico 5	922	0,16	Enlace Si-O con 2 oxígenos no enlazados [30]
Pico 6	993	0,16	Estiramiento simétrico del enlace PO ₄ ³⁻ [87]
Pico 7	1062	0,11	Tetraedro Si-O-Si [116], vibración del estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si [125]
Pico 8	1131	0,1	Estiramiento del enlace P=O [116]

0HF	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	532	0,15	Enlace P-O (cristal) [116]
Pico 2	703	0,01	Tetraedro Si-O-Si [114, 116]
Pico 3	756	0,05	Tetraedro Si-O-Si [116]
Pico 4	851	0,17	Tensión del enlace Si-O ⁻ con 2 oxígenos no enlazados Q ² [123]
Pico 5	919	0,20	Enlace Si-O con 2 oxígenos no enlazados [30]
Pico 6	992	0,20	Estiramiento del enlace simétrico PO ₄ ³⁻ [87]
Pico 7	1059	0,14	Vibración del enlace P-O v ₃ [30]
Pico 8	1121	0,08	Estiramiento del enlace P=O [116]

2HF	Frecuencia (cm ⁻¹)	% Área	Modo de vibración
Pico 1	546	0,14	Enlace Si-O-Si [116]
Pico 2	608	0,01	Enlace P-O v ₄ [30]
Pico 3	700	0,01	Tetraedro Si-O-Si [116]
Pico 4	759	0,06	Tetraedro Si-O-Si [116]
Pico 5	846	0,13	Tensión del enlace Si-O ⁻ con 2 oxígenos no enlazados [123]
Pico 6	906	0,17	Vibración asimétrica del enlace P-O-P [87]
Pico 7	978	0,20	Estiramiento simétrico del enlace PO ₄ ³⁻ [87]
Pico 8	1050	0,28	Vibración del enlace P-O v ₃ [30]

De acuerdo con los espectros anteriores se puede establecer la presencia en todos los recubrimientos de una banda característica entre 834 - 851 cm⁻¹ perteneciente a la tensión del enlace Si-O⁻ con 2 oxígenos no enlazados y entre 978-993 cm⁻¹ atribuida al estiramiento simétrico del enlace PO₄³⁻.

3.2.2.5 Difracción de Rayos X

En la Figura 45 se muestran los difractogramas de los recubrimientos de vidrio bioactivo elaborados por plasma a partir de los polvos M1P y M2P. En la Tabla 34 se indica el porcentaje de cristalinidad de cada recubrimiento.

Las fases cristalinas presentes en todos los recubrimientos son cristobalita SiO_2 , fosfato de calcio-whitlockita $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ y silicato de calcio Ca_2SiO_4 .

La fase Ca_2SiO_4 no está presente en los polvos de partida, sin embargo, se encuentra presente en todos los recubrimientos, esto puede ser debido a las altas temperaturas a las que se encuentran sometidas las partículas durante el proceso de proyección por plasma.

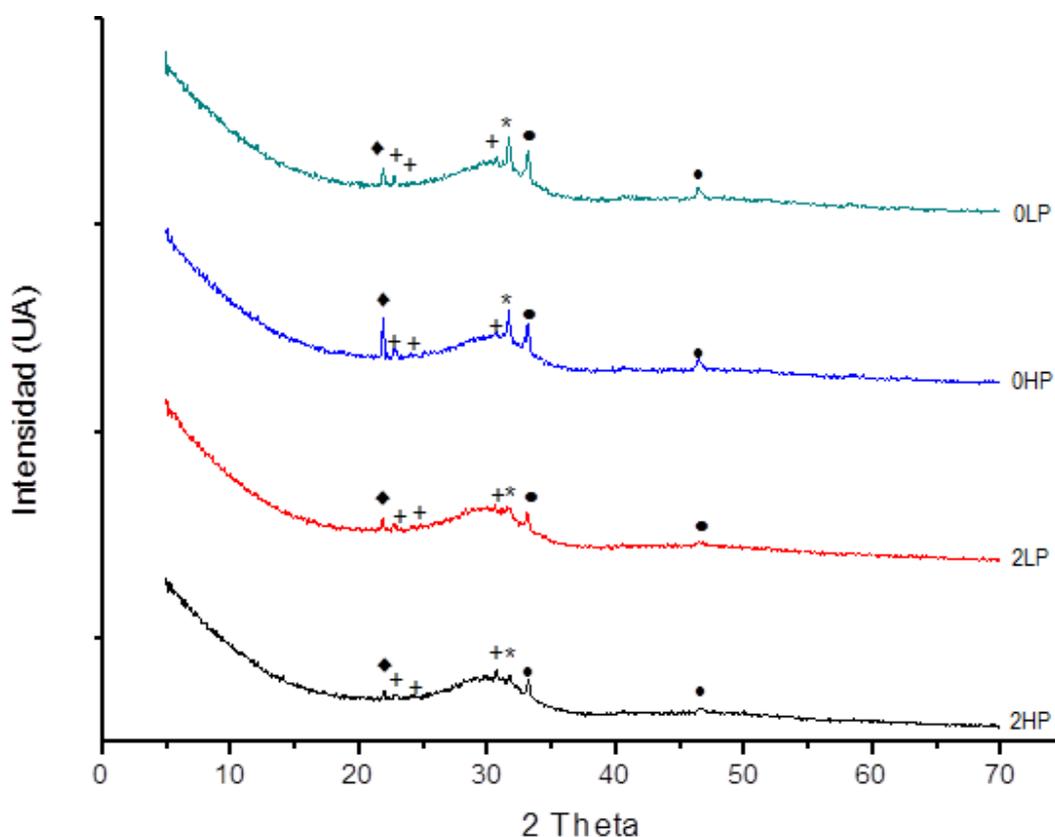


Figura 45. Difracción de Rayos X de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica por plasma
◆Cristobalita, +Fosfato de Calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, * Hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$, ● Silicato de Calcio Ca_2SiO_4 .

En la Figura 46 se muestran los difractogramas de los recubrimientos de vidrio bioactivo elaborados por llama oxiacetilénica a partir de los polvos M0F y M2F. En la Tabla 34 se indica el porcentaje de cristalinidad de cada recubrimiento.

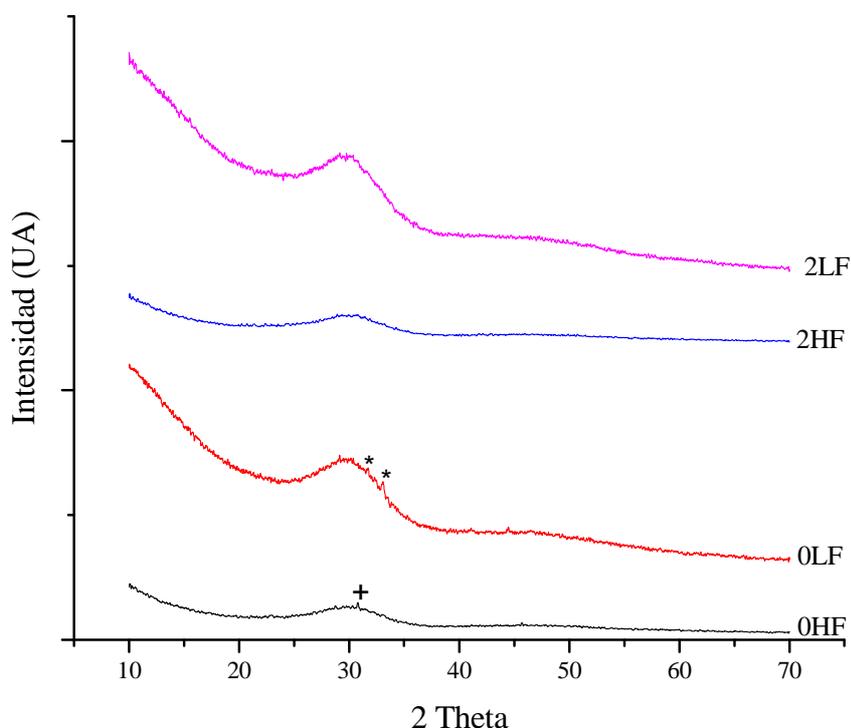


Figura 46. Difracción de Rayos X de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica por llama +Fosfato de Calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, * Hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

Se observaron unos pequeños picos en los recubrimientos 0HF y 0LF pertenecientes al fosfato de calcio y a la hidroxiapatita.

Se pueden observar algunos picos que no pueden ser atribuidos a una fase cristalina, algunos autores consideran que ellos son generados por fases de silicatos transitorios, formados durante el proceso de separación de la fase amorfa de la matriz vítrea [126].

Tabla 34. Porcentaje de cristalinidad de los diferentes recubrimientos obtenidos por proyección térmica por plasma y por llama.

Código de la muestra	Porcentaje de cristalinidad	Relación de cristalinidad $\left(\frac{\% \text{ Cristalinidad Recubrimiento}}{\% \text{ Cristalinidad polvo}} \right)$	Código de la muestra	Porcentaje de cristalinidad	Relación de cristalinidad $\left(\frac{\% \text{ Cristalinidad Recubrimiento}}{\% \text{ Cristalinidad polvo}} \right)$
0HP	37,21	0,56	0HF Ti	3,28	1,28
0LP	29,93	0,45	0LF Ti	1,76	0,69
2HP	23,17	0,51	2HF Ti	2,76	1,13
2LP	20,17	0,44	2LF Ti	1,53	0,63

Código de la muestra	Porcentaje de cristalinidad	Relación de cristalinidad
		$\left(\frac{\% \text{ Cristalinidad Recubrimiento}}{\% \text{ Cristalinidad polvo}} \right)$
0HF Ac	2,61	1,02
0LFAc	1,48	0,58
2HF Ac	1,91	0,79
2LF Ac	1,20	0,49

En la Tabla 34 se puede observar que en general, el porcentaje de cristalinidad de los recubrimientos disminuye con respecto al porcentaje de cristalinidad de los polvos de partida (Tabla 24), esto se puede explicar por el rápido enfriamiento que sufren las partículas durante el proceso de formación del recubrimiento desde temperaturas más altas que las utilizadas en la fabricación del polvo. El enfriamiento rápido reduce la movilidad de los átomos antes de que sean empaquetados en un estado cristalino más favorable termodinámicamente [127]. Los recubrimientos 0HP, 0LP, 0HF y 0LF son más cristalinos que sus correspondientes 2HP, 2LP, 2HF y 2LF debido a que el polvo de partida M0P y M0F con 0% MgO (porcentaje molar) tiene una estabilidad térmica menor que la del polvo M2P y M2F (2% molar de MgO), esto debido a que la relación CaO/SiO₂ es alta lo que promueve la formación de ortofosfatos de calcio, y al ser más alta la relación CaO/SiO₂ en la muestra M0P el porcentaje de cristalinidad es mayor.

Con el fin de determinar si el tipo de sustrato tenía algún efecto en la cristalinidad de los recubrimientos, se hicieron análisis de DRX a los recubrimientos depositados por proyección térmica por llama sobre AISI 316L y Ti6Al4V. En la Tabla 34 se puede observar que los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V son ligeramente más cristalinos que los depositados sobre AISI 316L. Esto puede ser debido a que el Ti6Al4V tiene una conductividad térmica de 6,7 w/m.K., la cual es menor que la conductividad térmica del AISI 316L, 15 w/m.K. Esta menor conductividad contribuyó a un mayor calentamiento de la superficie lo cual disminuye la velocidad de enfriamiento permitiendo la formación de algunas fases cristalinas.

La fase amorfa del vidrio es de gran importancia, porque la velocidad de liberación de los constituyentes está determinada en gran medida por esta estructura. La gran cantidad de CaO que tiene en su composición el sistema planteado, puede favorecer la desvitrificación del vidrio.

En los recubrimientos 2HP y 2LP se aprecia la formación de hidroxiapatita, estos recubrimientos fueron fabricados a partir del polvo M2P con 2% MgO (porcentaje molar), el cual no presenta ésta fase en su estructura cristalina. Los picos de hidroxiapatita en estos recubrimientos son menos intensos que en los recubrimiento 0HP Y 0LP.

La hidroxiapatita formada en estas muestras se puede relacionar con la historia térmica de las partículas. Sin embargo, la excesiva acumulación de calor de las partículas en el recubrimiento puede provocar la disociación de la hidroxiapatita en fosfato de calcio, el cual es más estable a altas temperatura que la hidroxiapatita.

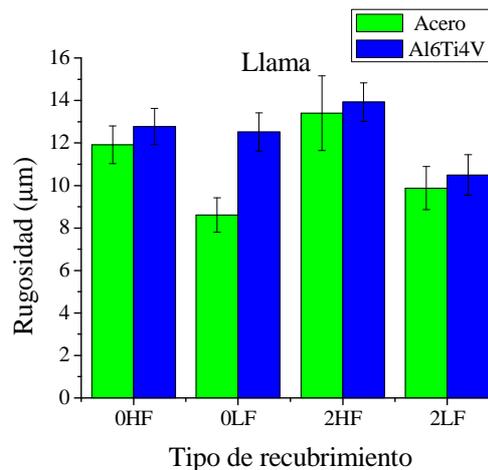
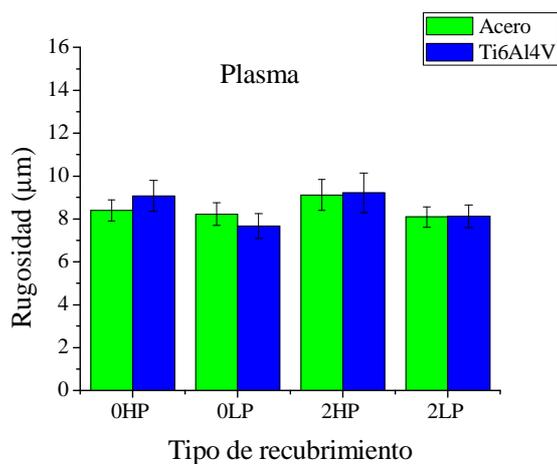
A partir del cálculo de la relación de cristalinidad se pudo determinar que con la técnica de proyección térmica por llama los recubrimientos con mayor espesor tienden a ser ligeramente más cristalinos que los polvos de partida lo que podría deberse a que en la proyección con llama se alcanzan menores temperaturas y una menor velocidad de enfriamiento que favorecería los procesos de cristalización, mientras, que los recubrimientos obtenidos por la técnica de proyección térmica por plasma son más amorfos que los polvos de partida, en esta técnica la energía térmica está fuertemente implicada, cuando la antorcha pasa una y otra vez sobre la superficie de la muestra, esta calienta la superficie causando una difusión local a lo largo del borde de la lamela. Un enfriamiento rápido de las lamelas previene la desvitrificación [128].

3.2.2.6 Rugosidad

La rugosidad promedio (R_a) superficial es un indicador del estado de la microestructura intrínseca del recubrimiento, ya que podría indicar que tan bien fundidas quedaron las partículas. Cuando una partícula está bien aplanada (bien fundida) formará un recubrimiento con una baja rugosidad mientras que si el grado de aplanamiento de las partículas es bajo formará un recubrimiento con una alta rugosidad. Las lamelas con un alto grado de planaridad crean más puntos de contacto o anclaje entre ellas, incrementado la cohesión del recubrimiento.

Se podría decir entonces que en recubrimientos depositados con partículas de igual o similar tamaño, la menor rugosidad puede ser un indicativo de lamelas que están bien empaquetadas comparadas con los recubrimientos con una alta rugosidad. El incremento en la rugosidad del recubrimiento provocará una disminución en los valores de dureza debido a la baja cohesión entre las partículas y a la alta porosidad de los recubrimientos, lo cual a su vez podría disminuir su rigidez [129].

La rugosidad de los recubrimientos se midió con un rugosímetro Mitutoyo SJ-201 utilizando una longitud básica de 2,5 mm. Los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 47 y 48.



a)

b)

Figura 47. Rugosidad de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por la técnica de proyección térmica por a) plasma y b) por llama.

En la Figura 47 se puede observar que hay una ligera influencia del sustrato en la rugosidad de los recubrimientos, siendo mayor para los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V. La mayor rugosidad del recubrimiento 0LP depositado sobre el acero inoxidable con respecto a su similar elaborado sobre la aleación de titanio puede ser producto de discontinuidades en el acoplamiento de las partículas depositadas y no necesariamente a un efecto del material del sustrato.

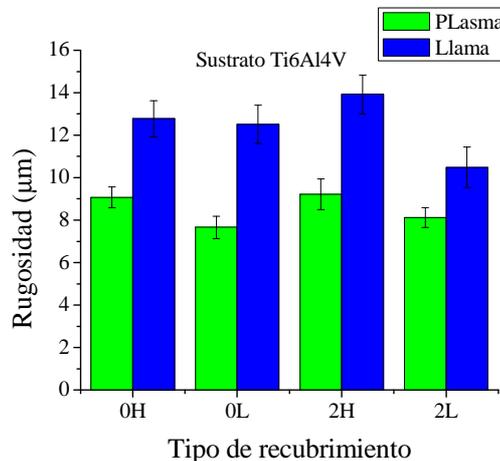
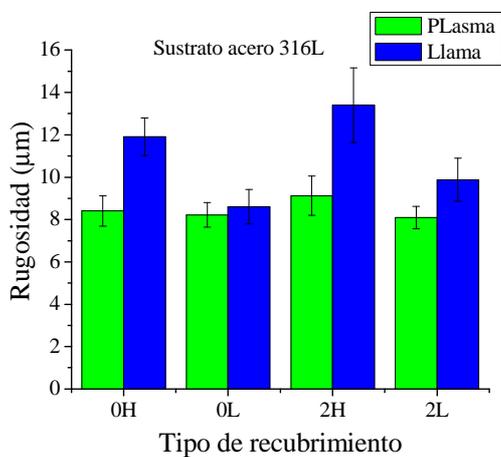


Figura 48. Rugosidad vs técnica de proyección.

En la Figura 48 se puede observar que la rugosidad de los recubrimientos realizados con la técnica de proyección térmica por plasma es menor que la de los recubrimientos fabricados por llama, lo que significa que las partículas se encuentran mejor fundidas en los recubrimientos fabricados por plasma.

3.2.2.7 Defectos Estructurales

La microestructura de los recubrimientos realizados por proyección térmica típicamente incluye porosidad en la forma de vacíos interlamelares (entre las lamelas) y poros finos y grietas dentro de las lamelas resultado de la liberación de gases atrapados y de la relajación de los esfuerzos térmicos respectivamente [130].

La formación de poros en el recubrimiento se debe básicamente a dos motivos. El primero es debido a las salpicaduras que pueden producir las partículas fundidas o semi-fundidas al momento del impacto con el sustrato, ya que se favorece la retención de aire entre las partículas. El segundo motivo es que las partículas que impactan sin fundir completamente (partículas frías) forman a su alrededor, zonas porosas por mala adaptación al conjunto de lamelas ya solidificadas [1].

Como bien se sabe la morfología de las lamelas depende de varios parámetros:

- Referidos a la partícula: velocidad de impacto, ángulo de impacto, temperatura, estado de fusión, viscosidad, tensión superficial, grado de oxidación, diámetro de partícula, y difusividad térmica.
- Del sustrato: oxidación de la superficie, resistencia térmica del contacto sustrato-lámina, rugosidad de la superficie a escala nanométrica caracterizada por el parámetro oblicuo (S_k), y a escala micrométrica por la rugosidad promedio (R_a), mojabilidad del sustrato, conductividad térmica, difusividad térmica, temperatura entre otros [131].

La deformación de una lamela y su enfriamiento afecta la adhesión, la cohesión, porosidad y los esfuerzos residuales de los recubrimientos depositados por proyección térmica. Se ha mostrado que la adhesión y cohesión son influenciadas por las características de arribo de las partículas tales como velocidad y estado de fusión, también como de algunas características del sustrato como la temperatura, conductividad térmica y estado de oxidación entre otras.

Los defectos estructurales se encuentran influenciados por los siguientes parámetros:

- a) **El sustrato:** Las condiciones del sustrato influyen en la velocidad de enfriamiento de las partículas así como en la velocidad de aplanamiento[132].

La temperatura de transición, definida como la temperatura crítica del sustrato a la que más del 50% de las lamelas adquieren forma de disco[133], depende de las propiedades de la superficie del material e incrementa con la conductividad térmica del sustrato [134].

La temperatura de transición de las aleaciones de Titanio es de aproximadamente 250°C y 280°C para el acero AISI 304. El precalentamiento del sustrato puede resultar en la formación de una capa de óxido en su superficie, este óxido puede promover la formación de lamelas irregulares y en consecuencia una disminución en la adherencia del recubrimiento[135]. Los aceros tienen una mayor concentración de elementos que pueden oxidarse. Estos elementos parecen ser especies activas durante la proyección realizada en

aire y pueden llevar a la formación de óxidos en la superficie del metal en una atmósfera oxidante. Estos óxidos pueden reaccionar con el recubrimiento y crear un enlace entre el metal y el cerámico y mejorar la adhesión [136], sin embargo, en este caso es posible que la morfología del óxido que se forma en la superficie del acero inoxidable modifique la mojabilidad de las partículas sobre el sustrato [131].

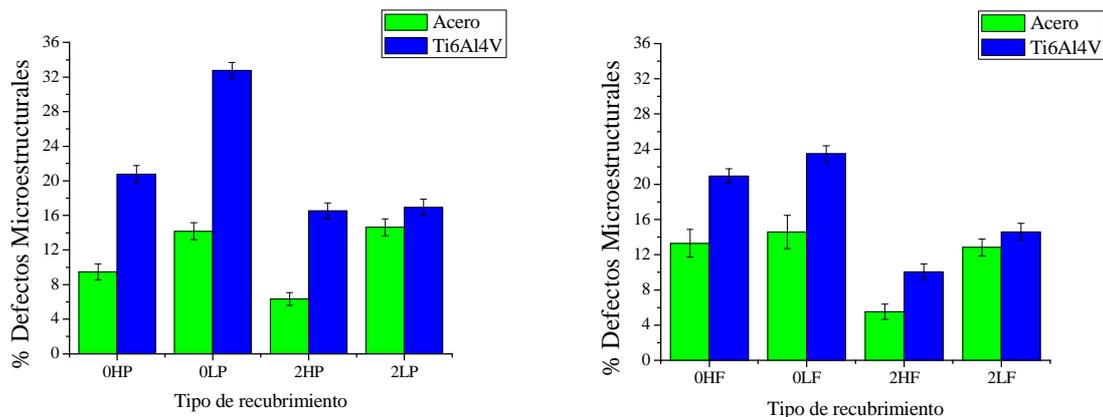
Chandra y sus colaboradores (2008) reportan que en el titanio y aleaciones como Ti6Al4V el espesor de la capa de óxido es de aproximadamente 25 nm sin ningún tratamiento térmico y alcanza 32 nm cuando es precalentado a 250°C. El acero 316L presenta una capa de alrededor de 10 nm antes y de 25 nm después del precalentamiento a 250°C [133].

Como se mencionó anteriormente, la temperatura del sustrato define en gran medida la forma de las lamelas, si la temperatura es ligeramente mayor o igual a la temperatura de transición las lamelas tomarán una forma de disco exhibiendo un excelente contacto con el sustrato (más del 80% de esta superficie) excepto en el borde de la lamela [135]. En este caso, la energía cinética de la partícula es consumida efectivamente como energía viscosa [137]. La mejora en la adhesión del recubrimiento puede ser explicada por la desorción de adsorbatos y condensatos en la superficie del sustrato, la mojabilidad del sustrato por el material líquido y el posterior efecto de solidificación [133, 135].

Cuando la temperatura del sustrato es apreciablemente mayor que la temperatura de transición, el sobreenfriamiento térmico que se desarrolla no es suficiente para iniciar la solidificación instantánea en la parte inferior de toda la lamela. Como consecuencia de ello, podrían tener lugar salpicaduras en la periferia de la lamela aplanada e incluso en la parte central [138].

Por otra parte, las lamelas colectadas sobre sustratos con una temperatura inferior a la temperatura de transición presentan solo una pequeña área de contacto en un rango entre el 10-20%, con un tamaño de grano mucho más grande en el área de pobre contacto, formando salpicaduras y se presenta un pequeño consumo de energía cinética en viscosa [135].

En la Figura 49 se presenta el porcentaje de defectos estructurales medidos sobre la sección transversal de cada uno de los recubrimientos elaborados.



a)

b)

Figura 49. Defectos microestructurales de los recubrimientos de vidrio bioactivos fabricados por proyección térmica por a) plasma y por b) llama oxiacetilénica.

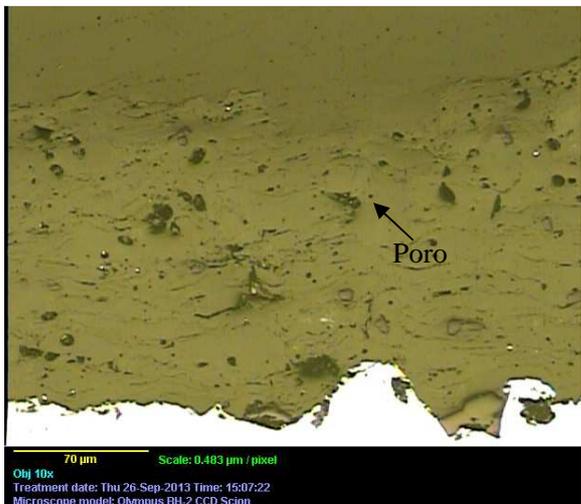
En la Figura 49 se observa una fuerte influencia del sustrato. Los recubrimientos depositados sobre la aleación de Ti6Al4V poseen una mayor cantidad de defectos microestructurales que los depositados sobre el acero 316L.

Se podría pensar que este efecto es producido por la temperatura de precalentamiento del sustrato utilizada, que en este caso fue de 300°C para las muestras fabricadas por plasma y de aproximadamente 280°C para las fabricadas por llama, temperatura que es apreciablemente superior a la temperatura de transición de la aleación Ti6Al4V (250°C) y como se dijo anteriormente cuando la temperatura del sustrato es superior a la temperatura de transición, el sobreenfriamiento térmico que se desarrolla no es suficiente para iniciar la solidificación instantánea de toda la lamela y como consecuencia de ello, podrían tener lugar salpicaduras en la periferia de la lamela aplanada e incluso en la parte central [138]. Además, el Ti6Al4V tiene una menor conductividad térmica (6,7 w/mK) que AISI 316L (15 w/mK), lo que generaría una mayor acumulación de calor en la superficie del sustrato y como el vidrio bioactivo tiene un punto de fusión bajo y una baja conductividad térmica (0,87 w/(mK))¹ las partículas llegan al sustrato o a una capa previamente depositada fundidas y al impactar sobre la superficie se fragmentan generando salpicaduras, que hacen que las lamelas producidas sean más irregulares y que en consecuencia se generen más espacios vacíos o poros durante el apilamiento de ellas, lo cual produce una gran cantidad de poros interlamelares como se puede observar en la Figura 50.

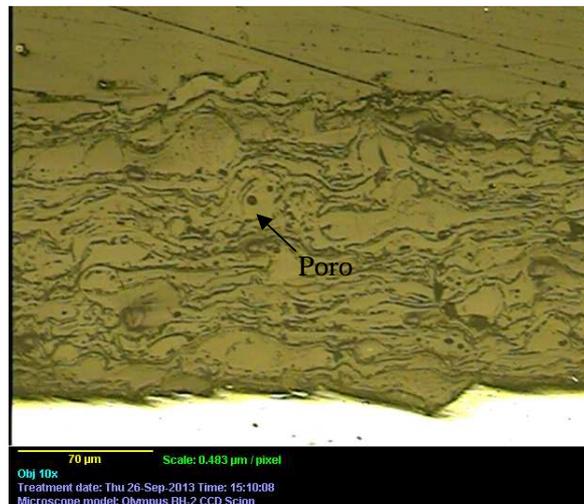
Adicionalmente, como la temperatura en la superficie del Ti6Al4V sería mayor que la del acero, las lamelas tendrían una temperatura de contacto más alta, lo cual provocaría que los esfuerzos térmicos llegaran a ser más significativos ya que la expansión térmica de los cerámicos es más pequeña que la del sustrato, produciendo cambios globales en los esfuerzos. Entonces en su microestructura además de los poros se encuentran grietas debido a la liberación de esfuerzos tanto de tracción como de compresión. Los esfuerzos tienen importantes implicaciones para la microestructura de los recubrimientos, los esfuerzos de tracción son usualmente responsables de las grietas verticales (perpendiculares al plano del

¹ * Conductividad térmica teórica calculada con el Software Sciglass 7.

recubrimiento) mientras que los esfuerzos de compresión llevan a la delaminación entre las capas del recubrimiento paralelas al plano de la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato [139]. Por su parte, la diferencia de temperatura entre la partícula de vidrio bioactivo fundido y la superficie del acero AISI 316L sería mayor que entre las partículas de vidrio bioactivo y el sustrato de Ti4Al6V, no obstante, como la temperatura del sustrato de acero inoxidable es cercana a la temperatura de transición, la fragmentación de las lamelas es menor, obteniéndose una microestructura más compacta.



Microestructura 0HP Acero AISI 316L



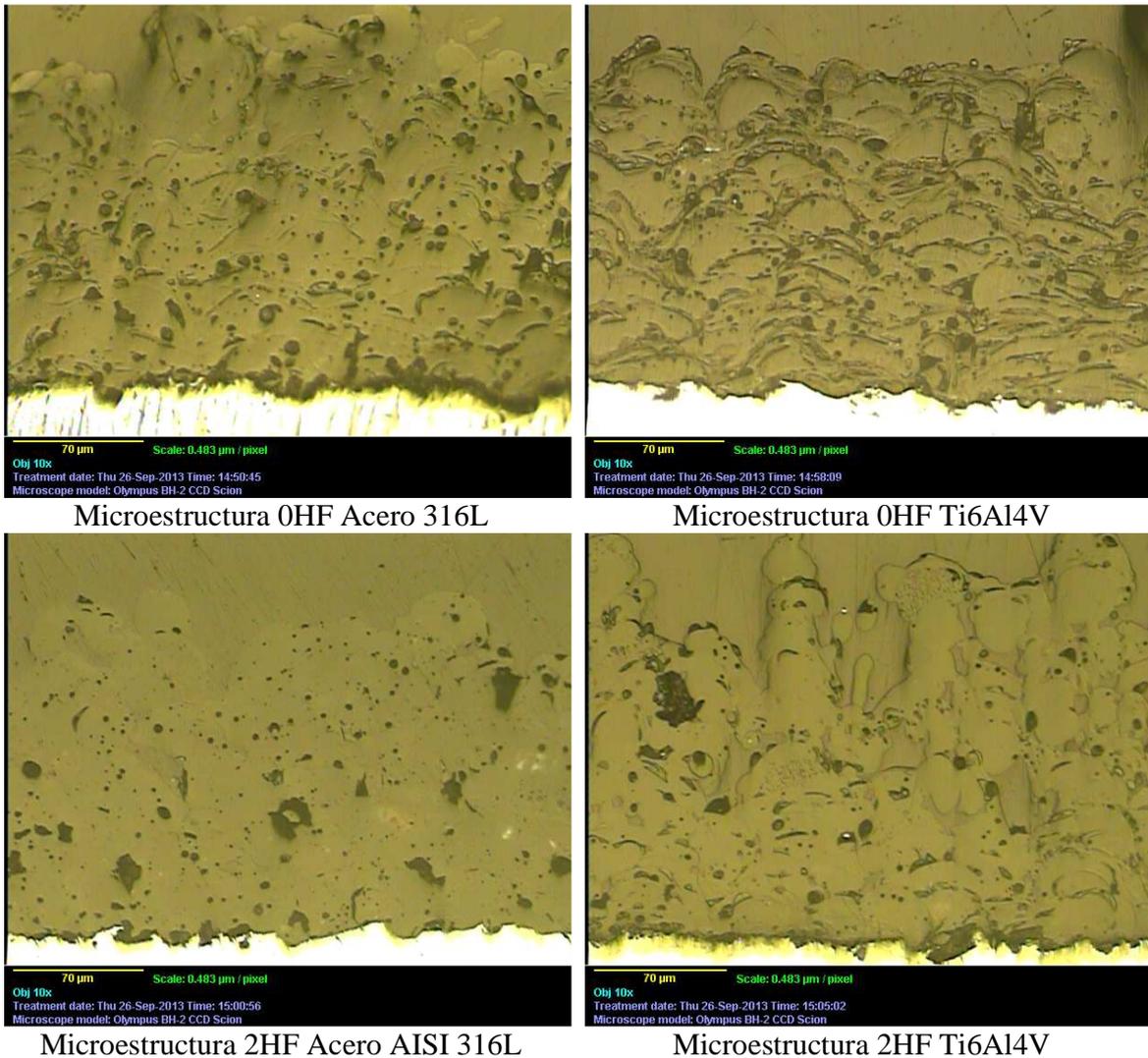
Microestructura 0HP Ti6Al4V



Microestructura 2HP Acero 316L



Microestructura 2HP Ti6Al4V



Microestructura 0HF Acero 316L

Microestructura 0HF Ti6Al4V

Microestructura 2HF Acero AISI 316L

Microestructura 2HF Ti6Al4V

Figura 50. Micrografías tomadas mediante microscopía óptica para medir los defectos estructurales.

Las grietas juegan un papel determinante en el comportamiento termomecánico de los recubrimientos durante el servicio. Las grietas verticales proveen la resistencia que es importante durante el ciclo térmico. Las grietas horizontales disminuyen la conductividad térmica e incrementan la temperatura de las gotas a través del recubrimiento. Sin embargo, ellas conducen a la delaminación de la capa [140].

Bengtsson y Johanneson encontraron que la densidad y la localización de las grietas horizontales es una función de la temperatura del sustrato. A bajas temperaturas del sustrato, hay presencia de grietas horizontales entre las lamelas individuales en el mismo pase (delaminación interplat), así como entre lamelas de sucesivos pases de antorcha (delaminación interlamelar). En contraste, a temperaturas altas del sustrato, se observaron predominantemente delaminaciones interlamelares. Dado que el tiempo medio de depositación de lamelas sucesivas es varios ordenes de magnitud más grande que el tiempo de solidificación de una sola lamela, se sugiere que ocurre la refusión de algunas lamelas cuando se deposita una nueva. La habilidad de las grietas para propagarse a lo largo de los

límites de la lamela dependerá de que tan bien unidas estén las lamelas entre sí. La refusión de las lamelas ya depositadas permitirá una mejor unión entre ellas incrementando la adhesión interfacial [140]. La densidad de las grietas horizontales y verticales decrece con el incremento de la temperatura del sustrato [141]. Razón por la cual es más probable que haya una cantidad mayor de grietas que de poros en los recubrimientos depositados sobre acero AISI 316L, mientras que en los recubrimientos depositados sobre Ti6Al4V hay probablemente una mayor cantidad de poros que de grietas.

Los recubrimientos con mayor espesor, 0H y 2H, tienen una menor cantidad de defectos microestructurales comparados con los de menor espesor 0L y 2L, lo cual puede ser atribuido a la refusión de las partículas ya depositadas. Los recubrimientos 2H Y 2L poseen en general menos defectos estructurales ya que se fabricaron a partir de los polvos M2P y M2F que poseen un tamaño de partícula menor que los polvos M0P y M0F (ver Tabla 19), lo que favorece una mayor fusión de las partículas depositadas.

Trompeter y colaboradores (2006) encontraron que en los sustratos con menor dureza hay un predominio de lamelas sólidas que penetran profundamente, mientras que los sustratos duros que tienen una mayor resistencia a la penetración de las partículas presentan un mayor porcentaje de lamelas fundidas. La correlación entre la dureza del sustrato y las lamelas fundidas se puede deber a la dependencia de la eficiencia de deposición para las lamelas sólidas y fundidas sobre el material del sustrato, una explicación más prometedora se puede originar de la conversión de la energía cinética de la partícula en calor dependiendo de la cantidad de deformación plástica debida a la dureza del sustrato. En el proceso de deformación plástica, algo de la energía cinética de las partículas puede ser convertida en calor y en energía de deformación, la cual puede fundir una partícula sólida depositada previamente. El porcentaje de energía cinética transferida en energía calorífica parece ser mayor para sustratos más duros. Las lamelas fundidas sobre sustratos menos duros tienen un tamaño menor que aquellas depositadas sobre sustratos más duros. Esto se puede deber a una mayor deformación plástica sobre los sustratos más duros causando más calor y energía de deformación, lo cual ayuda a fundir las partículas que aún puedan estar sólidas [142].

b) Técnica de proyección: En la Figura 51 se puede apreciar que en general los recubrimientos fabricados por la técnica de proyección térmica por plasma poseen un mayor porcentaje de defectos microestructurales que aquellos fabricados por llama, especialmente para los depositados sobre la aleación de titanio. Lo cual era de esperarse, ya que la temperatura del jet y la velocidad con la que las partículas salen proyectadas (superiores que en la técnica de proyección térmica por llama) le imprimen mayor temperatura a las partículas fundiéndolas y al impactar sobre la superficie del sustrato se fragmentan produciendo salpicaduras que aumentan la porosidad. La mayor cantidad de defectos estructurales evidenciados en algunos de los recubrimientos depositados por llama oxiacetilénica sobre el sustrato de acero inoxidable podrían ser debido a fallas en el flujo de las partículas proyectadas y no necesariamente a la historia térmica y a la velocidad con que son proyectadas. Se visualiza nuevamente lo afirmado en la Figura 50 una fuerte influencia del sustrato, y que independiente de la técnica, los recubrimientos depositados sobre la aleación de Ti6Al4V poseen una mayor cantidad de defectos microestructurales que los depositados sobre el acero 316L.

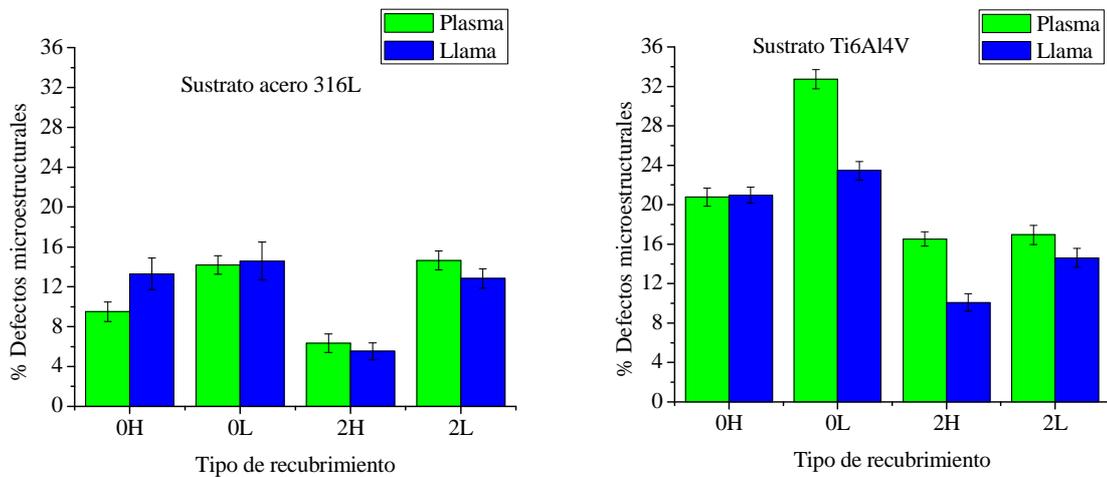


Figura 51. Defectos microestructurales vs técnica de proyección térmica.

3.2.3 Propiedades mecánicas

3.2.3.1 Dureza

La dureza se define usualmente como la resistencia a la penetración, deformación y rayado y se puede considerar como el resultado de las fases que constituyen un recubrimiento y la cohesión entre las lamelas en su estructura. En recubrimientos con las mismas fases (tipo y cantidad), un aumento en su dureza puede significar que hay un alto grado de cohesión entre las lamelas [129].

Para calcular la dureza se utilizó la Ecuación 21 donde d es el promedio de las diagonales de la huella d medidas en μm y F la carga aplicada en g-f.

$$H_v = 1854 * \left(\frac{F}{d^2} \right) \text{Ecuación 21}$$

La dureza está ligeramente afectada por diferentes aspectos como son:

a) El sustrato:

En la Figura 52 se puede ver que la dureza en los recubrimientos depositados sobre el acero AISI 316L es menor que la de aquellos depositados sobre Ti6Al4V, se podría pensar que esto se debe a la menor conductividad térmica que tiene el Ti6Al4V (6,7 w/mK) con respecto al AISI 316L (15 w/mK). Esta menor conductividad contribuyó a un mayor calentamiento de la superficie lo cual disminuye la velocidad de enfriamiento permitiendo la formación de algunas fases cristalinas, lo cual mejora la dureza. Un sustrato con una alta conductividad térmica

baja la temperatura de contacto de las lamelas lo que a su vez produce un bajo ángulo de contacto en las partículas fundidas a la temperatura de contacto del sustrato [42, 143], provocando un enfriamiento rápido, encontrándose por lo tanto una menor cristalinidad en los recubrimientos depositados sobre el acero AISI 316L y a su vez una menor dureza .

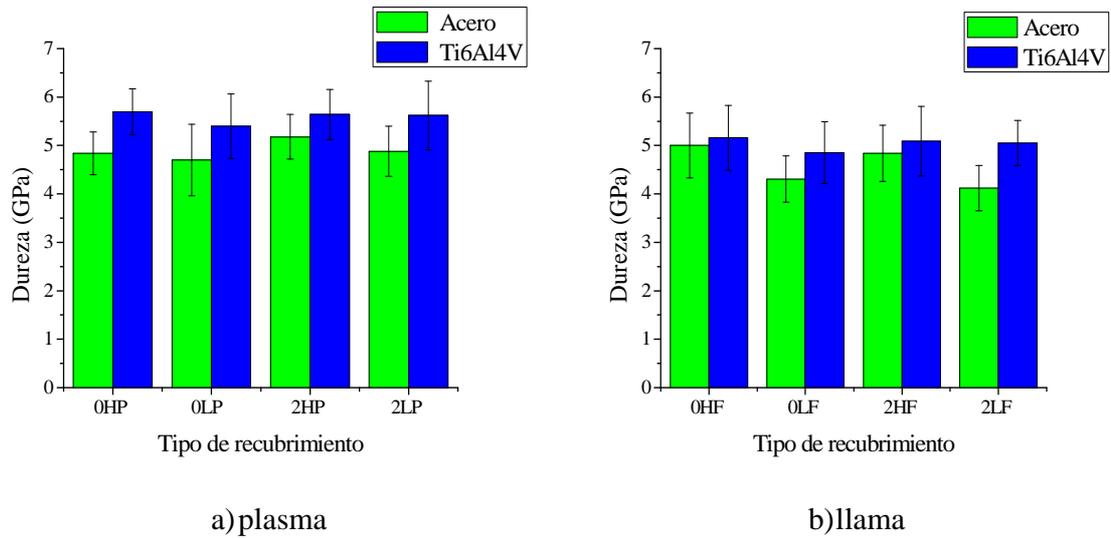


Figura 52. Dureza Vickers de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por la técnica de proyección térmica por a) plasma y por b) llama.

b) **Cristalinidad:** Cuando todos los parámetros de proyección permanecen constantes durante la elaboración de todos los recubrimientos, se esperaría que el flujo de calor debido a la convección a la superficie externa del recubrimiento sea relativamente independiente del espesor de la capa depositada. Sin embargo, no se puede decir lo mismo debido a la conducción y a la radiación. El depósito de capas adicionales de recubrimiento sobre el sustrato incrementa el volumen de partículas fundidas y semi-fundidas en contacto indirecto con el sustrato. Con cada partícula actuando como fuente de transporte de calor, es claro que la cantidad de calor disponible para ser transportado por conducción hacia el sustrato es mayor en recubrimientos más gruesos que en los delgados. Adicionalmente, las altas temperaturas dentro del jet de plasma y la llama de combustión y la proximidad de la antorcha a la muestra implican que la transferencia de calor por radiación juega un papel significativo en el proceso global de transferencia de calor [144]. Es por esta razón, que en la Figura 53 y 54 se puede observar que la cristalinidad aumenta con el espesor del recubrimiento (ver Tabla 34), al estar el sustrato más caliente la velocidad de enfriamiento disminuye permitiendo la formación de fases cristalinas.

Se observa también que entre recubrimientos de la misma composición química depositados sobre el mismo tipo de sustrato la dureza disminuye a medida que decrece el porcentaje de cristalinidad de los recubrimientos. El más alto grado de desorden en el arreglo atómico de los materiales amorfos permite una penetración más profunda del

indentador y con ello un mayor tamaño de la huella resultante, como producto de una menor dureza de estos materiales [126].

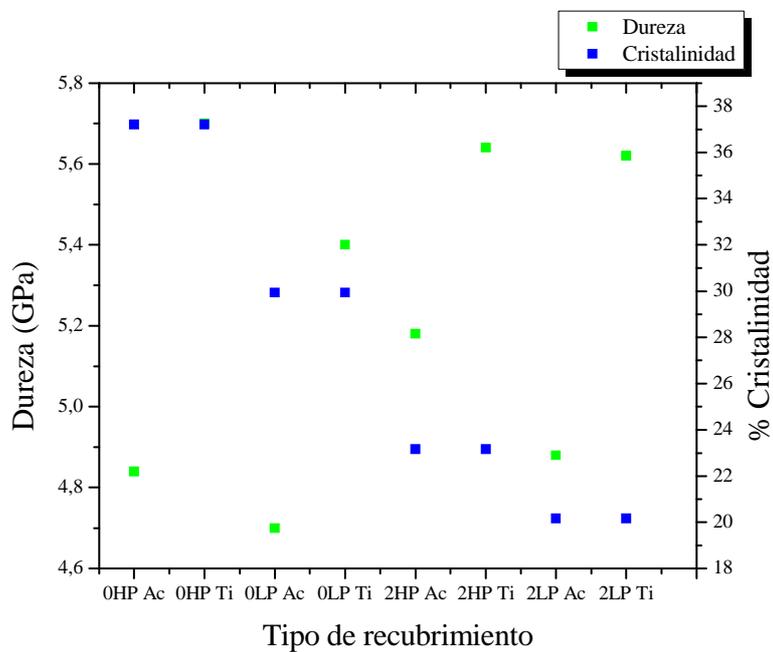


Figura 53. Cristalinidad Vs dureza en los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por proyección térmica por plasma.

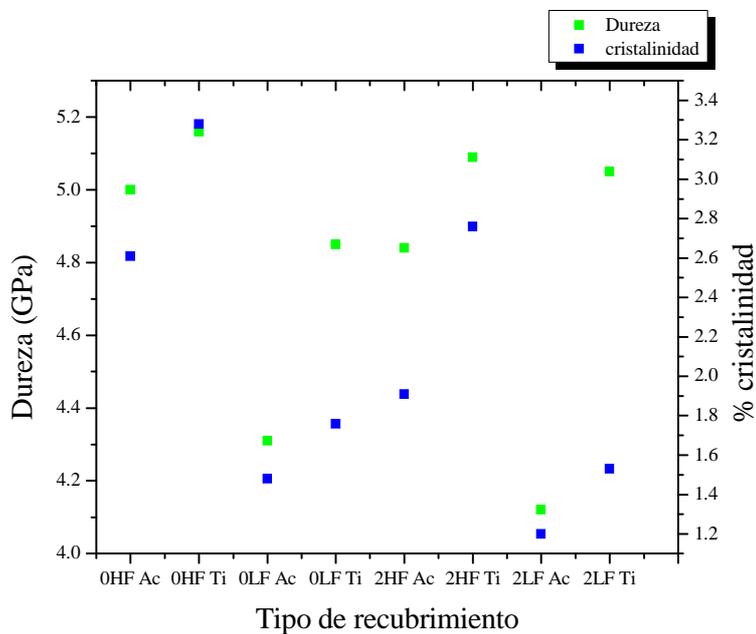


Figura 54. Cristalinidad Vs dureza en recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por proyección térmica por llama.

c) **Espesor del recubrimiento:** en recubrimientos de la misma composición química y depositados sobre el mismo tipo de sustrato, los más delgados pueden experimentar una expansión irreversible de la huella producida por la indentación a causa del soporte insuficiente que brindan sus zonas aledañas y como resultado las huellas residuales obtenidas son más grandes de las que se deberían producir, lo que da como resultado una disminución en el valor de la dureza calculado (ver Figura 55 y 56). Además de esto en la Figura 49 se puede observar que la cantidad de defectos estructurales es ligeramente mayor en los recubrimientos con menor espesor, la presencia de poros y partículas sin fundir disminuye la dureza debido a la debilidad de las fuerzas cohesivas[127] y en la Tabla 34 se muestra que la cristalinidad es menor en los recubrimientos con menor espesor.

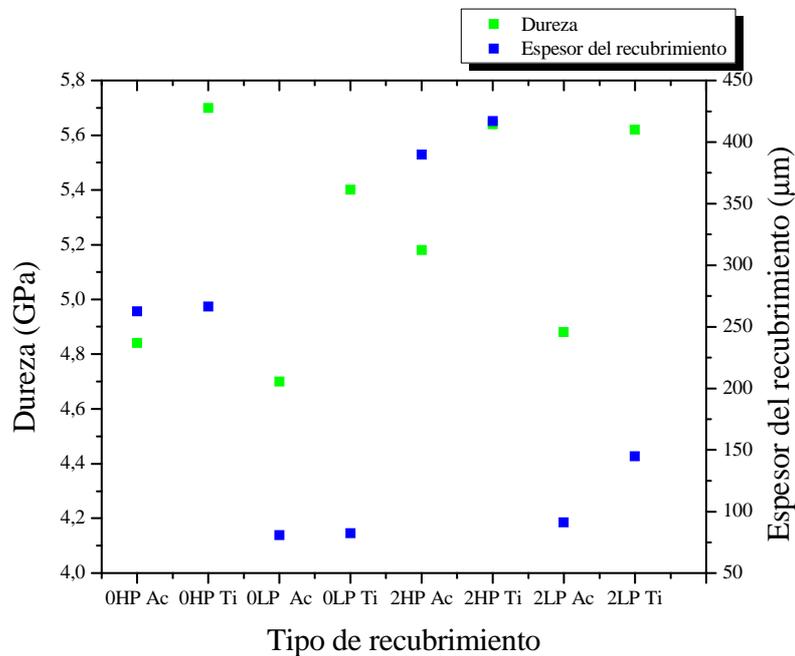


Figura 55. Cristalinidad Vs espesor de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por proyección térmica por plasma.

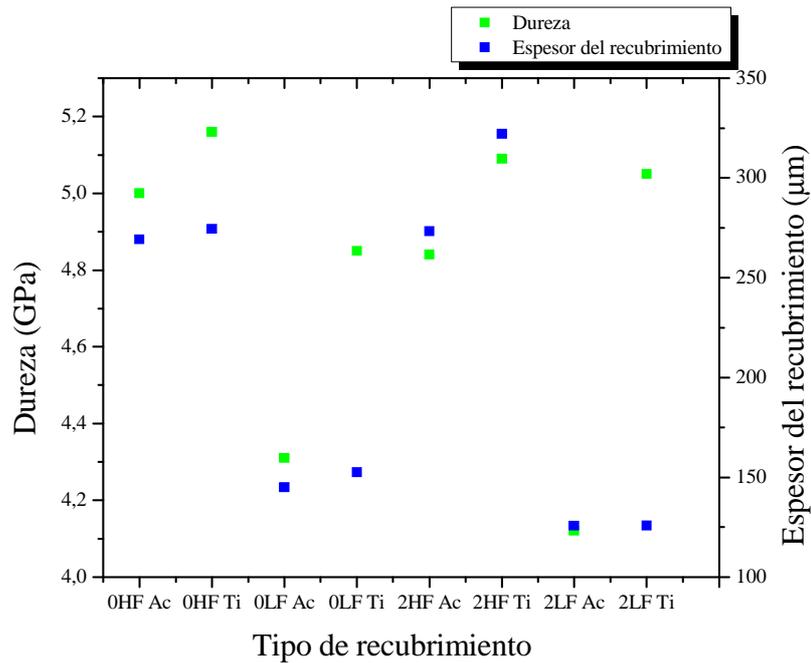


Figura 56. Cristalinidad Vs espesor de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por proyección térmica por llama.

d) **Técnica de Proyección:** En la Figura 57 se aprecia que la dureza es ligeramente mayor en los recubrimientos depositados por la técnica de proyección térmica por plasma ya que los recubrimientos poseen una mayor cristalinidad (ver Tabla 34) debido a que los polvos de partida tienen una cristalinidad mayor que los utilizados para los recubrimientos realizados por llama (ver Tabla 24), y además porque las fuerzas cohesivas entre las lamelas que conforman la estructura del recubrimiento es mayor en aquellos elaborados por plasma.

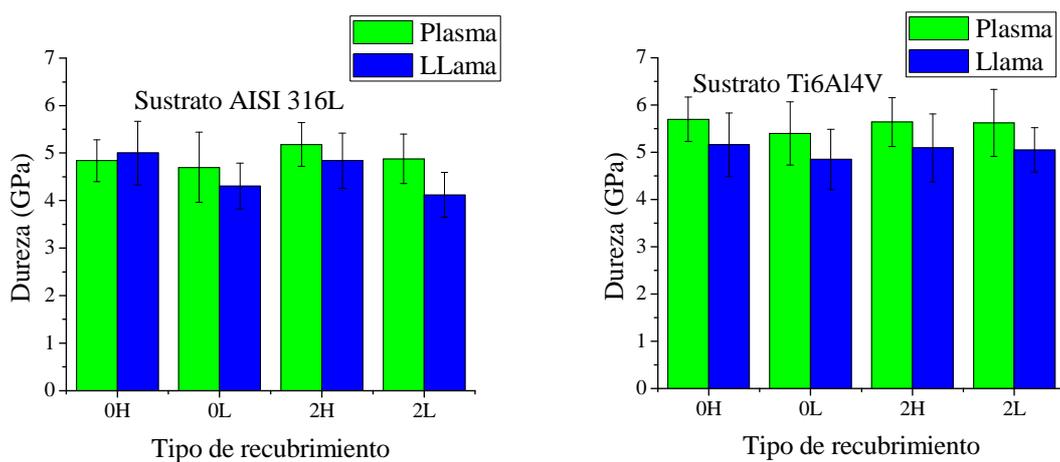


Figura 57. Dureza vs técnica de proyección térmica.

En cuanto a los datos reportados en la literatura se encuentra que Bolelli y sus colaboradores depositaron vidrio bioactivo (SiO_2 34%, CaO 44,7%, MgO 4,6%, P_2O_5 16,05%, CaF_2 0,5% porcentaje en peso) por la técnica de proyección térmica por llama de suspensiones a alta velocidad y encontraron una dureza Vickers a 25 gr de $2,42 \pm 0,29$ GPa [51].

S. López-Esteban y sus colaboradores (2003) fabricaron vidrios bioactivos en volumen del sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5$ encontrando una dureza Vickers a 500gr entre 5,35 y 6,3 GPa [9].

D.C. Clupper y sus colaboradores (2004) sintetizaron monolitos laminados de vidrios bioactivos del sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ (45S5). Midieron la dureza Vickers utilizando una carga de 100gr obteniendo valores entre 0,2 y 5,7 GPa [145].

Yurong y sus colaboradores (2005) fabricaron vidrios bioactivos en volumen pertenecientes al sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$, a los cuales les realizaron tratamientos térmicos a 900 y 1100°C, encontrando que en el material tratado a 900 °C la dureza estaba entre 0,5 y 1,5 GPa y en los tratados a 1100°C entre 1,0 y 2,5 GPa [33].

M. Magallanes-Perdomo y sus colaboradores (2012) encontraron que los vidrios en volumen pertenecientes al sistema (33,35-37,47) SiO_2 – (40,87-58,32) CaO – (0-17,06) MgO – (6,27-8,33) P_2O_5 (porcentaje en mol) presentaban una dureza entre $4,1 \pm 0,4$ y $7,1 \pm 0,8$ GPa [146].

Daguano y colaboradores (2012), estudiaron materiales en volumen del sistema 52,75% $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ -30% SiO_2 - 17,25% MgO (% en peso), a los que le realizaron tratamientos térmicos a 700, 775, 800 y 900°C durante 4 horas, con el fin de obtener diferentes grados de cristalinidad. Encontraron que la dureza Vickers es sensible a la carga aplicada. Un incremento en la carga resulta en una disminución de la dureza medida, la cual estuvo entre 4,0 y 7,0 GPa. Las indentaciones en el material vitrocerámico son más uniformes debido a un mayor orden atómico. Este comportamiento influencia también la tenacidad a la fractura de los materiales, el cual desarrolla grietas radiales medias en los materiales amorfos y grietas tipo Palmqvist en la muestra con el más alto grado de cristalización. Los valores de la tenacidad a la fractura estuvieron entre 0,75 y 1,60 $\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [126].

Los valores obtenidos en este trabajo son similares y en algunos casos superiores a los reportados en la literatura para este tipo de vidrios.

3.2.3.2 Tenacidad a la Fractura

El estudio de la tenacidad a la fractura en los recubrimientos depositados por proyección térmica es primordial ya que su falla con frecuencia es el resultado de la propagación y conexión de las grietas y de los microporos que estén presentes en su microestructura.

La forma como se propaga la grieta bajo la carga de indentación Vickers es de gran importancia para el cálculo de la tenacidad, Lawn et Binner describieron el desarrollo de una grieta radial media en las etapas siguientes:

- a) Durante la aplicación de una carga, una zona de deformación elasto-plástica se desarrolla debajo de la huella producida por la pirámide Vickers en el material, la cual genera una distribución de esfuerzos. El campo de esfuerzos en la muestra es generado por los esfuerzos debidos a la indentación en un material enteramente elástico y el campo de esfuerzos residuales producidos por la zona de deformación plástica.
- b) Cuando la carga alcanza un nivel suficientemente elevado, dos grietas perpendiculares comenzaran a propagarse a partir del punto más profundo de la zona de deformación plástica.
- c) Las grietas se propagan sobre la superficie de la muestra.
- d) Durante la descarga, las grietas se cierran debajo de la superficie pero se abren simultáneamente en la superficie ya que los esfuerzos elásticos son eliminados, Cuando el campo de esfuerzos residuales se vuelve dominante, hacia el fin del ciclo de indentación, las grietas se propagan un poco más lejos. La grieta final, totalmente desarrollada después de la descarga , es casi semicircular [147].

El proceso de deformación de la grieta es ilustrado en la Figura 58, la cual muestra la vista superior de la grieta en forma de estrella y define el largo de la grieta como $2c$ y el largo de la diagonal de la indentación como $2d$.

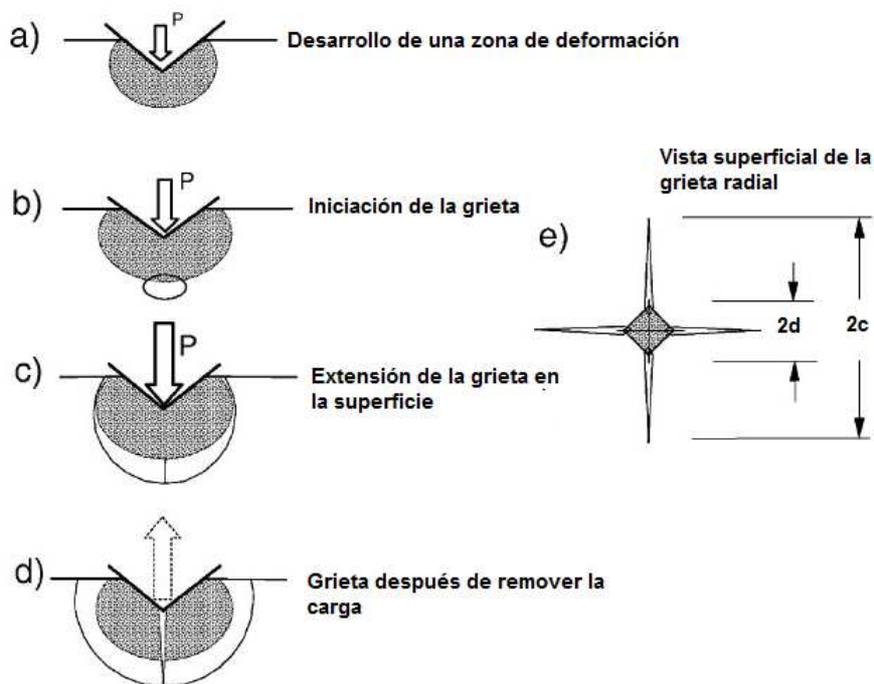


Figura 58. Desarrollo de una grieta de indentación Vickers bajo una carga creciente P y después de la descarga [147],

En este trabajo, para realizar el cálculo de la tenacidad a la fractura se utilizó la ecuación desarrollada por B. Lawn y E. Fuller, ellos observaron que las grietas internas radiales crecen de forma muy parecida a la de la idealización del sistema de grieta radial media durante la descarga (debido a los esfuerzos residuales resultantes de la deformación alcanzada entre la deformación plástica en la zona de microindentación y el material indentado). Por medio del análisis de la mecánica de la fractura elástica lineal derivaron la ecuación 22 válida para $c \geq 2a$ [148].

$$Kc = \frac{0.0515P}{C^{3/2}} \quad \text{Ecuación 22}$$

Siendo P la carga aplicada en N y C la longitud de la grieta en mm.

La Figura 59 muestra una microindentación Vickers característica de los recubrimientos estudiados, la cual fue utilizada para el cálculo de la tenacidad a la fractura.

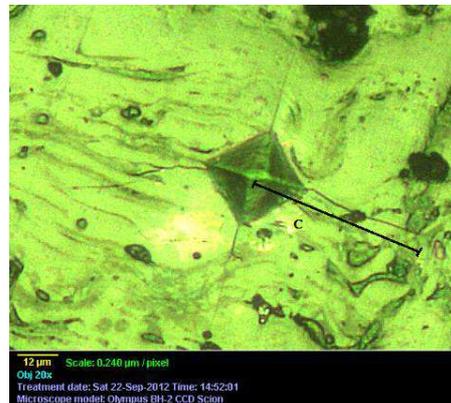


Figura 59. Micrografía característica de una grieta radial producida por microindentación Vickers en los recubrimientos de biovidrio y que fueron utilizadas para la medición de su tenacidad a la fractura.

La tenacidad a la fractura está influenciada por:

- a) **El sustrato:** La Figura 60 indica que hay una ligera influencia del sustrato en la tenacidad a la fractura. Como se ha dicho anteriormente, la menor conductividad térmica del Ti6Al4V genera una acumulación de calor en la superficie y cuando las partículas fundidas de vidrio bioactivo impactan la superficie se fragmentan generando salpicaduras, produciendo lamelas irregulares que al apilarse forman espacios vacíos o poros. Además se originan esfuerzos residuales los cuales al liberarse producen grietas verticales y horizontales. Es posible que estos defectos microestructurales impidan la propagación de las grietas inducidas durante la indentación, obteniéndose grietas con una menor longitud lo que se traduce en una mayor tenacidad a la fractura. En el caso de los recubrimientos depositados sobre acero inoxidable AISI 316L al poseer una menor cantidad de defectos estructurales las grietas se propagan con mayor facilidad encontrándose una tenacidad a la fractura ligeramente menor.

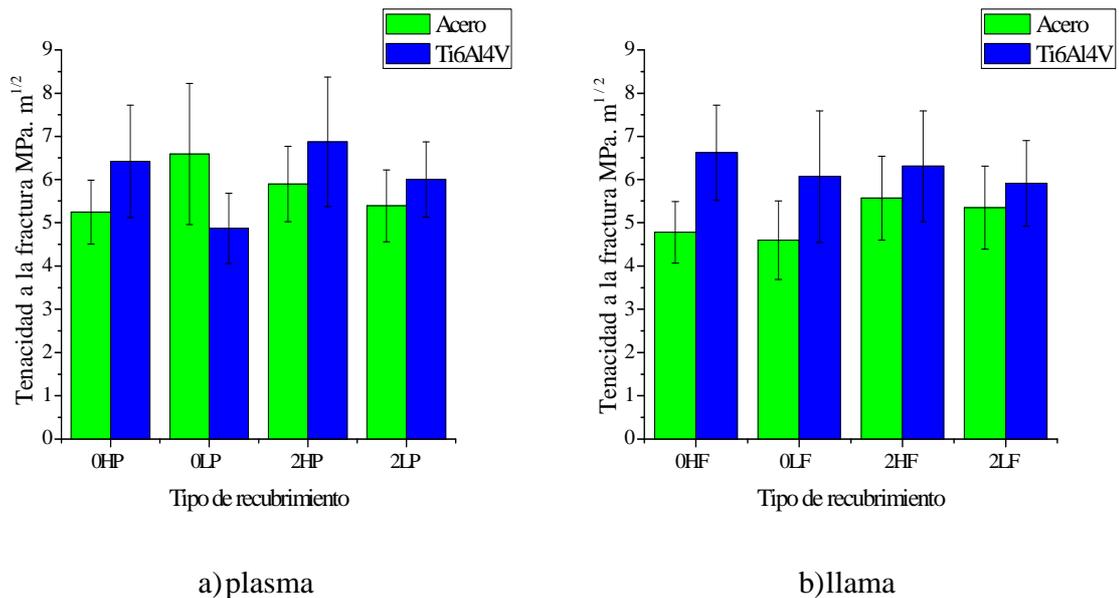


Figura 60. Tenacidad a la fractura de los recubrimientos de vidrio bioactivo fabricados por proyección térmica por a) plasma y por b) llama.

b) **Cristalinidad:** En las figuras 61 y 62 se observa que en general para los recubrimientos de igual composición química y depositados sobre el mismo tipo de sustrato, el mayor porcentaje de cristalización aumenta el valor de la tenacidad a la fractura, ya que los pequeños cristales de las fases cristalinas formadas en el proceso de proyección obstaculizan la propagación de las grietas e incrementan la tenacidad a la fractura de los recubrimientos [128].

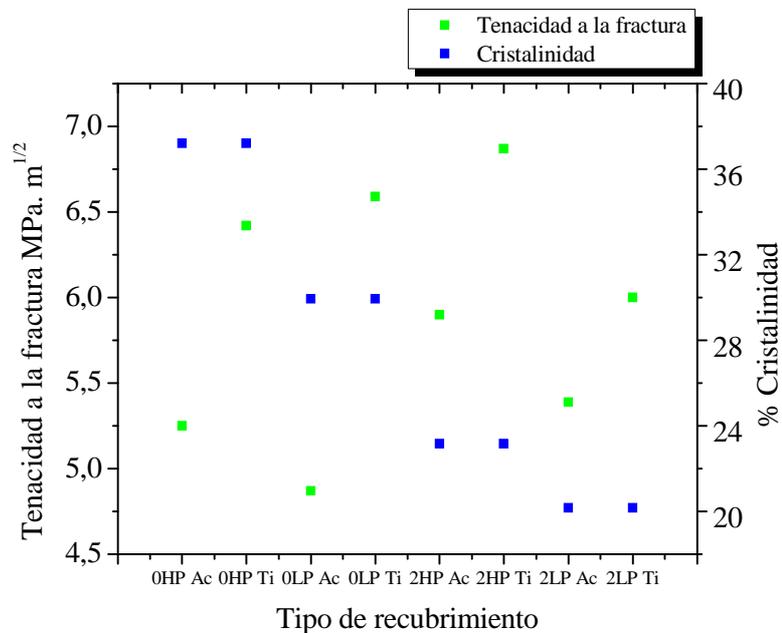


Figura 61. Tenacidad a la fractura vs cristalinidad de los recubrimientos proyectados por plasma.

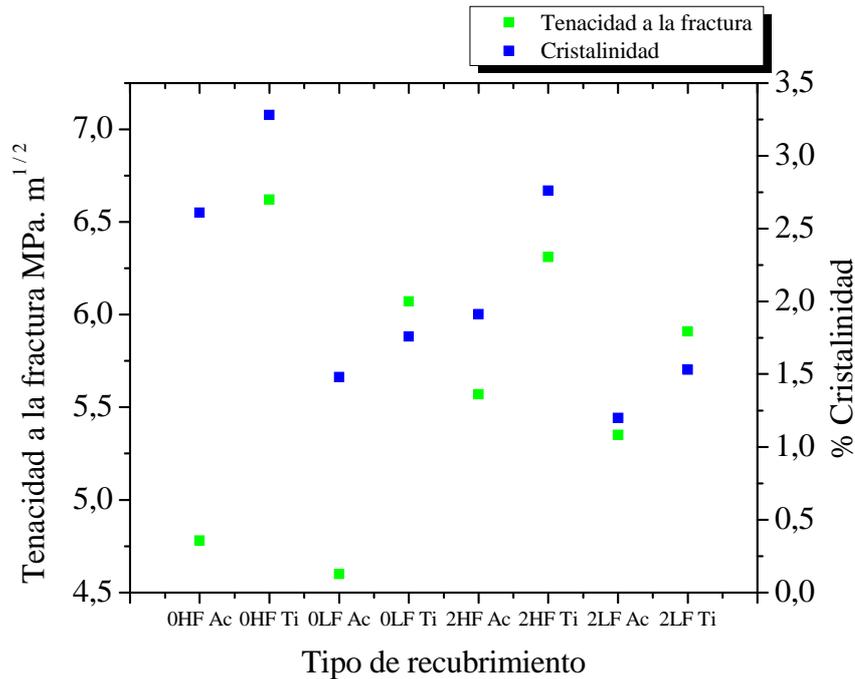


Figura 62. Tenacidad a la fractura vs cristalinidad de los recubrimientos proyectados por Llama.

c) **Técnica de proyección:** En la Figura 63 se puede observar que en general la tenacidad a la fractura es ligeramente mayor en los recubrimientos depositados por la técnica de proyección térmica por plasma, ya que estos recubrimientos poseen una mayor cantidad de defectos microestructurales que mejoran ligeramente la tenacidad a la fractura, además de una mayor cristalinidad.

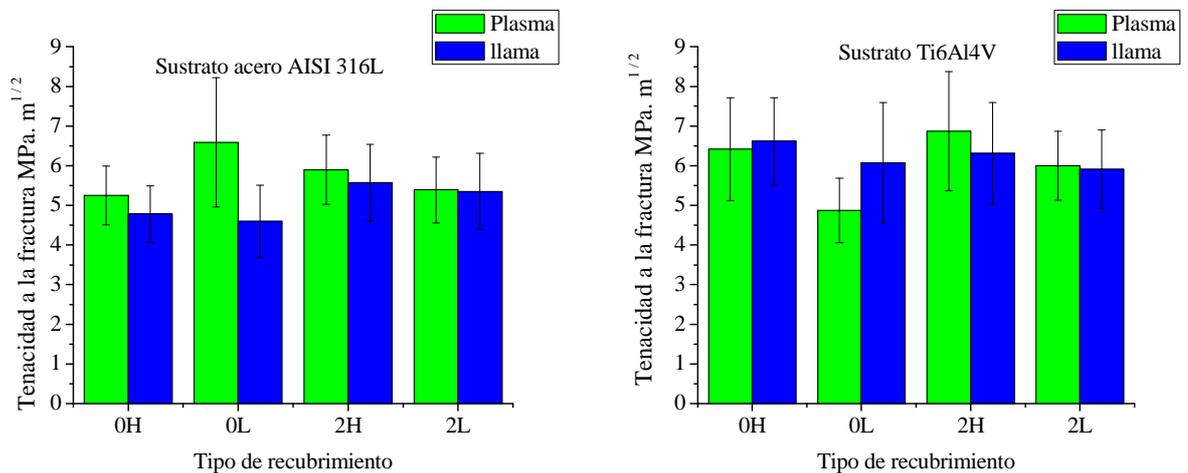


Figura 63. Tenacidad a la fractura vs técnica de proyección.

En cuanto a la literatura se encontró que D.C. Clupper y sus colaboradores (2004) sintetizaron monolitos laminados de vidrios bioactivos del sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$

(45S5) a los que les midieron la tenacidad a la fractura usando el método “indentation strength” obteniendo valores entre 0,9 y 1,1 MPa.m^{1/2} [145].

Yurong y sus colaboradores (2005) fabricaron vidrios bioactivos en volumen pertenecientes al sistema SiO₂-CaO-P₂O₅-MgO, a los que les realizaron tratamientos térmicos a 900 y 1100°C, encontrando que en el material tratado a 900°C la tenacidad a la fractura estaba entre 1,0 y 1,40 MPa.m^{1/2} y en los tratados a 1100°C su tenacidad fue entre 1,85 y 2,02 MPa.m^{1/2} [33].

M. Magallanes-Perdomo y sus colaboradores (2012) encontraron que los vidrios en volumen pertenecientes al sistema (33,35-37,47)SiO₂ – (40,87-58,32) CaO – (0-17,06)MgO – (6,27-8,33)P₂O₅ (porcentaje en mol) presentaban una tenacidad a la fractura entre 0,7 ± 0,1 y 0,8 ± 0,1 MPa.m^{1/2}[146].

Los valores de tenacidad a la fractura obtenidos en este trabajo son superiores a los encontrados en la literatura.

3.2.3.3 Resistencia al desgaste

El desgaste es definido como el proceso de eliminación de material de una superficie sólida, como un resultado del movimiento relativo de esta superficie respecto a otra con la que se encuentra en contacto. El desgaste ocurre por mediación de fenómenos mecánicos y de fenómenos químicos. El desgaste por todos los mecanismos, excepto por fatiga mecánica ocurre mediante eliminación gradual de material en numerosas porciones diminutas que pueden variar enormemente en su tamaño desde nivel atómico hasta valores de micrómetros. En varios casos, el desgaste puede ser iniciado por un mecanismo y puede avanzar por otros mecanismos distintos. En el proceso de desgaste se distinguen mecanismos principales que sólo tiene en común la eliminación de material desde las superficies en contacto. Los mecanismos más comunes son el adhesivo y el abrasivo. El desgaste no ocurre generalmente a través de un solo mecanismo, así que es importante la comprensión de cada mecanismo en cada modo de desgaste. En el caso de materiales recubiertos tanto su microestructura como sus defectos: mala cohesión entre lamelas y grietas son los que controlan la pérdida de masa y por ende el desgaste [149].

Aunque los recubrimientos de biovidrio no suelen encontrarse bajo condiciones de desgaste una vez depositados, se decidió realizar este ensayo ya que algunos autores señalan que una deficiente fijación inicial puede causar micro-movimientos entre el implante y el hueso causando un desgaste del recubrimiento [5].

La tasa de desgaste se calculó utilizando la ecuación 23:

$$\text{Tasa de desgaste} = \frac{\text{volumen de desgaste}}{\text{carga x distancia recorrida}} = \frac{S_T 2\pi r}{P 2\pi r N_c 1000} \text{ Ecuación 23}$$

Dónde:

S_T= área del surco producido por el desgaste (µm²)

N_c = Número de ciclos efectuados durante el ensayo

P= carga normal aplicada (N)

r= radio de la huella circular producida por fricción de la bola sobre el disco (mm)

En la Tabla 35 se reportan los valores utilizados para el cálculo de la tasa de desgaste

Tabla 35. Valores utilizados en el cálculo de la tasa de desgaste.

	Proyección térmica por plasma		Proyección térmica por Llama	
	0HP	2HP	0HF	2HF
Rugosidad del recubrimiento (μm)	0,39	0,42	0,31	
Carga (N)	2,46		2,46	
Distancia recorrida (m)	590		761	997
Número de ciclos efectuados durante el ensayo	20880		20880	
Tiempo (h)	2,5 h		2,5 h	

En la Tabla 36 se puede observar que el recubrimiento 0HP y 0HF presenta una tasa de desgaste mayor que el recubrimiento 2HP y 2HF, lo cual puede ser causado porque los recubrimientos 2H poseen en general menos defectos estructurales que los recubrimientos 0H. De igual manera se observa que los recubrimientos depositados por la técnica de proyección térmica por llama poseen una tasa de desgaste menor que los recubrimientos depositados por plasma, en la Figura 51 se puede observar que los recubrimientos depositados por llama tienen una menor cantidad de defectos microestructurales.

Tabla 36. Resistencia al desgaste de los recubrimientos de vidrio bioactivos.

Referencia	Tasa de Desgaste [$\text{mm}^3/\text{N.m}$]	Referencia	Tasa de Desgaste [$\text{mm}^3/\text{N.m}$]
0HP Acero	$2,22 \times 10^{-4} \pm 3,06 \times 10^{-5}$	0HF Titanio	$2,65 \times 10^{-6} \pm 6,12 \times 10^{-7}$
2HP Acero	$1,45 \times 10^{-4} \pm 1,65 \times 10^{-5}$	2HF Titanio	$1,33 \times 10^{-6} \pm 9,29 \times 10^{-7}$

En la Figura 64 se muestran las morfologías superficiales del desgaste producido en los recubrimientos ensayados.

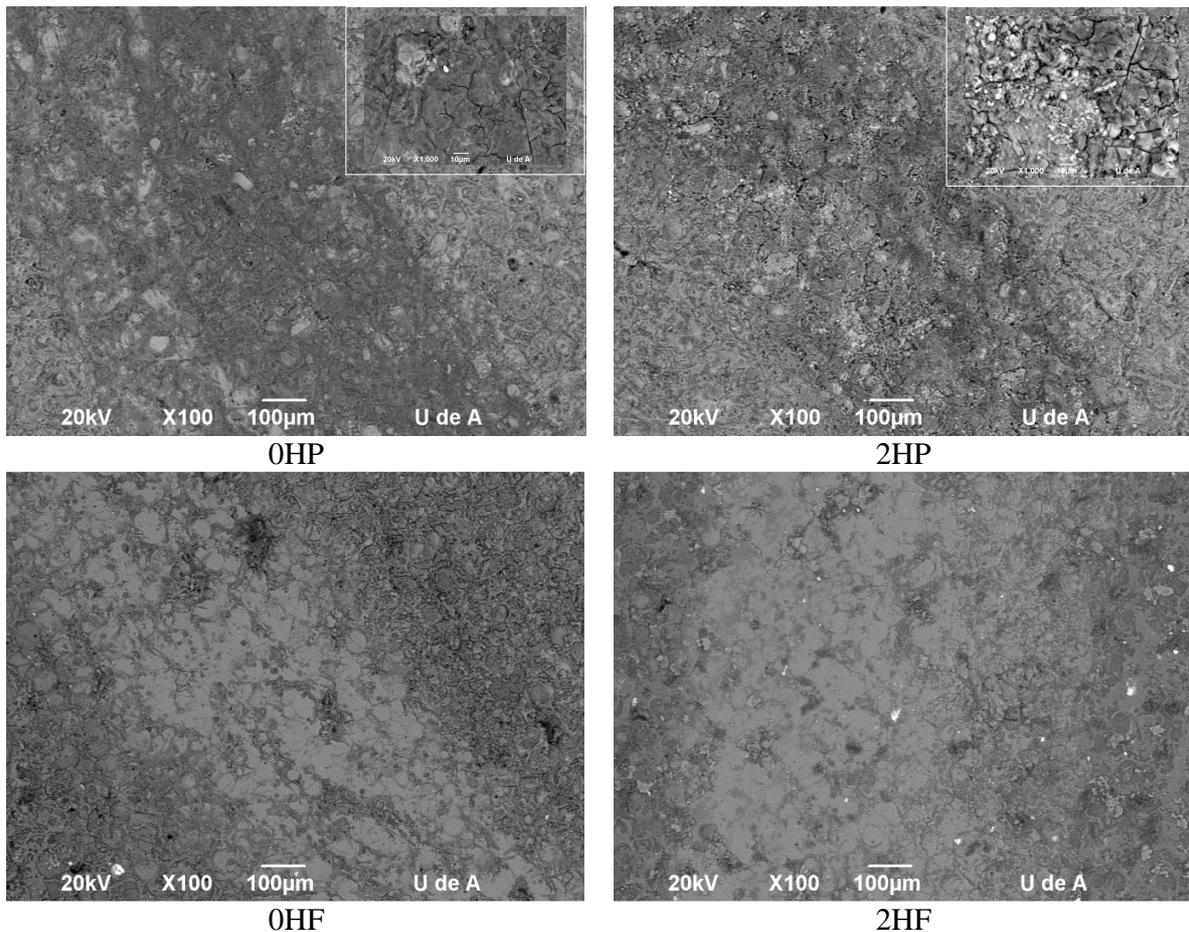


Figura 64. Micrografía SEM de la huella de desgaste.

Se puede observar que el desgaste es por abrasión y que las partículas desprendidas no permanecen sobre la superficie, las cuales fueron probablemente removidas por el SBF debido a su acción lubricante. A pesar de lo anterior se puede pensar que los recubrimientos tienen la dureza y la tenacidad a la fractura suficientes para presentar una buena resistencia al desgaste en las condiciones de ensayo utilizadas.

En cuanto a la literatura se encontró que:

Park y sus colaboradores (2007) fabricaron vitrocerámicas en volumen del sistema MgO–CaO–SiO₂–P₂O₅–F, con el fin de evaluar las características estructurales del comportamiento tribológico. Las fases cristalinas presentes fueron apatita y wollastonita. La microdureza Knoop en la superficie libre fue de 620±12 HK, sin embargo, esta decreció gradualmente con el incremento en la distancia respecto de la superficie libre, a una distancia de 0,5 mm por debajo de la superficie libre se obtuvo una dureza de 520 ± 8 HK. Los ensayos tribológicos se llevaron a cabo en un tribómetro tipo pin sobre disco, encontrándose una tasa de desgaste en la superficie libre de 0,7±0,05×10⁻⁴ mm³/N.m., esta incrementa gradualmente a medida que aumenta la distancia de la superficie libre. La tasa

de desgaste alcanzada a 0,5 mm por debajo de la superficie libre fue de $2,9 \pm 0,15 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. [150].

Park y sus colaboradores (2008) adicionaron TiO_2 en el sistema $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-F}$ con el fin de estudiar cuál era su efecto en la cinética de cristalización. Encontraron que una adición del 4% de TiO_2 es la más efectiva, los parámetros cinéticos de la cristalización de las fases apatita y wollastonita indicaron cambios acompañados con la adición de TiO_2 , indicando que este óxido es un efectivo agente nucleante para promover la cristalización de la apatita y la wollastonita. La tasa de desgaste ($10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.) y el coeficiente de fricción (μ) decrecen desde $1,8 \pm 0,1$ a $0,9 \pm 0,2$ y $0,87$ a $0,77$ respectivamente [151].

Park y sus colaboradores (2010) estudiaron el sistema $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ realizando ensayos de desgaste en un tribómetro pin sobre disco en seco y en presencia de SBF. La tasa de desgaste de los materiales estudiados varía desde $0,96 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. a $41,37 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. en presencia de SBF y en seco respectivamente. Los resultados de este estudio revelaron que la adición de Al_2O_3 aumenta la resistencia al desgaste y exhibe propiedades tribológicas similares a la de los materiales dentales comerciales [152].

La tasa de desgaste medida en esta investigación es similar a aquellas reportadas en la literatura por otros investigadores.

3.2.3.4. Esfuerzos residuales

Los esfuerzos residuales pueden ser definidos como aquellos que permanecen en un material o en un cuerpo después del proceso de manufactura en ausencia de fuerzas externas o gradientes térmicos. Las técnicas para medir esfuerzos residuales invariablemente miden deformaciones más que esfuerzos y los esfuerzos residuales son deducidos usando los parámetros apropiados del material como el módulo de Young y la relación de Poisson. En un volumen de medición, tanto en la superficie como a través de la profundidad, un único valor de esfuerzos es considerado, lo cual es una consideración errónea, dado que los esfuerzos residuales se dividen en 3 tipos:

Tipo I: Esfuerzos residuales macro que varían dentro del cuerpo del componente sobre un rango mucho más grande que el tamaño de grano.

Tipo II: Micro esfuerzos residuales que operan a nivel del tamaño de grano, lo cual resulta de diferencias entre la microestructura y la presencia de diferentes fases o constituyentes en un material.

Tipo III: son microesfuerzos residuales que existen dentro de un grano, esencialmente como resultado de la presencia de dislocaciones y otros defectos cristalinos.

Los esfuerzos de tipo II y III son frecuentemente agrupados como microesfuerzos. Los microesfuerzos residuales frecuentemente resultan de la presencia de diferentes fases o constituyentes en un material. Ellos pueden cambiar de signo y o magnitud sobre distancias comparables al tamaño de grano del material bajo análisis. Las fuentes de generación de los

esfuerzos residuales en recubrimientos realizados por proyección térmica son principalmente esfuerzos térmicos o de enfriamiento [153].

Los esfuerzos residuales son una de las características que influyen en las propiedades mecánicas de los recubrimientos fabricados por proyección térmica. El papel que juega en la calidad de los recubrimientos es importante, en particular sobre su adherencia y cohesión así como, sobre su resistencia a la abrasión (que depende del contacto interlamelar), sobre la resistencia a la corrosión bajo tensión y sobre su vida útil en presencia de ciclos térmicos[147].

La deposición de una capa puede inducir esfuerzos que causan que el sustrato se curve [154], entonces, si la película está bajo esfuerzos de compresión tratará de expandirse y deformará al sustrato creándole una curvatura; en este caso el recubrimiento quedará en el lado cóncavo; si en cambio la película tiene un esfuerzo de tracción, tratará de contraerse, quedando en el lado convexo de la curvatura.

El cambio resultante en la curvatura durante la deposición de una capa hace posible calcular la correspondiente variación en esfuerzos como una función del espesor de la película depositada. En el caso de películas gruesas se deben considerar los esfuerzos de tensión. Para ello se puede utilizar la ecuación de Stoney modificada por Brenner-Senderoff [155] (Ecuación 24).

$$\sigma_f = M_s \frac{h_s^2}{6h_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \left[1 + \frac{h_f}{h_s} \left(\frac{4M_f}{M_s} - 1 \right) \right] \text{Ecuación 24}$$

Dónde:

E=Módulo de Young,

v= Radio de Poisson,

Ms y Mf= son los módulos biaxiales de Young del sustrato y la película respectivamente,

Ms = Es / (1 – vs),

R y R0 = son el radio de la curvatura inicial y actual respectivamente

hs y hf= son los espesores de la película y el sustrato.

Una ventaja de este método es que la única característica de la película que se debe conocer para evaluar los esfuerzos residuales es su espesor y no se requiere conocimiento de ninguna propiedad elástica [26].

Los esfuerzos residuales pueden afectar la integridad y el rendimiento del sistema sustrato-recubrimiento. Esto podría tener efectos positivos o negativos por ejemplo una alta cantidad de esfuerzos de tracción lleva al agrietamiento del recubrimiento, mientras, los esfuerzos compresivos pueden suprimir la formación y propagación de grietas, no obstante una gran cantidad de esfuerzos de compresión pueden causar delaminación de la capa.

Los esfuerzos residuales se pueden expresar como la suma de los siguientes esfuerzos:

σ Residuales = σ Quenching+ σ Térmicos+ σ Transformaciones de Fase [153]

σ Quenching o de solidificación: Son los esfuerzos causados por las restricciones a las contracciones que se generan en el interior de las lamelas justo después de que inician su solidificación. Este siempre es de tracción puede ser calculado utilizando la ecuación 25 propuesta por Brenner – Senderoff [156]

$$\sigma_q = \frac{E_s(T_s)h_s(h_s + \beta^{5/4}h_f)}{6Rh_f} \text{ Ecuación 25}$$

Donde

$$\beta = \frac{E_f(T_s)}{E_s(T_s)}$$

h_s y h_f = son los espesores de la película y el sustrato.

R = radio de la curvatura

E_f y E_s : Módulo de Young del recubrimiento y del sustrato respectivamente.

σ Térmicos: son los esfuerzos generados en el recubrimiento durante el enfriamiento después del proceso de proyección. Estos son producidos debido a las diferencias entre los coeficientes expansión térmica del recubrimiento y el sustrato. Este es macroscópico debido a que el recubrimiento puede ser considerado como un sólido continuo Se calculan a partir de la ecuación 26.

$$\sigma_{\text{térmicos}} = \frac{E_f}{1-\nu_f} (\alpha_f(T_a) - \alpha_s(T_d)) * (T_d - T_f) \text{ Ecuación 26}$$

Dónde:

T_d : temperatura de deposición

T_a : temperatura ambiente

α_f α_s : Coeficiente de expansión térmica del recubrimiento y del sustrato respectivamente

E_r : Módulo de Young del recubrimiento

σ (Transformaciones de Fase): Son producidos por el cambio de volumen asociado con cualquier transformación de fase en el estado sólido [156]. Estas transformaciones de fase pueden llevar a un incremento del volumen interno, lo cual llevaría a la aparición de esfuerzos residuales muy grandes. Estos esfuerzos pueden ser calculados a partir de la ecuación 27:

$$\sigma_{\text{Transformaciones de fase}} = \frac{E_s \left(1 - \frac{\rho'}{\rho''}\right)}{3(2\nu - 1)} \text{ Ecuación 27}$$

Dónde:

ρ' y ρ'' densidad del material del recubrimiento y antes de la transformación de fase, respectivamente [153].

Otros autores afirman que los esfuerzos residuales se expresan como la suma de los esfuerzos de *quenching* y los esfuerzos de enfriamiento (*cooling*).

σ Residuales = σ *Quenching* + σ *Cooling*

σ *Cooling* o de enfriamiento: Son causadas debido a los desajustes térmicos entre el sustrato y el recubrimiento (esfuerzos de post deposición). La ecuación 28 tiene en cuenta el espesor del recubrimiento.

$$\sigma_{cooling} = \frac{[E_f(T_s - T_a)(\alpha_f - \alpha_s)]}{\left[1 + 2\left(\frac{E_f t_f}{E_s t_s}\right)\right]} \quad \text{Ecuación 28}$$

Dónde:

T_s: temperatura del sustrato

T_a: temperatura ambiente

α_f α_s : Coeficiente de expansión térmica del recubrimiento y el sustrato respectivamente

E_f y E_s: Módulo de Young del recubrimiento y el sustrato respectivamente

t_f y t_s: espesor del recubrimiento y del sustrato

Cuando:

- $\alpha_f > \alpha_s$ los esfuerzos de *cooling* generados en el recubrimiento son de tracción,
- $\alpha_f = \alpha_s$ no se desarrollan esfuerzos de *cooling*
- $\alpha_f < \alpha_s$ los esfuerzos de *cooling* generados en el recubrimiento son de compresión [157].

En el caso de esta investigación, los esfuerzos de *cooling* son de compresión ya que $\alpha_f < \alpha_s$.

De estos esfuerzos, los resultantes de la contracción individual de las lamelas son específicos de los procesos de proyección y son probablemente los más difíciles de calcular teóricamente [156].

En la Tabla 37 se reportan las propiedades mecánicas usadas en este estudio.

Tabla 37. Propiedades térmicas y mecánicas de los sustratos y los recubrimientos.

Propiedades térmicas y mecánicas	Valores
α_s , Coeficiente de expansión térmica del sustrato (acero al carbono AISI 1008)	$11,7 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$
α_r , Coeficiente de expansión térmica teórico del recubrimiento	$9,829 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$
Ts, temperatura de sustrato	280 – 300°C
Ta, temperatura ambiente	25 °C
Er, módulo de Young teórico del recubrimiento	83,14 – 84,03 GPa
Es, módulo de Young del sustrato	207,301 GPa

En las Tablas 38 y 39 se reportan los resultados de los esfuerzos residuales, se puede ver que los recubrimientos de vidrio bioactivo poseen esfuerzos residuales de tipo compresivo y se observa además que los valores experimentales son menores que los valores teóricos.

Tabla 38. Esfuerzos residuales en recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por la técnica de proyección térmica por plasma.

Referencia	0HP	0LP	2PH	2PL
Espeor sustrato(mm)	0,76	0,77	0,77	0,76
Espeor Recubrimiento(mm)	0,35	0,21	0,38	0,22
Esfuerzos Residuales Recubrimiento (MPa)	-27,29±2,19	-15,38±4,09	-15,56±3,77	-11,96±2,19
Cálculos esfuerzos teóricos				
Esfuerzos debidos a las transformaciones de fase	-1320	-1320	-44	-44
Esfuerzos debidos al <i>cooling</i> (MPa)	-40	-30	-40	-30
Esfuerzos debidos al quenching (MPa)	29,35	33,53	20,15	16,08

Tabla 39. Esfuerzos residuales en recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por la técnica de proyección térmica por llama.

Referencia	0HF Acero	0HF Titanio	0LF Acero	0LF Titanio	2HF Acero	2HF Titanio	2LF Acero	2LF Titanio
Espeor sustrato(mm)	0,78	0,77	0,66	0,76	0,76	0,76	0,74	0,76
Espeor Recubrimiento (mm)	0,31	0,31	0,15	0,18	0,34	0,38	0,12	0,15
Esfuerzos Residuales Recubrimiento (MPa)	-40,46 ±1,51	-21,85 ±10,60	-37,15 ± 13,60	-8,17± 0,98	-40,60 ±2,21	-30,01 ±7,44	-12,13 ±2,76	-21,65 ±13,35
Cálculos esfuerzos teóricos								
Esfuerzos debidos a las transformaciones de fase	-910	-910	-910	-910	-100	-100	-100	-100
Esfuerzos debidos al quenching (MPa)	39,50	20,89	36,19	7,21	40,54	29,94	12,06	21,58

Esfuerzos debidos al <i>cooling</i> (MPa)	-30	-40	-40	-30	-30	-30	-40	-40
-------------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

En la práctica, los esfuerzos debidos a la solidificación no son significativos debido a otros procesos que llevan a la reducción de los esfuerzos de tracción. Clyne y sus colaboradores (1996), encontraron que en el caso de los esfuerzos de *quenching* esta disminución en el valor experimental se debe a que varios mecanismos de relajación de esfuerzos pueden operar mientras los procesos de enfriamiento toman lugar. Por ejemplo, puede ocurrir deslizamiento interfacial, mientras muchos cerámicos experimentan microagrietamiento, los recubrimientos metálicos son propensos a la termofluencia. En materiales cerámicos los esfuerzos de *quenching* son frecuentemente bajos debido a la relajación por generación de microgrietas [158].

En pocas palabras, los esfuerzos de tracción dentro del recubrimiento inevitablemente inducirán microgrietas verticales entre las lamelas, grietas interfaciales entre las lamelas adyacentes y poros con diferentes dimensiones y otras degradaciones estructurales que llevan a la disminución de los esfuerzos de tracción dentro del recubrimiento. Este tipo de esfuerzos se ven afectados por los parámetros de proyección, velocidad de impacto de las partículas, temperatura y rugosidad del sustrato. Con la disminución de la temperatura del sustrato aumentan los esfuerzos de *quenching* y cuando la temperatura de proyección de las partículas es baja los esfuerzos de *quenching* pueden ser muy bajos o despreciables [159, 160].

Por otra parte, la deposición continua de material en la superficie de una capa de recubrimiento depositada previamente induce esfuerzos compresivos debajo de la capa de depósito actual. Como el espesor del recubrimiento aumenta, muchos de los esfuerzos residuales de tracción inducidos durante la solidificación son compensados por esfuerzos compresivos derivados de este efecto [159, 160].

Todos estos fenómenos implican que los actuales esfuerzos residuales debidos al enfriamiento sean mucho más pequeños que los predichos teóricamente. Los esfuerzos de *cooling*, causados por los desajustes en los coeficientes de dilatación térmica entre el sustrato y el recubrimiento, son la razón principal de la formación de grandes esfuerzos residuales durante el periodo de enfriamiento desde la temperatura de depósito hasta temperatura ambiente [159].

Se podría pensar entonces, que los esfuerzos residuales obtenidos en este trabajo son generados principalmente por los esfuerzos de *cooling* que en este caso son de compresión ya que $\alpha_f < \alpha_s$ y por la deposición continua de material en la superficie de una capa de recubrimiento depositada previamente que también induce esfuerzos compresivos a la capa de depósito actual. Los esfuerzos de *quenching* fueron liberados en su mayoría por las microgrietas presentes en la microestructura de los recubrimientos.

Se podría decir que los esfuerzos residuales limitan el espesor alcanzado causando pérdida de adhesión entre el depósito y el material base, desprendimiento interlaminar, formación de grietas y pandeo [161].

En la Figura 65 se observa que en recubrimientos de la misma composición química los esfuerzos residuales aumentan con el espesor y son menores en los recubrimientos depositados por proyección térmica por plasma.

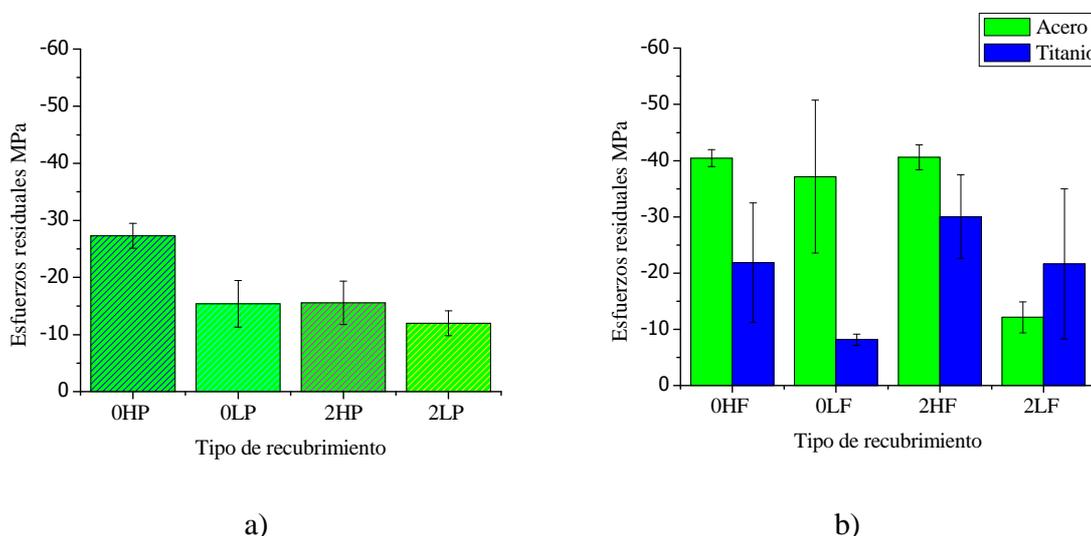


Figura 65. Esfuerzos residuales de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por proyección térmica por a) plasma y por b) llama

3.2.3.5 Adherencia

Para abordar los fenómenos de enlace entre el recubrimiento y el sustrato, se deben conocer tres conceptos diferentes: el de adhesión, cohesión y adherencia.

La adhesión se define como el conjunto de enlaces físico-químicos que pueden estar presentes en la interfaz entre dos cuerpos en contacto. Es una noción esencialmente físico-química que representa la energía asociada a los enlaces puestos en juego [147]. La cohesión es la fuerza de atracción entre moléculas o partículas de la misma sustancia [153]. En este caso la cohesión hace referencia a la atracción entre lamelas del recubrimiento.

La adherencia es una noción macroscópica compleja ligada a las energías de ruptura que hacen intervenir la energía de adhesión y los demás fenómenos que acompañan la propagación de una fisura [147].

Se debe hacer una distinción entre adhesión básica, que es el máximo valor posible de alcanzar, y adhesión práctica o experimental la cual puede ser llamada fuerza de enlace o fuerza de adhesión. La relación entre la adhesión medida experimentalmente (AE) y la adhesión básica (AB) está dada por:

$$AE=f(AB, \text{ otros factores})$$

La adherencia práctica se refiere a la fuerza o el trabajo requerido para remover o separar una película o recubrimiento del sustrato. Esto incluye la energía requerida para deformar el recubrimiento y el sustrato, así como la energía disipada como calor o almacenada en el recubrimiento. La relación entre adhesión práctica y fundamental es expresada por:

$$\text{Adhesión práctica} = f(\text{adhesión fundamental, otros factores})$$

La adhesión fundamental denota la energía requerida para romper los enlaces químicos en el lugar más débil del sistema sustrato-recubrimiento. Los otros factores pueden ser los esfuerzos residuales en el recubrimiento, espesor, propiedades mecánicas del recubrimiento y el sustrato, trabajo consumido por la deformación plástica, modo de falla etc... Es muy difícil determinar cuantitativamente la contribución de la adhesión fundamental debido a una multitud de factores químicos [153].

Generalmente hay 3 mecanismos diferentes que rigen la adhesión entre el sustrato y el recubrimiento durante los procesos de proyección térmica: a) efecto de anclaje mecánico, b) enlace físico y c) enlace químico – metalúrgico. Para un proceso convencional de proyección térmica con una velocidad de partícula muy baja, la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato depende principalmente del anclaje mecánico el cual está relacionado principalmente a la rugosidad de la superficie del sustrato y a la solidificación de las partículas que impactan el sustrato [162]. La rugosidad promedio de los sustratos utilizados en este trabajo fue de 5,5 μm para los recubrimientos fabricados por la técnica de proyección térmica por plasma y de 3,7 μm para los recubrimientos fabricados por la técnica de proyección térmica por llama.

En el caso de fuertes presiones de contacto, los recubrimientos pueden estar expuestos al riesgo de delaminación en la interfaz. Este riesgo es más grande cuando las tensiones de cizalladura son altas en la región de la interfaz. La medida de la adherencia es de gran importancia para mejorar los procesos ya que su medición permite comparar efectivamente la acción de los diferentes parámetros utilizados en la elaboración de los recubrimientos [147].

El método que se ha utilizado para realizar los ensayos de adherencia está basado en aplicar una fuerza de tracción y medir el esfuerzo al que el recubrimiento se separa del sustrato o se descohesiona. La principal limitación del método es que el esfuerzo que se aplica es de tracción y no refleja el estado real en el que se encuentran los recubrimientos una vez implantados, pero a pesar de eso sigue siendo el método más utilizado para obtener valores de adherencia de recubrimientos obtenidos por proyección térmica [5].

La adherencia está afectada por una combinación de factores entre ellos se encuentran:

- a) **Tipo de sustrato:** En la Figura 66 se puede observar que en el caso de la adherencia el tipo de sustrato no tiene una influencia muy representativa. En algunos casos se encuentra que la adherencia es mejor sobre los sustratos de acero AISI 316L lo cual puede ser debido a que la temperatura de precalentamiento del sustrato estuvo cercana a la temperatura de transición, por lo que las lamelas tomaron una forma de

disco exhibiendo un excelente contacto con el sustrato y formando un recubrimiento con una microestructura más compacta.

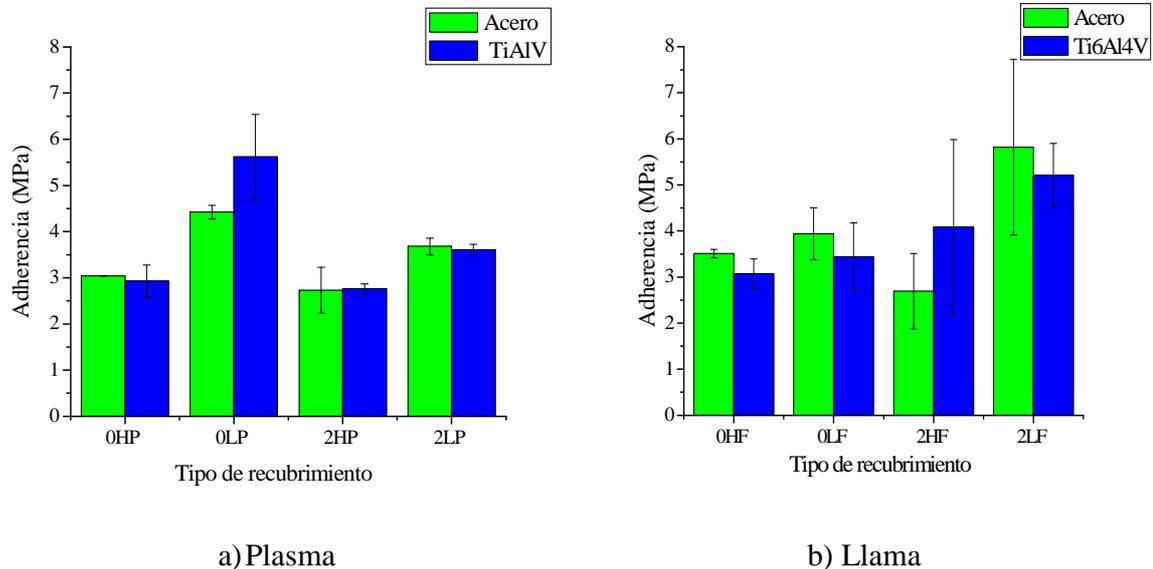


Figura 66. Adherencia de los recubrimientos de vidrios bioactivos depositados por proyección térmica por plasma y por llama.

Los resultados obtenidos en este trabajo son menores que los reportados en la literatura, lo cual es debido a la baja rugosidad de los sustratos utilizados ($5,5 \mu\text{m}$ para los recubrimientos fabricados por la técnica de proyección térmica por plasma y de $3,7 \mu\text{m}$ para los recubrimientos fabricados por la técnica de proyección térmica por llama). La rugosidad superficial del sustrato es usada generalmente para incrementar el área de contacto de la superficie, lo cual aumenta la adherencia. El entrelazamiento mecánico ha sido visto históricamente como el principal mecanismo de adhesión de los recubrimientos por proyección térmica, ya que este juega un papel importante entre la adhesión y cohesión del recubrimiento cuando la superficie que está siendo recubierta permite al material fundido fluir al interior para llenar un relieve negativo, o los sitios en donde la parte contenga relieves negativos. En este caso, la adhesión con el sustrato y las partículas impactadas se estabiliza grandemente mediante el impacto de partículas que fluyen y solidifican alrededor de asperezas de la superficie del sustrato. Dichas asperezas con relieve negativo pueden formarse previamente a través de la aplicación de un chorro de partículas abrasivas a alta presión sobre la superficie del sustrato, o mediante otras técnicas mecánicas de preparación de superficies, o bien, por irregularidades superficiales inducidas por el proceso en la nueva superficie del recubrimiento. Después de la deposición de la primera capa del recubrimiento la cual se encuentra en contacto directo con el sustrato, las lamelas de la siguiente capa se adhieren a partir del impacto de las nuevas gotas sobre las lamelas ya resolidificadas de la capa anterior. A este hecho se le denomina cohesión. La resistencia general del recubrimiento se determina principalmente por la resistencia de esta cohesión. La resistencia cohesiva general del recubrimiento también es influenciada por la porosidad generada, las inclusiones de óxido y las partículas embebidas sin fundir [163].

b) **Espesor del recubrimiento:** En la Figura 67 y 68 se observa que para recubrimientos de la misma composición química y depositada sobre el mismo tipo de sustrato, la adherencia aumenta a medida que disminuye el espesor del recubrimiento.

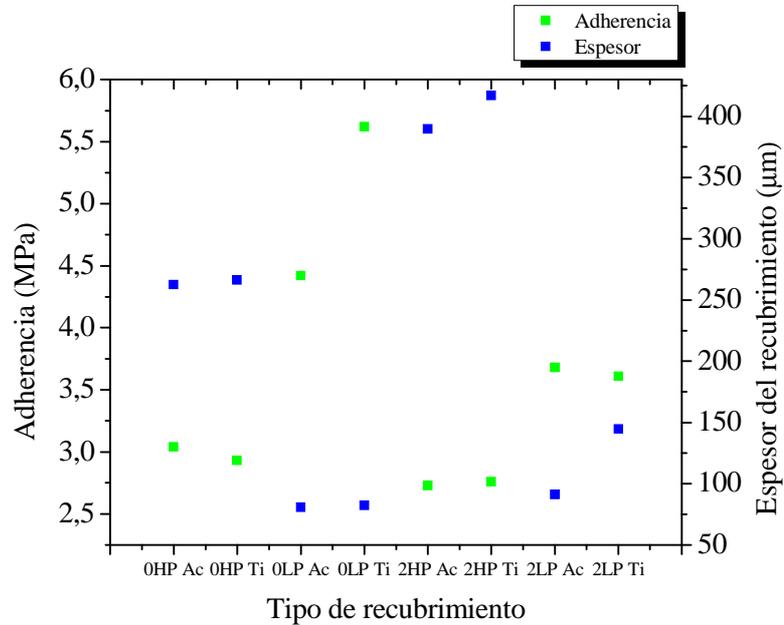


Figura 67. Adherencia vs espesor de los recubrimientos depositados por proyección térmica por plasma.

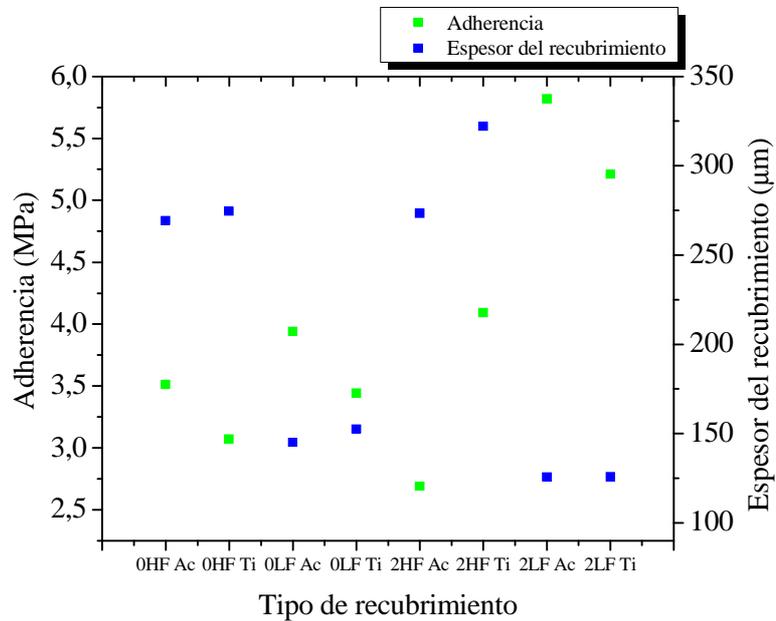


Figura 68. Adherencia vs espesor de los recubrimientos depositados por proyección térmica por llama.

En los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma, aquellos que tenían un mayor espesor presentaron una falla de tipo cohesiva (Tabla 40), que es aquella que ocurre entre las lamelas del recubrimiento. Este tipo de falla está dominada por la

microestructura del recubrimiento, tal como la cristalinidad, porosidad, grietas y textura lamelar entre otras [164]. Los recubrimientos con menor espesor presentaron una falla mixta, una combinación de falla por adherencia y por cohesión. La falla adhesiva es la que ocurre en la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato. Este tipo de falla puede ser afectada por la microestructura del recubrimiento, esfuerzos residuales y rugosidad de la superficie del sustrato [164].

Tabla 40. Tipo de falla obtenida en cada recubrimiento

Referencia	Falla	Referencia	Falla
0HP Acero	100% Cohesión	0HF Acero	100% Adhesión
0HP Titanio	100% Cohesión	0HF Titanio	100% Adhesión
0LP Acero	79,5-98,06% Cohesión	0LF Acero	100% Adhesión
0LP Titanio	56,3-93,7% Cohesión	0LF Titanio	100% Adhesión
2HP Acero	100% Cohesión	2HF Acero	100% Adhesión
2HP Titanio	100% Cohesión	2HF Titanio	100% Adhesión
2LP Acero	75,8-89,7% Cohesión	2LF Acero	100% Adhesión
2LP Titanio	41,08-66,4% Cohesión	2LF Titanio	100% Adhesión

Las muestras 0HP y 2HP tienen una falla cohesiva pura la cual se podría correlacionar con su alto espesor, mientras que las muestras 0LP y 2LP tienen una falla adhesiva-cohesiva. En el caso de las muestras proyectadas por llama, 0HF, 0LF, 2HF y 2LF presentan una falla 100% adhesiva debido a la baja rugosidad del sustrato.

- c) **Esfuerzos residuales:** Dado que la fuerza de adhesión de un recubrimiento depende del enlace entre el recubrimiento y el sustrato así como de la estructura del recubrimiento y que la unión y la microestructura están fuertemente influenciados por la distribución de esfuerzos residuales, estos últimos pueden crear delaminación de la capa en la interfaz. Sin embargo, los esfuerzos residuales compresivos en pequeñas cantidades inhiben la formación de grietas a través del espesor de la capa depositada y mejoran la adhesión y la resistencia a la fatiga [165]. Se puede observar en las Figuras 69 y 70 que los recubrimientos con un alto espesor presentan una adherencia baja y un nivel de esfuerzos residuales alto, mientras que las muestras con bajo espesor tienen un nivel de esfuerzos residuales bajo y un valor de adherencia superior.

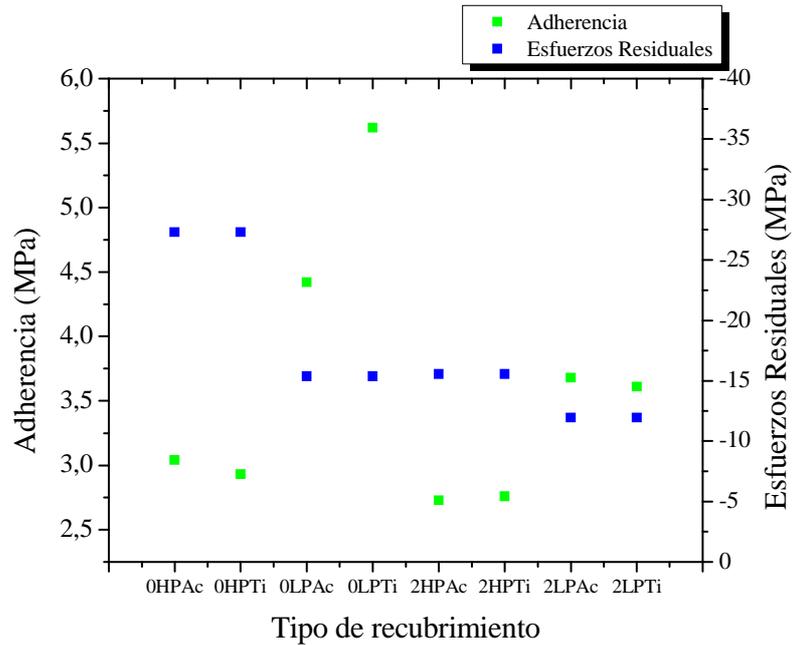


Figura 69. Adherencia vs esfuerzos residuales de los recubrimientos depositados por proyección térmica por plasma.

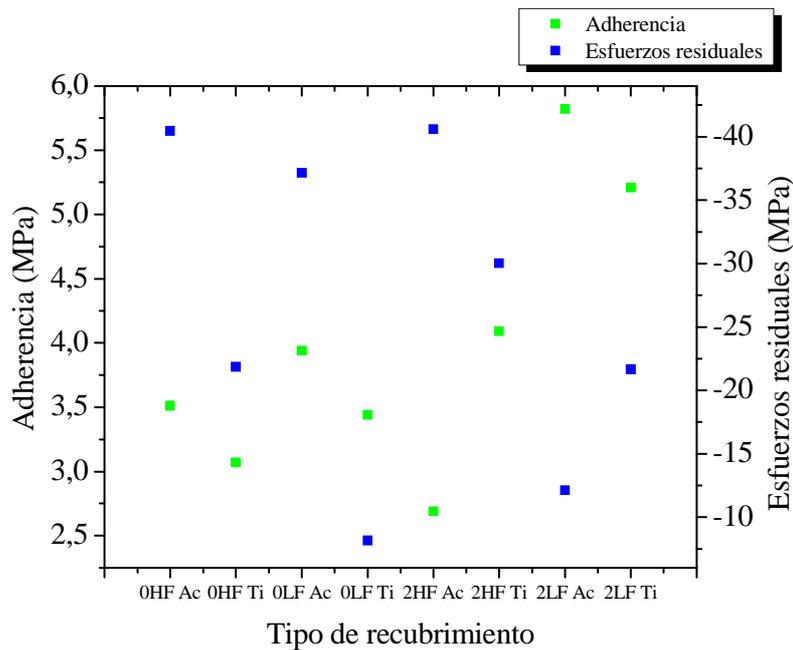


Figura 70. Adherencia vs esfuerzos residuales de los recubrimientos depositados por proyección térmica por llama.

La delaminación que ocurre cuando el espesor es muy grande frecuentemente está asociada con el incremento en la magnitud de los esfuerzos residuales, pero algunas veces esto está también asociado a la velocidad de la energía de deformación, o lo que es lo mismo, a la energía de deformación elástica almacenada por unidad de volumen que constituye la

fuerza motriz para la desunión espontánea. Esta cantidad incrementa linealmente con el espesor del recubrimiento, el volumen del recubrimiento incrementa mientras el área interfacial permanece constante [144].

d)**Cristalinidad:** En la Figura 71 y 72 se muestra que para recubrimientos de igual composición química depositados sobre sustratos similares, la adherencia es mayor cuando su cristalinidad es más baja, lo cual puede ser debido a que la fase amorfa por tener un menor punto de fusión actúa como una especie de pegante mejorando la adherencia en las lamelas que constituyen la estructura del recubrimiento.

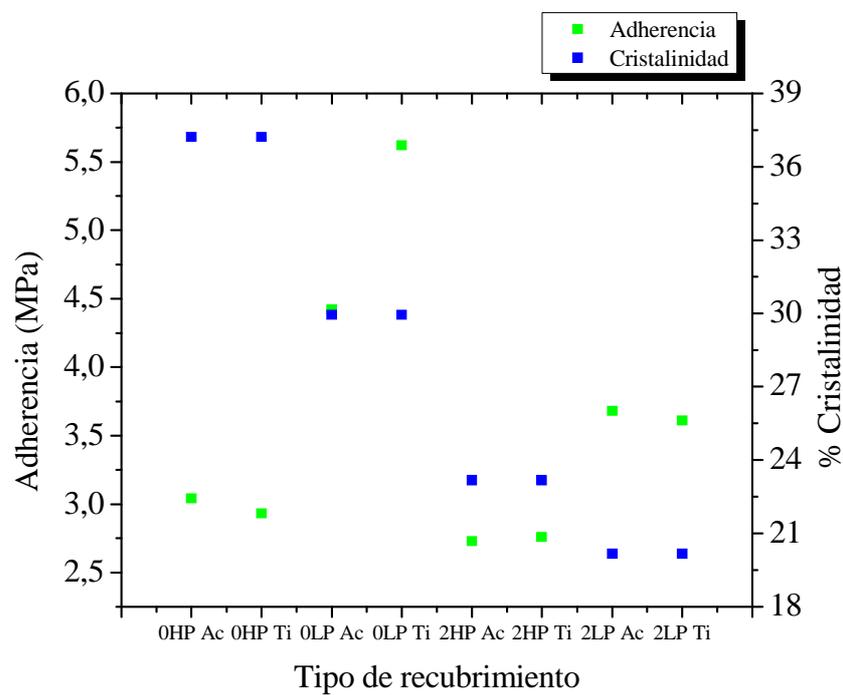


Figura 71 Adherencia vs cristalinidad de los recubrimientos depositados por proyección térmica por plasma.

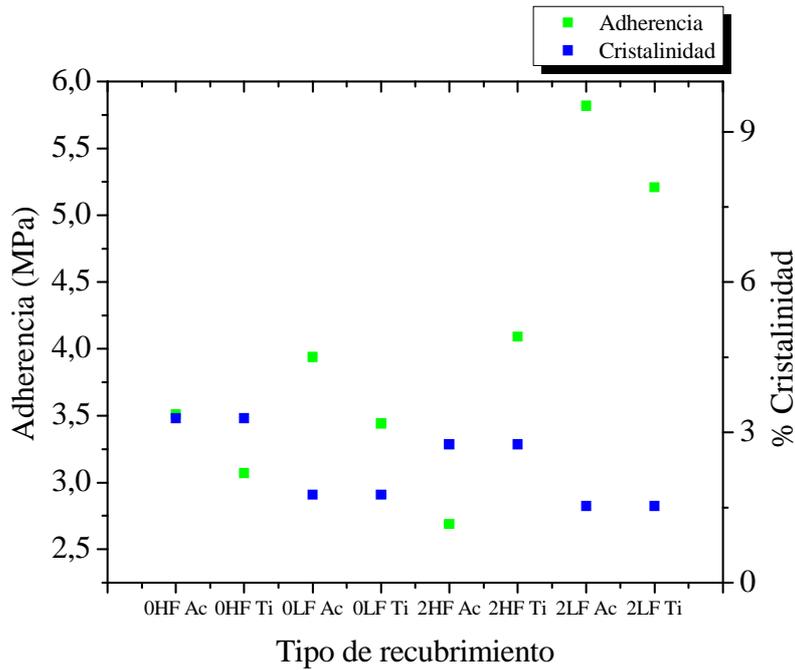


Figura 72 Adherencia vs cristalinidad de los recubrimientos depositados por proyección térmica por llama.

e) **Tipo de técnica:** En la Figura 73 se puede observar que no hay una influencia marcada de la técnica de proyección sobre la adherencia de los recubrimientos de vidrio bioactivo.

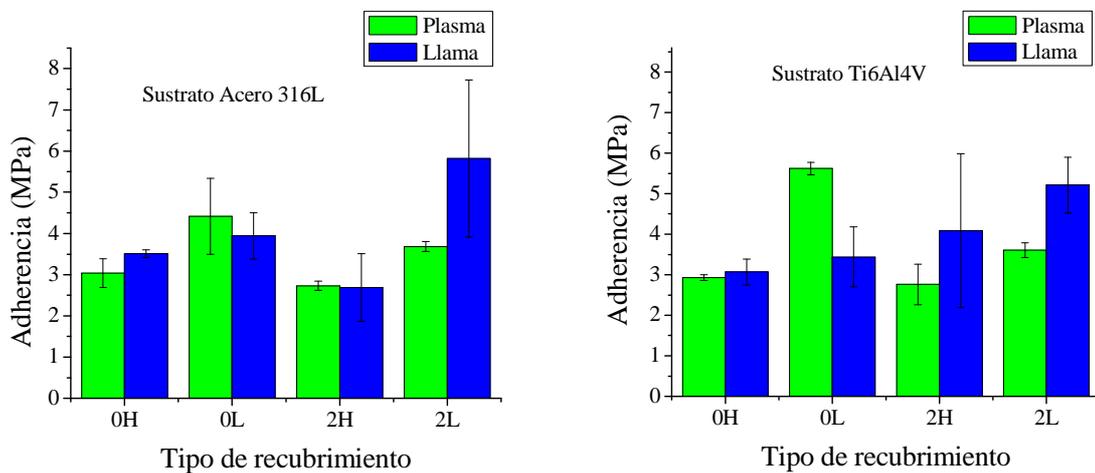


Figura 73. Adherencia vs Técnica de proyección.

En cuanto a la literatura se ha encontrado que:

Goller y sus colaboradores fabricaron recubrimientos de vidrio bioactivo 45S (45% SiO₂, 6% P₂O₅, 24,5% CaO, 24,5% Na₂O porcentaje en peso) por proyección térmica por plasma,

y determinaron la adherencia bajo la norma ASTM C 633 y encontraron un valor promedio de $8,56 \pm 0,57$ MPa. Los sustratos de Ti6Al4V utilizados tenían una rugosidad promedio de $7,48 \pm 0,3$ μm [50].

3.2.4 Ensayos In Vitro

3.2.4.1 Bioactividad

En la Tabla 41 se muestran los resultados de la conectividad de la red (NC) de los recubrimientos de vidrio bioactivo la cual se calculó utilizando la ecuación 9. Para ambos tipos de recubrimientos se obtuvo una NC menor a 2 y una NC' menor a 2,6 lo cual significa que son bioactivos, sin embargo un vidrio que posee una NC =2 representa una estructura que es adecuadamente despolimerizada, o fragmentada, para promover la formación de la apatita. El 45S5 (46,13 SiO₂-24,35-Na₂O-26,91CaO-2,6 P₂O₅) desarrollado por Hench tiene un NC de 1,9 y una NC' de 2,22[69].

Tabla 41. Conectividad de la red de los recubrimientos de vidrio bioactivo

Tipo de recubrimiento	Conectividad de la red (NC)	Conectividad de la red (NC')
31SiO ₂ -58CaO-11P ₂ O ₅ (0H y 0L)	1,40	2,39
31SiO ₂ -56CaO-2MgO-11P ₂ O ₅ (2H y 2L)	1,40	2,39

Se podría pensar que como los bajos valores de NC de estos vidrios son menores que los reportados en la literatura para el biovidrio 45S5, estos vidrios presentan una mayor tendencia a la disolución en presencia de SBF.

La formación de la capa de apatita sobre la superficie de los recubrimientos se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Energía dispersiva (EDS) y Difracción de Rayos X.

3.2.4.1.1 Resultados del análisis realizado a los recubrimientos por SEM

En las Figuras 74, 75, 76 y 77 se muestran la morfología de la superficie y la sección transversal de los recubrimientos de vidrio bioactivo después de ser sumergidos en fluido biológico simulado (SBF) por varios periodos de tiempo. Se puede ver que después de un día de estar sumergido en SBF, los recubrimientos muestran signos de disolución en la superficie y un incremento en la rugosidad superficial, este fenómeno es también reportado por Y.W. Gu y sus colaboradores (2003).

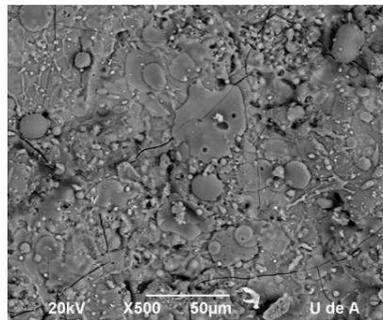
El incremento en la rugosidad superficial del recubrimiento provee sitios de nucleación con baja energía interfacial para anclar la apatita. En comparación con la morfología del recubrimiento antes de ser sumergido en SBF, el recubrimiento muestra más microgrietas en la superficie. Las grietas son resultado de la difusión y de la reacción entre la superficie del recubrimiento y el SBF. Se encuentran también algunos microporos, los cuales son debidos a la difusión de iones desde la superficie al SBF circundante [166].

Después de 9 días se puede observar que la superficie del recubrimiento fue recubierta por una capa formada por pequeñas estructuras granulares. Las capas con forma de dunas se caracterizan por tener muchas grietas que se propagan a lo largo de la superficie del recubrimiento. Una morfología similar había sido obtenida en el trabajo realizado por Cattini y sus colaboradores (2013) [167] La cantidad y tamaño de los precipitados aumenta con el incremento en el tiempo de inmersión en SBF [166], por lo tanto, la capa que se forma en 15 días es más densa y los gránulos más grandes.

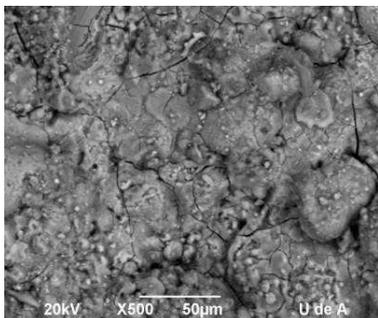
Las capas de apatita formadas sobre la superficie están compuestas por esferulitas con cristales muy finos lo cual sugiere una alta velocidad de nucleación del calcio y del fósforo. Algunas esferulitas están formadas directamente sobre la superficie de otras esferulitas o en su interfaz, esto sugiere que el frente de crecimiento de la capa es también un sitio de nucleación preferencial para otras esferulitas [166].

Estas características muestran que los recubrimientos de vidrio bioactivo pertenecientes al sistema $31\text{SiO}_2 - (58-X) \text{CaO} - X \text{MgO} - 11\text{P}_2\text{O}_5$ (con $X=0$ y $X=2$) tienen la habilidad para inducir la nucleación de apatita similar a la del hueso y el crecimiento en su superficie a partir del SBF [166, 168], Se ha encontrado que la capa de apatita es importante para establecer la interfaz entre el tejido vivo y el material bioactivo, Por lo tanto, se sugiere que la capa de apatita como la del hueso formada sobre la superficie del recubrimiento puede promover el enlace del hueso con el tejido vivo e incrementar la longevidad del recubrimiento durante la implantación *in vivo* [166, 169].

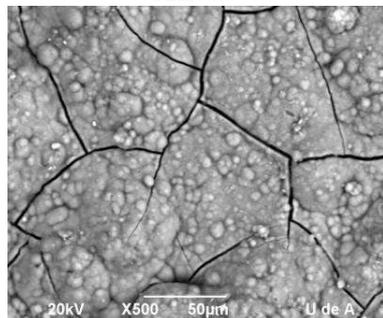
OHP



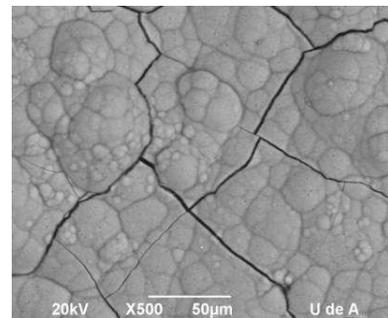
Antes



1 Día

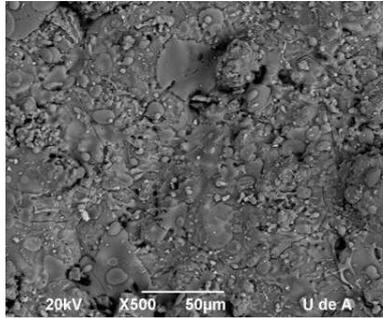


9 Días

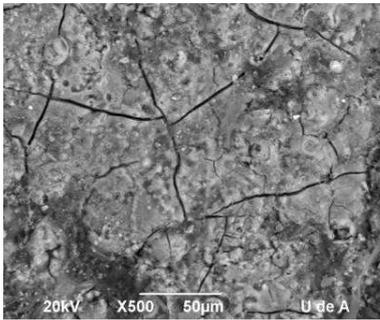


15 Días

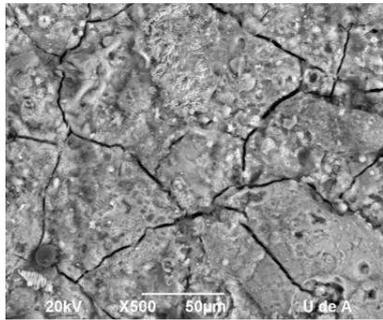
0LP



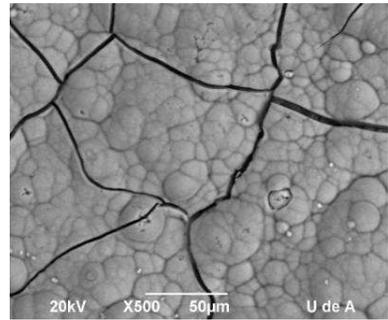
Antes



1 Día

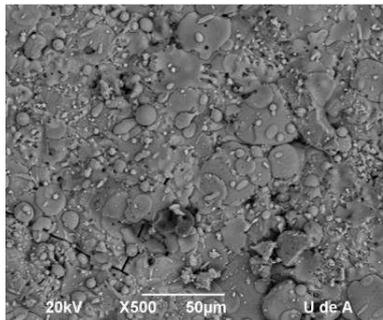


9 Días

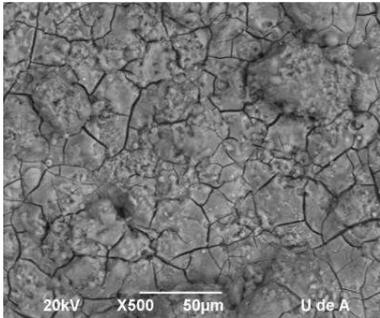


15 Días

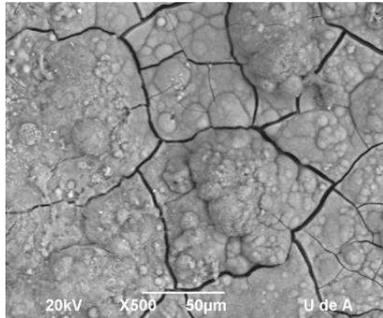
2HP



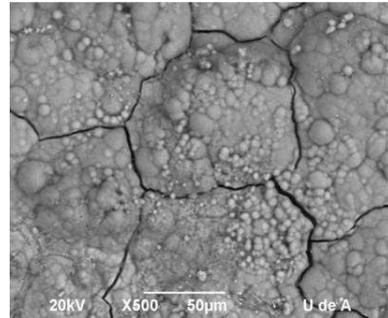
Antes



1 día



9 días



15 días

2LP

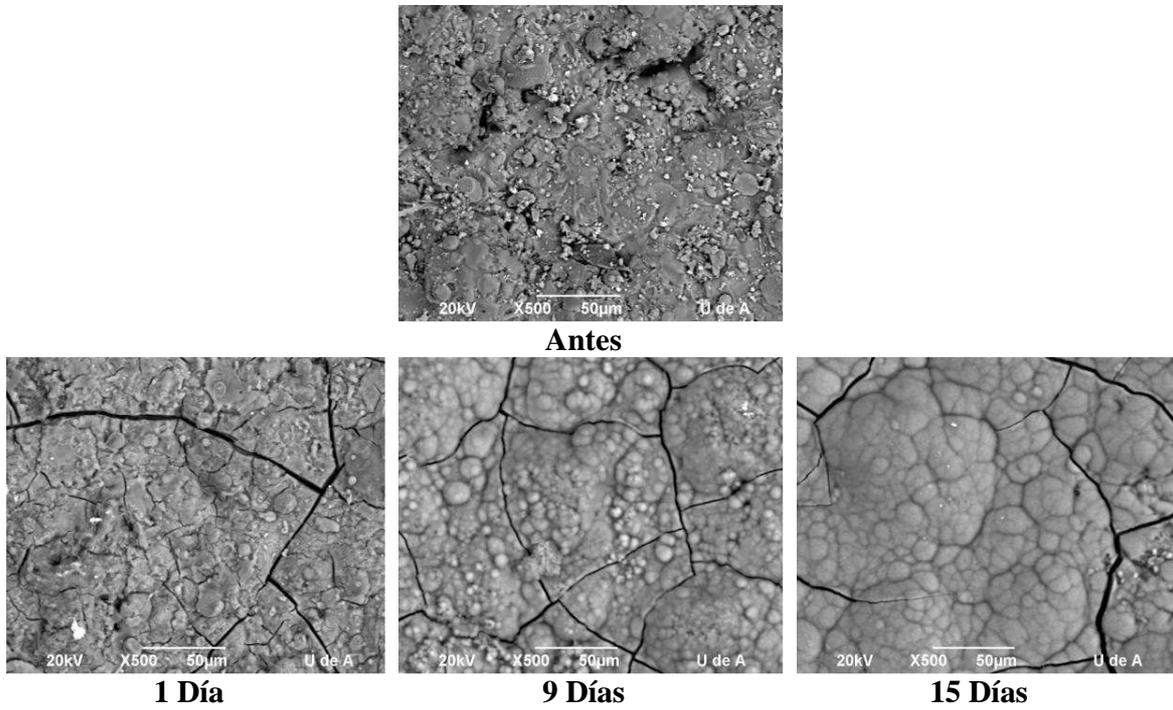
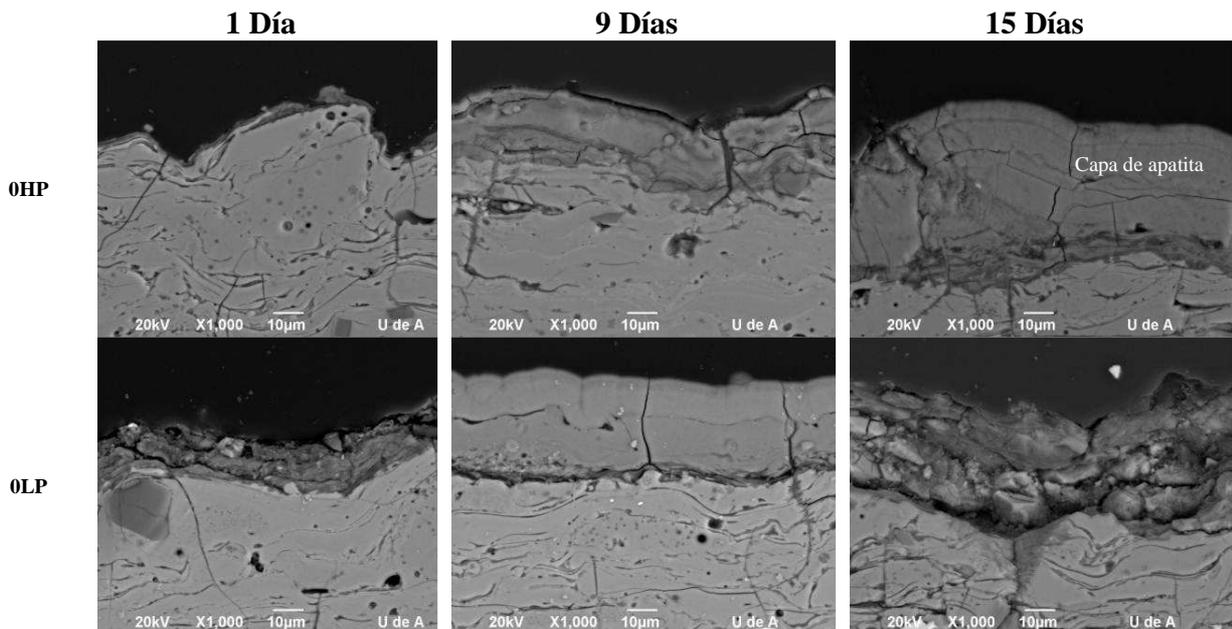


Figura 74. Micrografías SEM de la capa de apatita formada en la superficie de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados mediante proyección térmica por plasma.

En la sección transversal se puede observar el espesor de la capa de apatita formada sobre la superficie del recubrimiento de vidrio bioactivo (Figura 75)



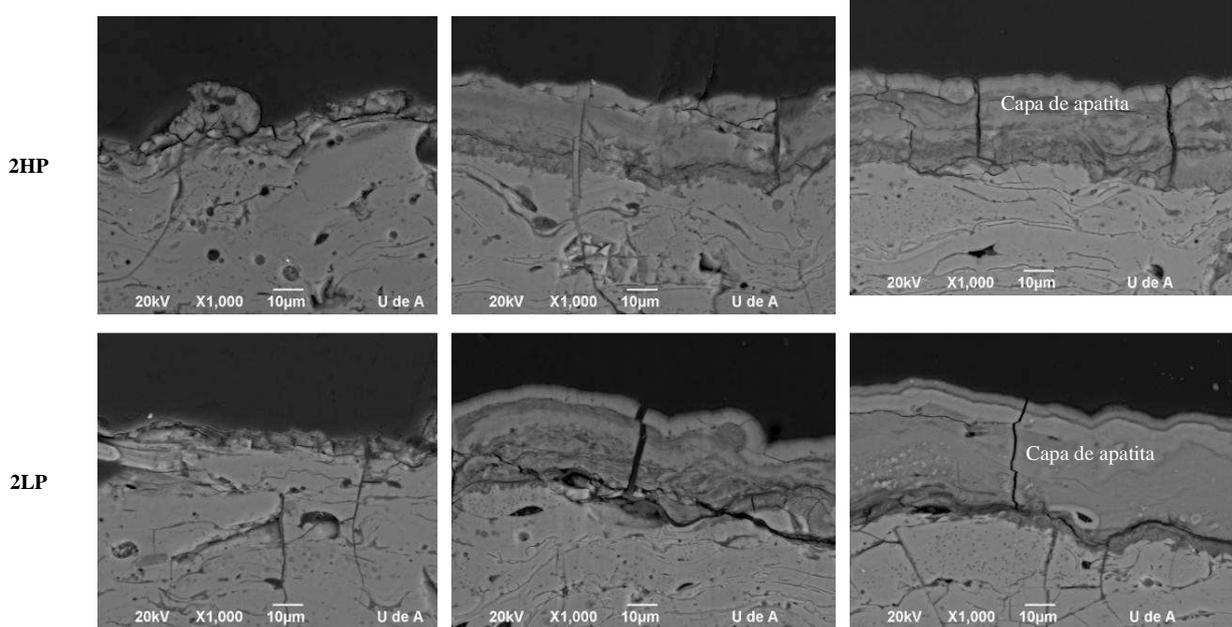
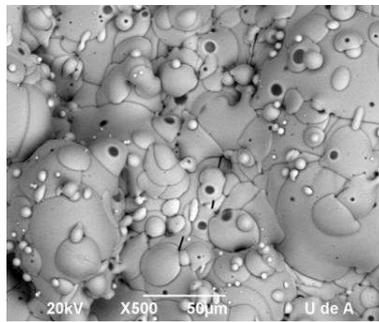
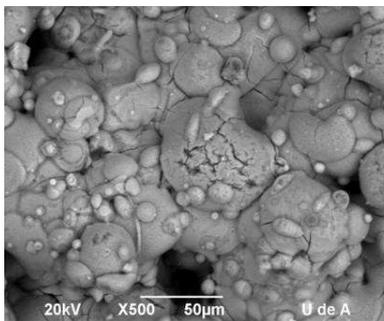


Figura 75. Micrografía SEM de la capa de apatita en la sección transversal de los recubrimientos de vidrios bioactivos obtenidos por proyección térmica por plasma.

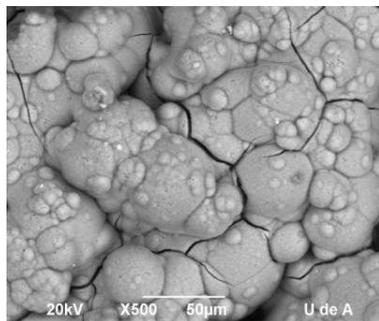
OHF



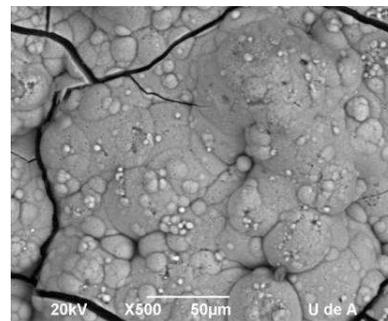
Antes



1 Día

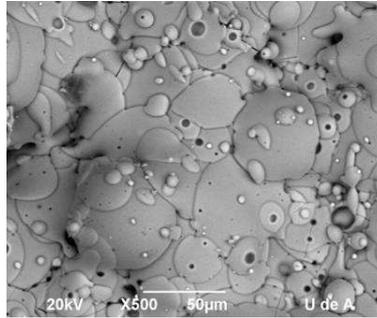


9 Días

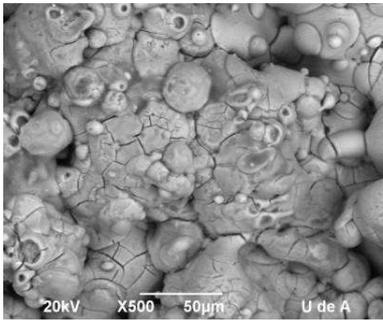


15 Días

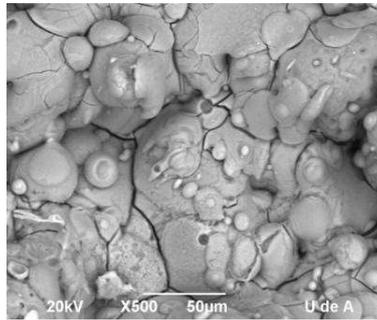
OLF



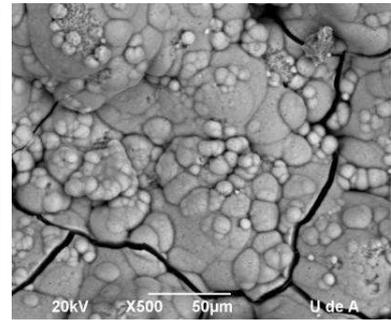
Antes



1 Día

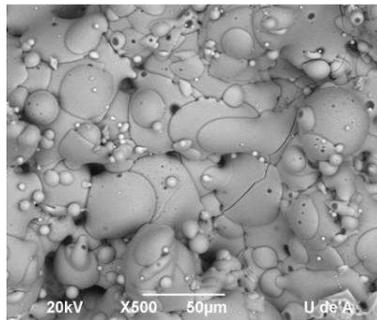


9 Días

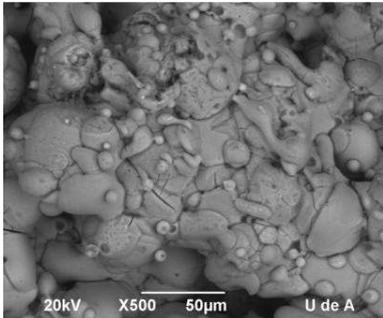


15 Días

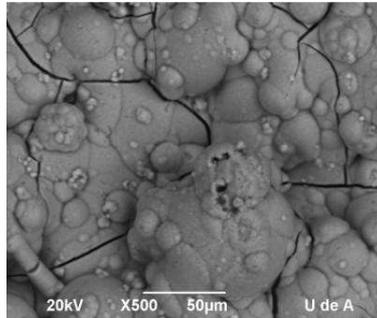
2HF



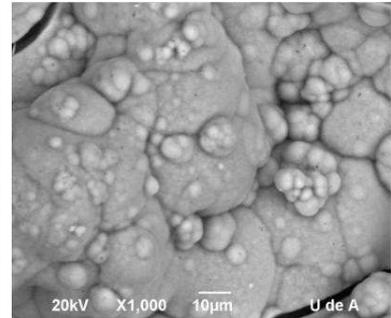
Antes



1 Día



9 Días



15 Días

2LF

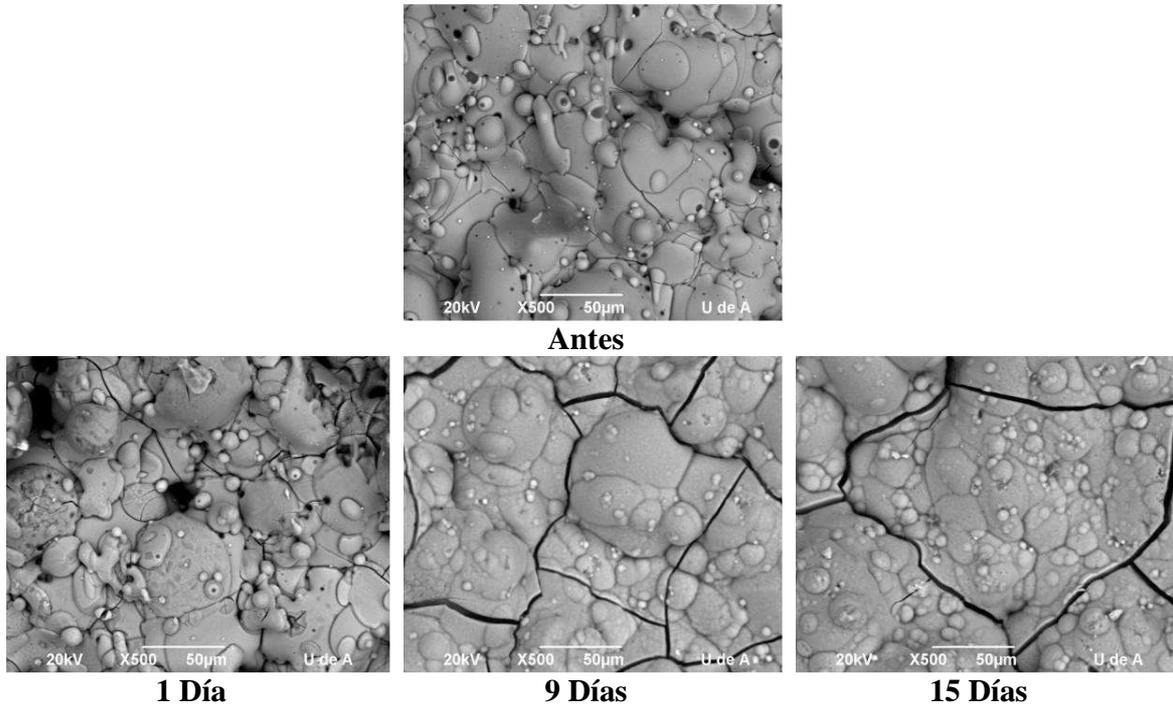
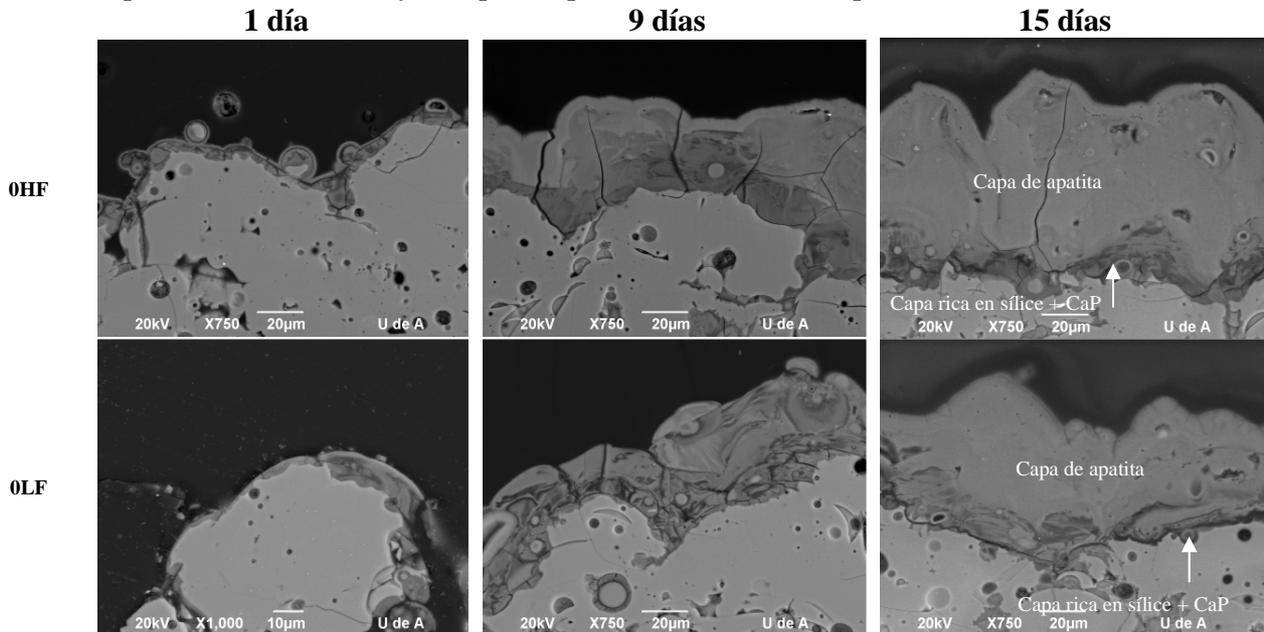


Figura 76. Micrografías SEM de la capa de apatita formada en la superficie de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados mediante proyección térmica por llama.
En la Figura 77 se muestra la sección transversal de los recubrimientos en la cual se aprecia la capa rica en sílice+CaP y la capa de apatita formada en la superficie.



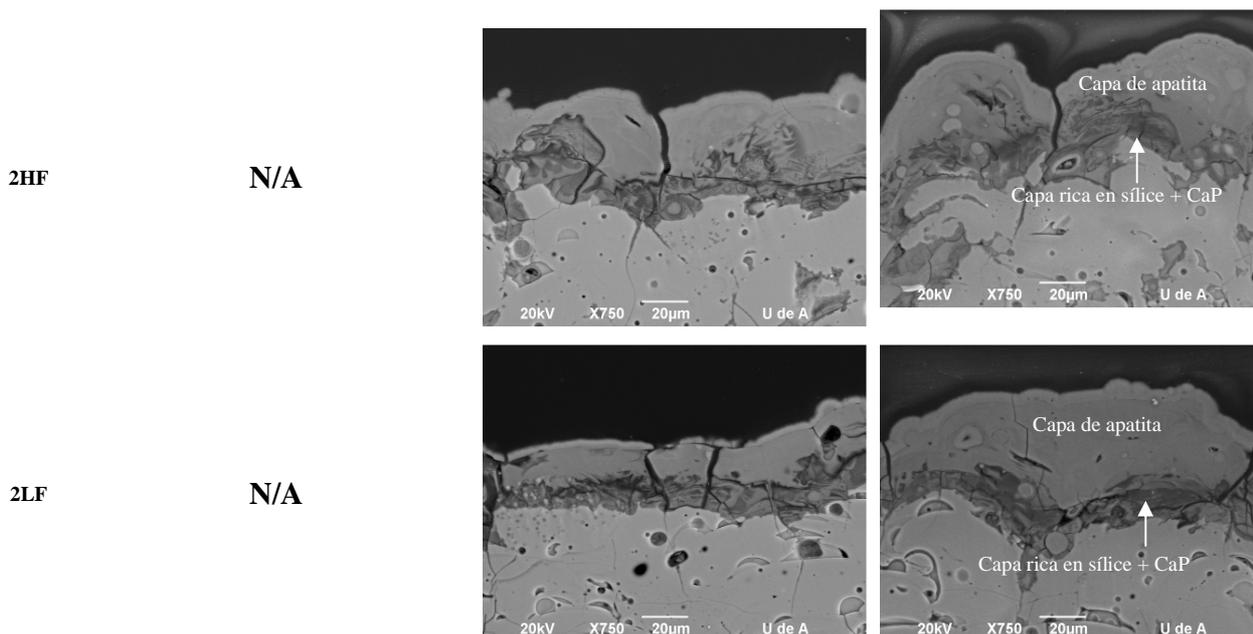


Figura 77. Micrografía SEM de la capa de apatita en la sección transversal de los recubrimientos vidrios bioactivos obtenidos por proyección térmica por llama.

En la Tabla 42 se puede observar que el espesor de la capa de apatita aumenta con el tiempo de exposición al fluido biológico simulado (SBF), siendo en general el espesor de la capa de apatita de los recubrimientos fabricados por proyección térmica por llama superior al de los fabricados por plasma, debido a que estos recubrimientos son más amorfos y por lo tanto, presentan una reactividad en medios acuosos superior a la de los recubrimientos cristalinos, ya que los cationes son liberados más fácilmente de una estructura amorfa que de un arreglo cristalino.

El espesor de la capa rica en sílice + CaP solo fue medida en los recubrimientos fabricados por llama después de 15 días de inmersión en SBF y el espesor de dicha capa es ligeramente mayor en los recubrimientos que poseen 2% molar de MgO. En estos vidrios no se encontró la presencia de la capa rica en sílice. Di Zhang [16] reporta también la presencia de una capa de transición rica en sílice + CaP entre la capa rica en sílice y la capa rica en CaP en los vidrios bioactivos 45S5 después de 168 horas de inmersión en SBF.

Tabla 42. Espesor de la capa de apatita y la de SiO₂ + CaP formada en los recubrimientos de vidrio bioactivo.

Código Muestra		0HP	0LP	2HP	2LP	0HF	0LF	2HF	2LF
Espesor de la capa de apatita (µm)	1 Día	3,82	14,66	11,84	5,00	9,81	9,84	-----	-----
	9 Días	25,20	34,12	28,92	33,80	40,47	39,49	45,12	32,05
	15 Días	50,80	39,20	31,44	42,40	90,21	59,68	57,60	59,57
Espesor capa rica en sílice + CaP	15 días	--	--	--	--	11,22	11,58	15,65	14,77

3.2.4.1.1 Resultados del análisis realizado a los recubrimientos por EDS

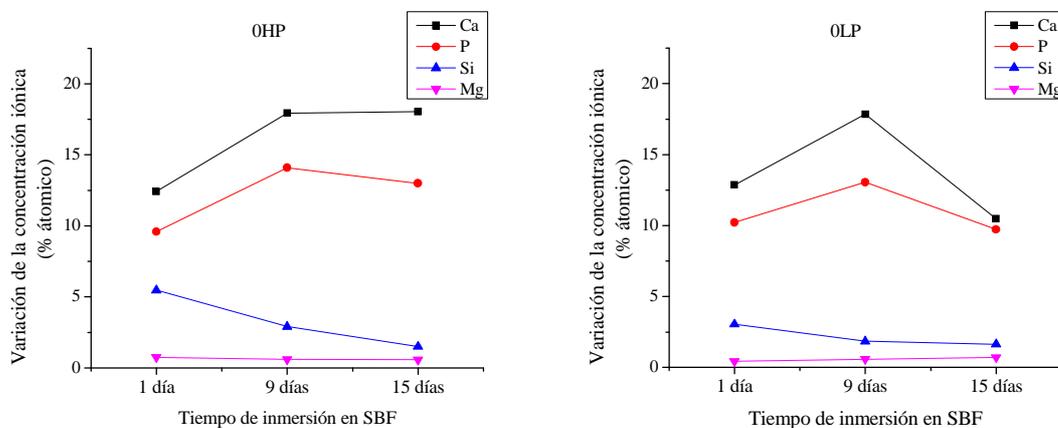
La composición química de la superficie del recubrimiento fue monitoreada por medio de EDS. Se encuentra que después de 9 días de inmersión en fluido biológico simulado el porcentaje de sílice disminuye mientras la cantidad de calcio y fosforo aumenta. Después de 15 días el Ca y el P disminuyen ligeramente. El Mg se encuentra en muy poca cantidad y permanece prácticamente constante en el tiempo. Los principales cambios ocurren en los primeros 9 días (Figura 78).

La relación Ca/P se determinó mediante análisis de EDS. En la Tabla 43 se reporta la relación Ca/P de la capa de apatita formada sobre cada uno de los recubrimientos de vidrio bioactivo después de su inmersión en fluido biológico simulado SBF. En términos generales se observa una disminución en la relación Ca/P a medida que aumenta el tiempo de exposición, teniendo un valor mínimo a los 9 días de exposición a SBF, a partir del cual presenta un ligero aumento en dicha relación, lo que hace pensar que ésta tiende a estabilizarse a un valor cercano a 1,48 en los 15 días de ensayo. Este último valor es característico de la hidroxiapatita sintética o fosfato de calcio hidratado (hidroxiapatita deficiente en calcio) del tipo $\text{Ca}_{8,86}(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$. En los análisis de EDS no se encontraron cantidades considerables de MgO en la capa de apatita formada.

Tabla 43. Relación Ca/P de la capa de apatita

Código Muestra		0HP	0LP	2HP	2LP	0HF	0LF	2HF	2LF
Relación Ca/P	Antes	2,99	3,08	2,54	2,86	2,41	2,46	2,55	2,86
	1 Día	1,60	1,25	1,46	1,25	1,59	1,71	2,15	1,66
	9 Días	1,32	1,35	1,27	1,36	1,68	1,32	1,59	1,47
	15 Días	1,40	1,44	1,39	1,40	1,40	1,47	1,65	1,48

M.I. El-Gohary y sus colaboradores (2013) sintetizaron vidrios bioactivos pertenecientes al sistema $55-x\text{SiO}_2-35\text{CaO}-x\text{MgO}-5\text{Na}_2\text{O}-5\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0,1$ y 5 % en peso) por el método de sol-gel. Después de sumergir las muestras en fluido biológico simulado por 30 días encontraron la formación de una capa de apatita cristalina del tipo $\text{Ca}_{8,86}(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$ [170].



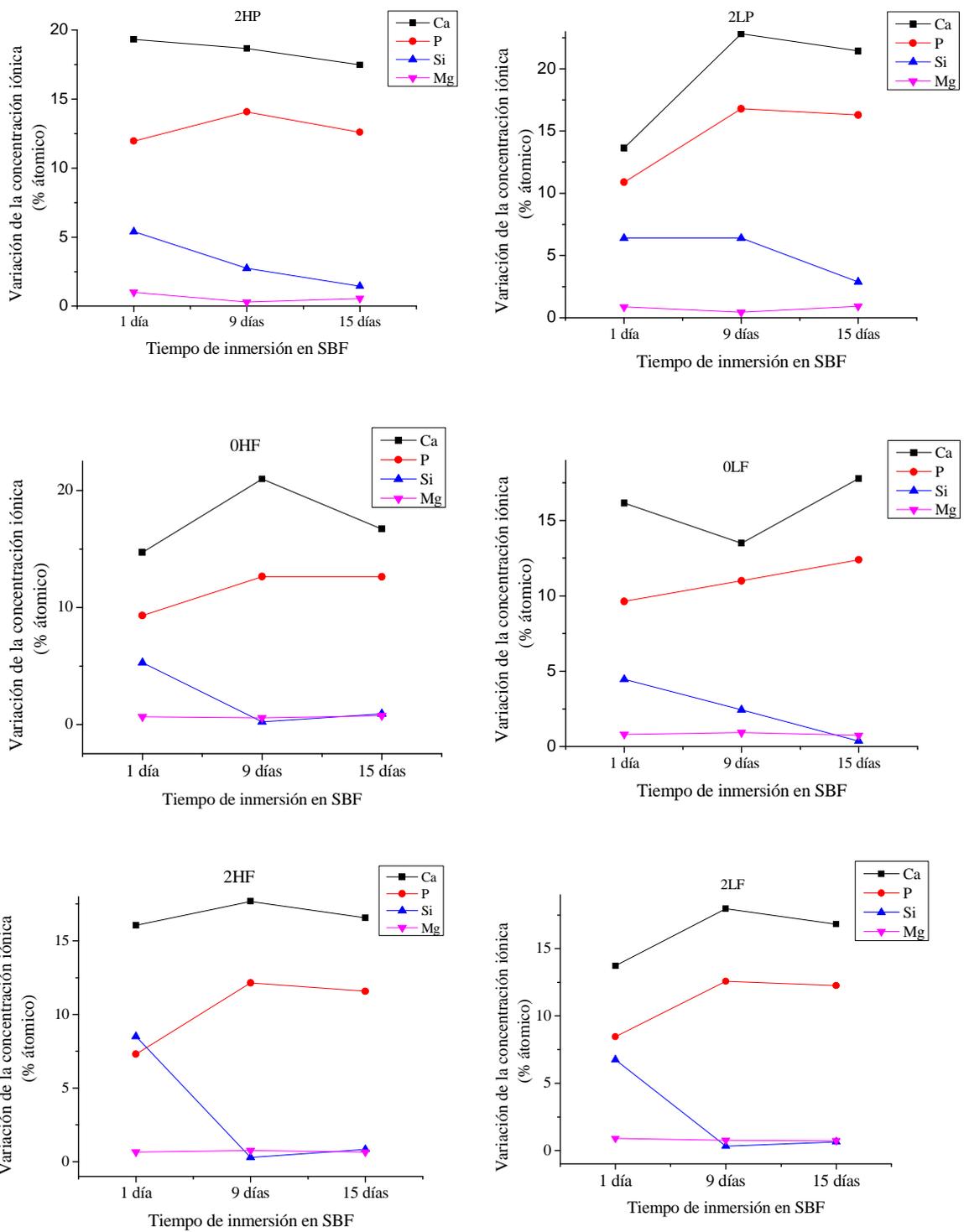
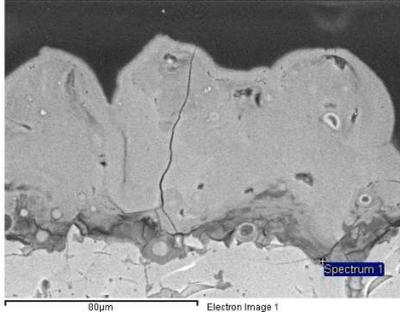
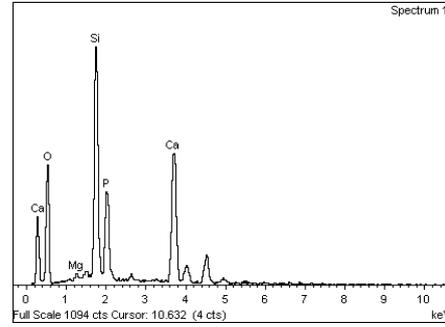


Figura 78. Contenido de los iones Ca, P, Si y Mg en la capa de apatita en función del tiempo de exposición a SBF, determinados por EDS.

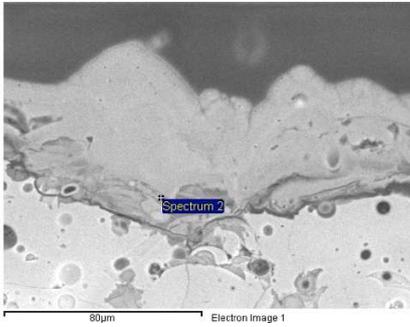
La capa rica en sílice + CaP se identificó por medio de análisis de EDS en los recubrimientos depositados por llama como se muestra en la Figura 79.



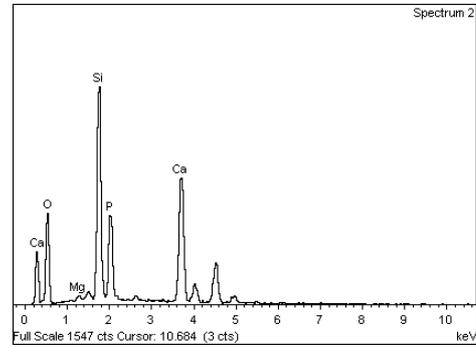
Micrografía SEM recubrimiento OHF



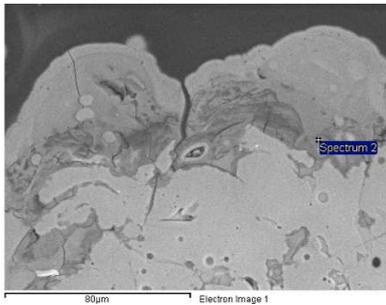
Análisis EDS



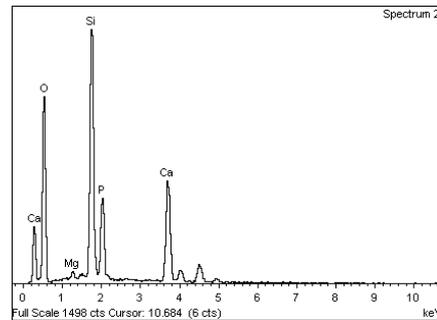
Micrografía SEM recubrimiento OLF



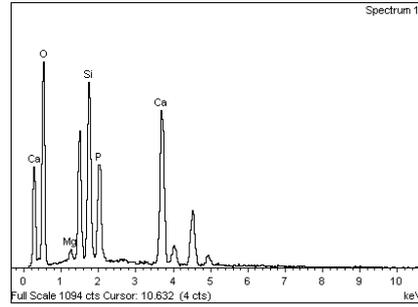
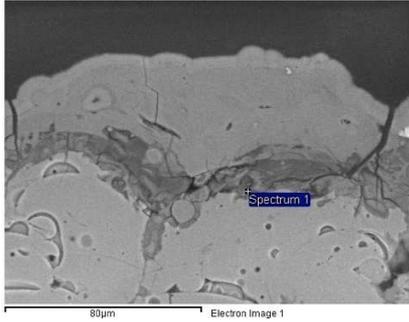
Análisis EDS



Micrografía SEM recubrimiento 2HF



Análisis EDS



Micrografía SEM recubrimiento 2LF

Análisis EDS

Figura 79. Capa rica en sílice + CaP en los recubrimientos depositados por proyección térmica por llama.

Difracción de Rayos X

De las Figura 80 a la 83 se muestran los difractogramas de las muestras depositadas por la técnica de proyección térmica por plasma y de la 84 a la 87 los difractogramas de las muestras depositadas por proyección térmica por llama, después de 1, 9 y 15 días de inmersión en el fluido biológico simulado SBF propuesto por Kokubo.

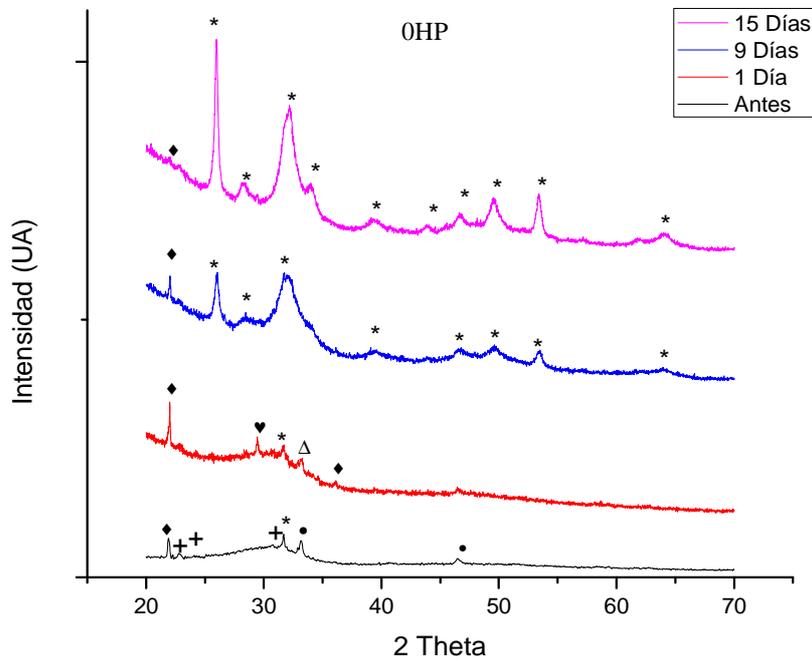


Figura 80, Recubrimiento 0HP ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, --- 1 día, --- 9 días y --- 15 días, + Fosfato de calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, * Hidroxiapatita $\text{Ca}_{8,86}(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$, ● Silicato de Calcio Ca_2SiO_4 , ◆ Cristobalita SiO_2 , ♥ Fosfato de Calcio $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Δ Fosfato - silicato de calcio $\text{Ca}_{14,92}(\text{PO}_4)_{2,35}(\text{SiO}_4)_{5,65}$.

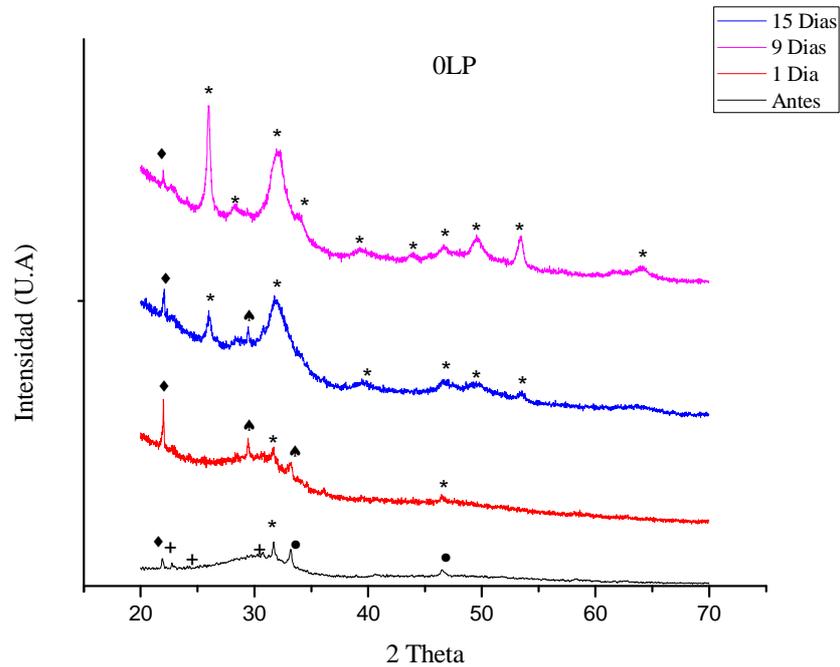


Figura 81. Recubrimiento 0LP ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, ---- 1 día, ---- 9 días y ---- 15 días, + Fosfato de calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, * Hidroxiapatita $\text{Ca}_{8.86}(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$, ● Silicato de Calcio Ca_2SiO_4 , ◆ Cristobalita SiO_2 , ♥ Fosfato de Calcio $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, △ Silicato de Calcio $\text{Ca}_{14.92}(\text{PO}_4)_{2.35}(\text{SiO}_4)_{5.65}$, ◆ Carbonato de Calcio CaCO_3 .

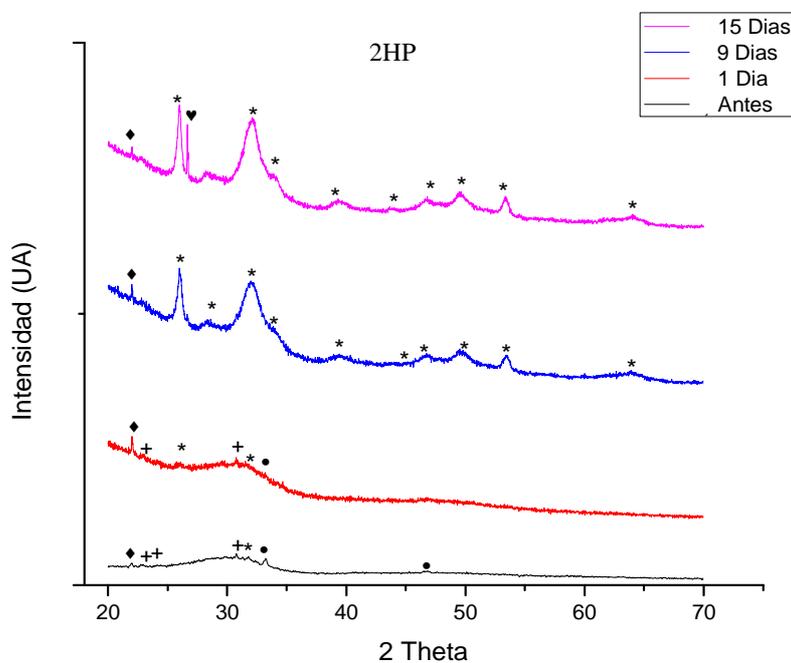


Figura 82. Recubrimiento ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, ---- 1 día, ---- 9 días y ---- 15 días, + Fosfato de calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, * Hidroxiapatita $\text{Ca}_{8.86}(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$, ● Silicato de calcio Ca_2SiO_4 , ◆ Cristobalita SiO_2 , ♥ Fosfato de calcio $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

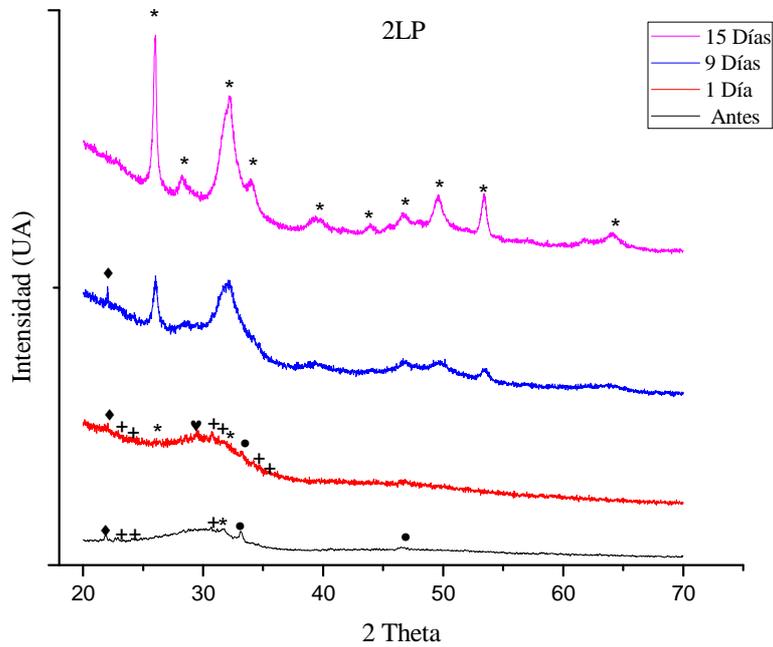


Figura 83. Recubrimiento 2LP ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, ---- 1 día, ---- 9 días y ---- 15 días, + Fosfato de calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, * Hidroxiapatita $\text{Ca}_{8.86}(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$, ● Silicato de calcio Ca_2SiO_4 , ♦ Cristobalita SiO_2 , ♥ Fosfato de calcio $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

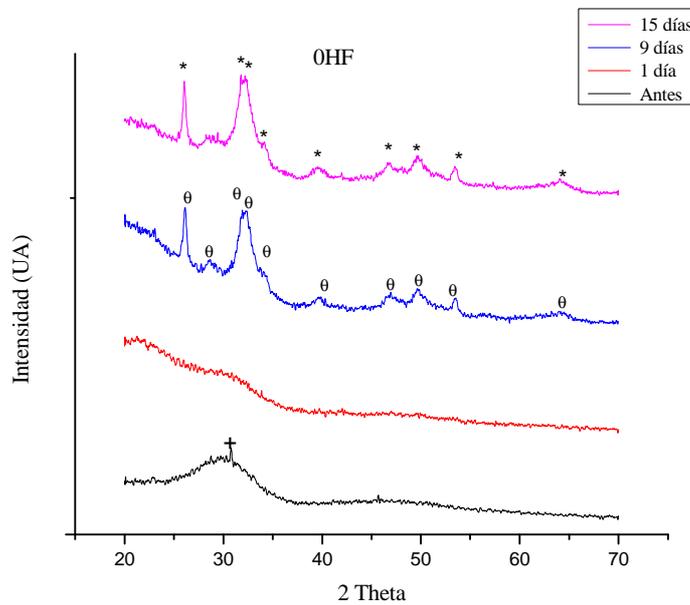


Figura 84. Recubrimiento 0HF ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, ---- 1 día, ---- 9 días y ---- 15 días, + Fosfato de calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, θ Hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ * Hidroxiapatita $\text{Ca}_{8.86}(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$.

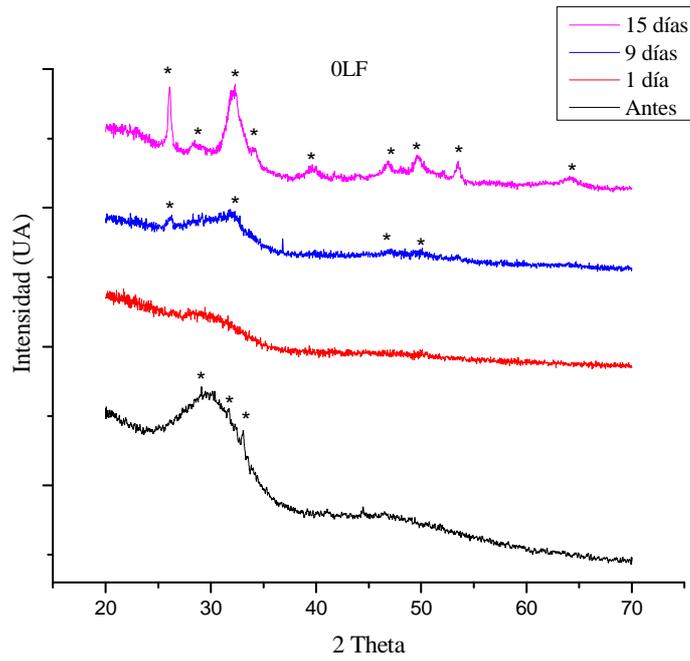


Figura 85. Recubrimiento OLF ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, --- 1 día, --- 9 días y --- 15 días, * Hidroxiapatita $\text{Ca}_{8.86}(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$.

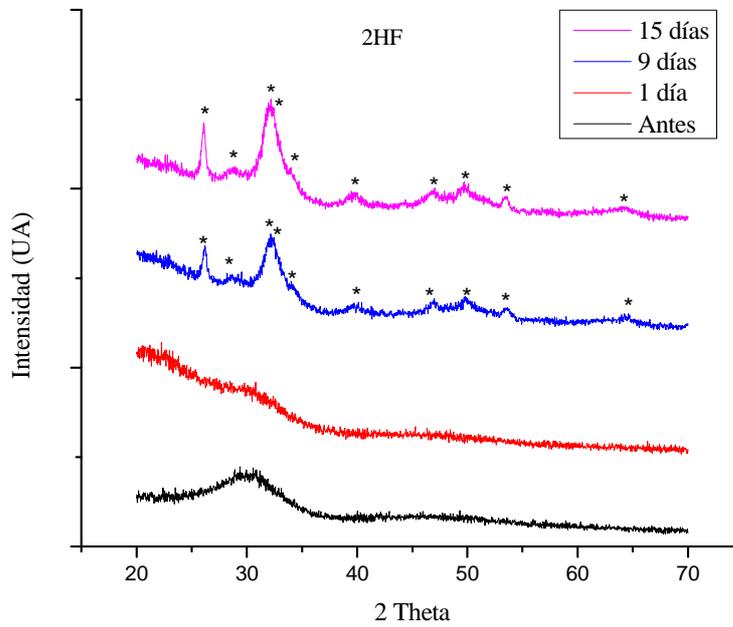


Figura 86. Recubrimiento 2HF ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, --- 1 día, --- 9 días y --- 15 días, * Hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

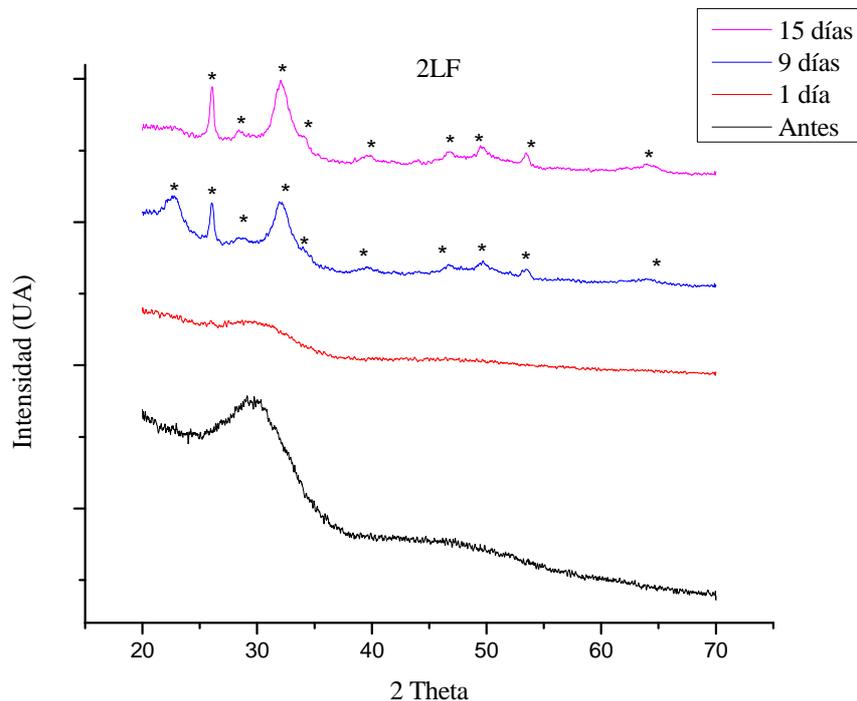


Figura 87. Recubrimiento 2LF ---- antes de sumergirse en el fluido biológico simulado, --- 1 día, --- 9 días y --- 15 días, * Hidroxiapatita deficiente de calcio $\text{Ca}_{8,86}(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$.

En todas las muestras se aprecia que a partir del día 9 se forma una capa de apatita que cubre toda la superficie del recubrimiento, lo que significa que todas las muestras son completamente bioactivas. En la Tabla 44 se muestran los porcentajes de cristalinidad de la capa de apatita formada en cada uno de los recubrimientos, la cual aumenta con el tiempo de inmersión en el fluido biológico simulado. Con la adición del 2% de MgO en la composición química del vidrio no se aprecian cambios considerables en la cristalinidad de la capa de apatita formada en la superficie.

Tabla 44. Porcentaje de cristalinidad de los recubrimientos de vidrio bioactivo después del ensayo de bioactividad.

Código Muestra	0HP	0LP	2HP	2LP	0HF	0LF	2HF	2LF
1 Día	4,59	4,08	3,73	3,72	3,93	3,36	3,85	3,24
9 Días	13,24	12,15	12,62	10,67	10,56	4,91	11,07	9,76
15 Días	19,15	15,22	13,50	15,30	13,46	13,99	12,42	12,54

Con el fin de determinar cómo cambian las propiedades mecánicas de los recubrimientos después de 15 días de inmersión en el fluido biológico simulado se midió la dureza vickers sobre la sección transversal tanto del recubrimiento como de la capa de apatita producida. Los resultados se reportan en la Tabla 45.

Tabla 45. Dureza Vickers de los recubrimientos después de 15 días de inmersión en SBF.

Código Muestra	0HP Ti	2LP Ti	0LF Ti	2HF Ti
Antes ensayo de bioactividad HV _(100g) (GPa)	5,70±0,47	5,62±0,44	4,85±0,64	5,09±0,72
Después de 15 días HV _(100g) (GPa)	4,81±0,73	4,76±0,48	3,98±0,52	4,02±0,76
Capa de Apatita HV _(10g) (GPa)	1,86±0,43	1,55±0,34	1,64±0,58	1,73±0,53

Los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma sufrieron una disminución de la dureza de aproximadamente 26%, mientras que los fabricados por llama tuvieron una disminución de aproximadamente 20%, lo cual puede ser atribuido al aumento en la cantidad de defectos que se producen en la capa de vidrio bioactivo a partir de su disolución para formar apatita.

3.2.4.2. Ensayos de corrosión

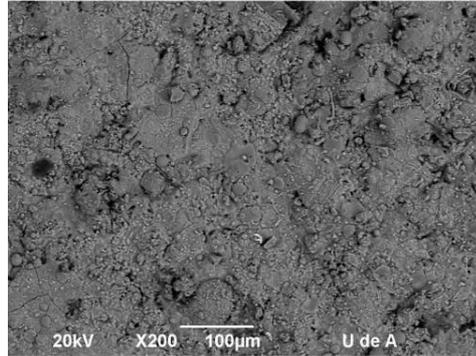
El requerimiento más importante para un material implantable es que debe ser resistente a la corrosión en un medio fisiológico. Todas las aleaciones metálicas son susceptibles a cierto grado de corrosión dependiendo de las condiciones metalúrgicas, esfuerzos residuales, historia térmica y tratamiento superficial final. La corrosión en los biomateriales ocurre mediante reacciones electroquímicas, basados en este principio, es que la mayoría de técnicas que monitorean los procesos de degradación utilizan la aproximación electroquímica [76].

La resistencia a la transferencia de carga o resistencia de polarización (R_p), es un parámetro que permite determinar la impedancia del sistema. R_p se asocia comúnmente a procesos de corrosión, siendo inversamente proporcional a la velocidad de la reacción electroquímica asociada al proceso de corrosión. Constituye, por tanto, una medida de la resistencia a la corrosión del material [171].

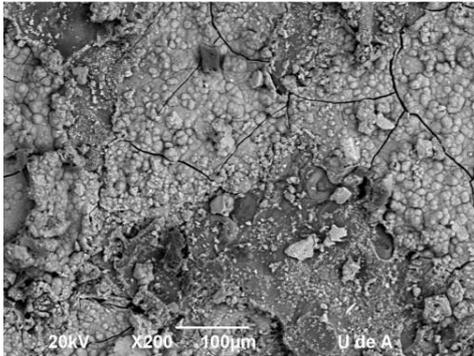
Con el fin de determinar la permeabilidad del fluido biológico simulado a través del recubrimiento de vidrio bioactivo, las medidas se realizaron a 1, 9 y 15 días de exposición en SBF a 37°C.

Morfología mediante SEM

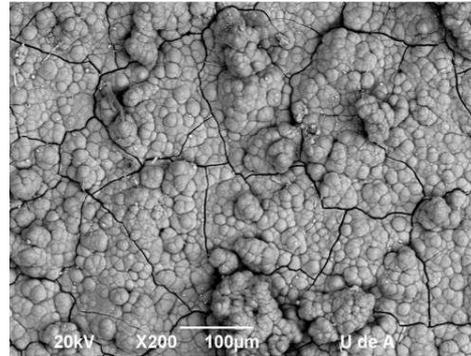
En las Figuras 88 y 89 se muestra la morfología de la capa de apatita que se formó sobre la superficie del recubrimiento depositado por proyección térmica por plasma y por llama respectivamente, después de 15 días de estar sumergidas en el fluido biológico simulado propuesto por Kokubo y de ser evaluadas mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.



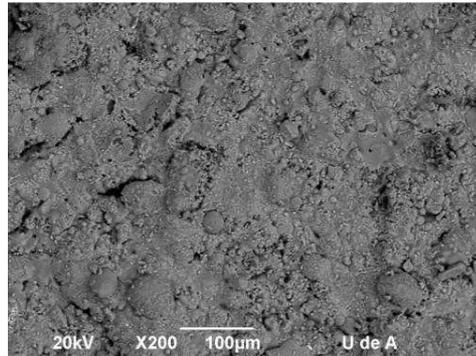
OHP Antes



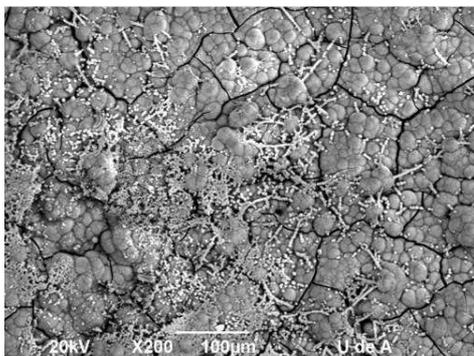
OHP Acero 15 Días



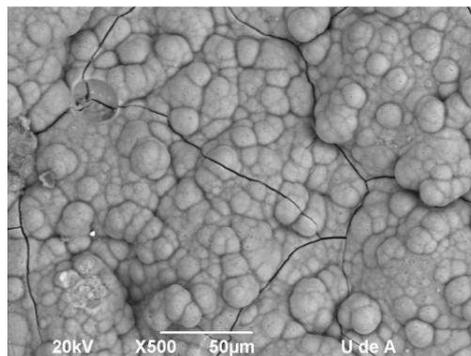
OHP Titanio 15 Días



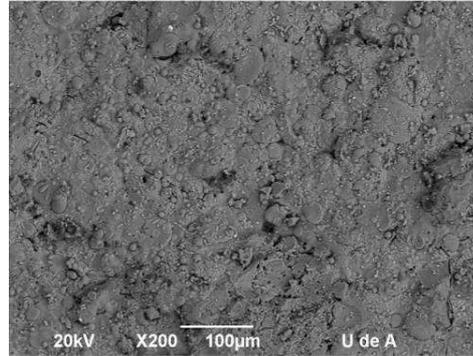
OLP Antes



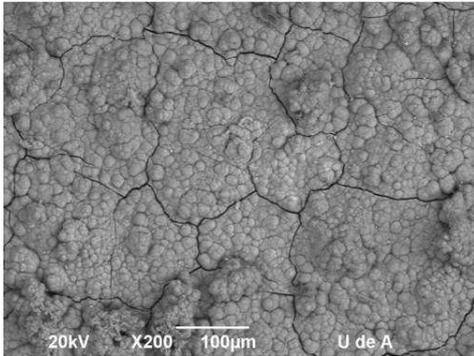
OLP Acero 15 Días



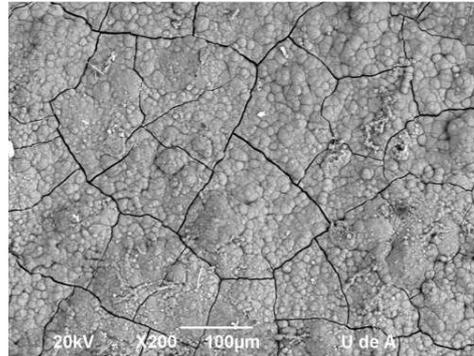
OLP Titanio 15 Días



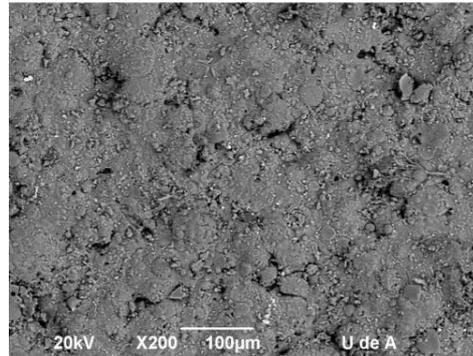
2HP Antes



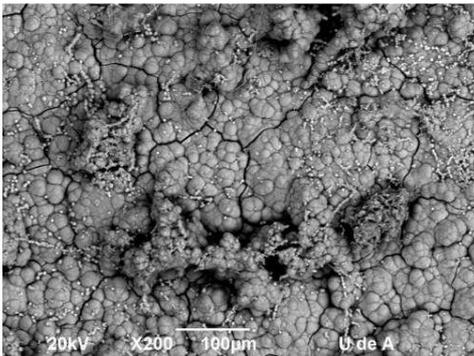
2HP Acero 15 Días



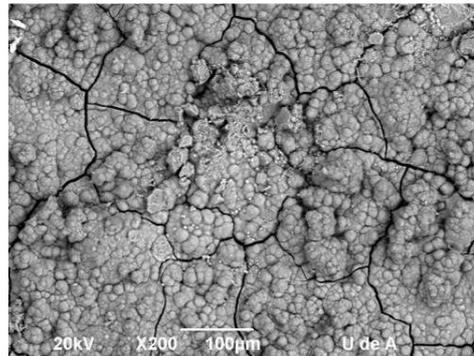
2HP Titanio 15 Días



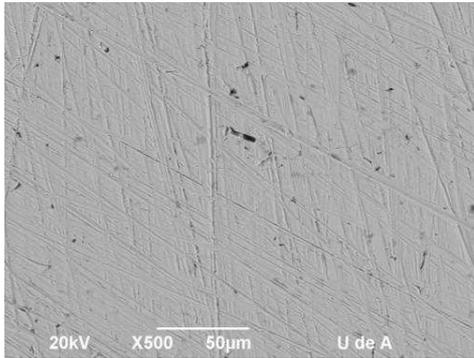
2LP Antes



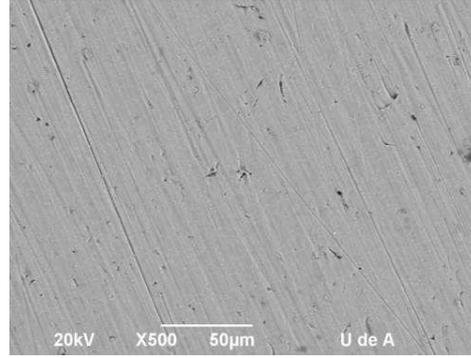
2LP Acero 15 Días



2LP Titanio 15 Días

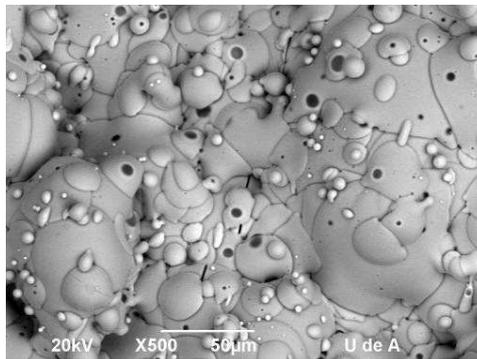


Acero 15 Días

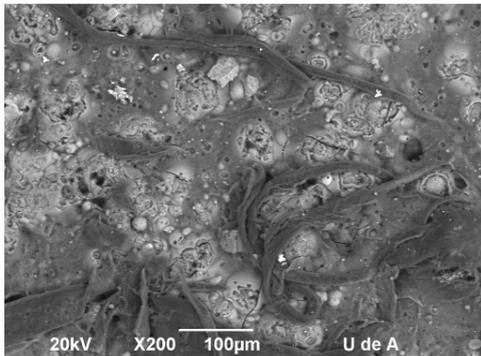


Ti4Al6V 15 Días

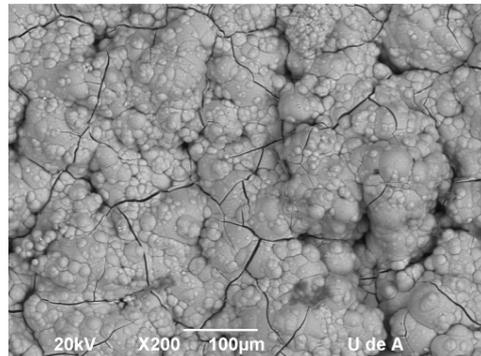
Figura 88. Micrografía SEM de la superficie de los recubrimientos proyectados por proyección térmica por plasma y de los sustratos desnudos después del ensayo de corrosión.



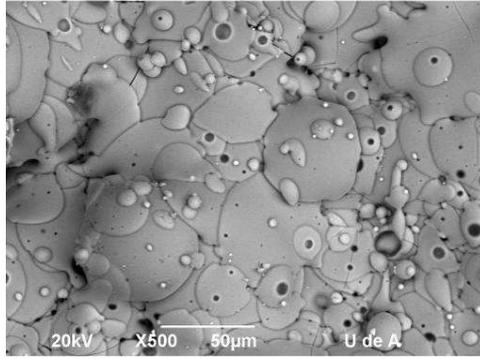
OHF Antes



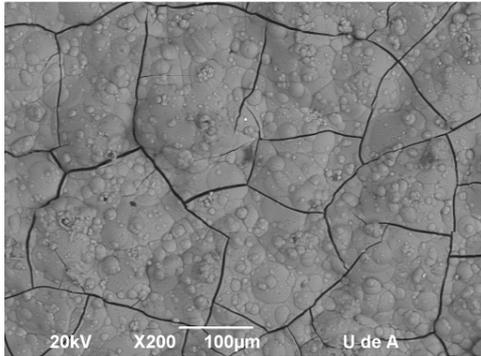
OHF Acero 15 Días



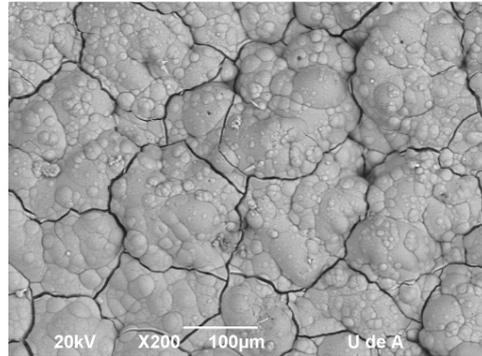
OHF Titanio 15 Días



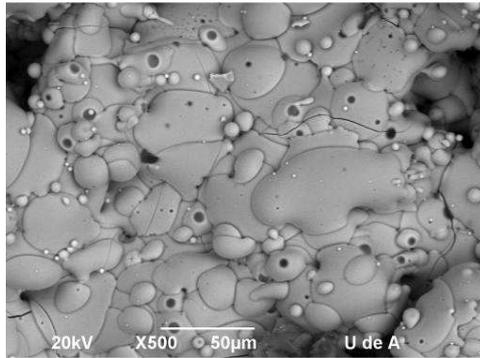
0LF Antes



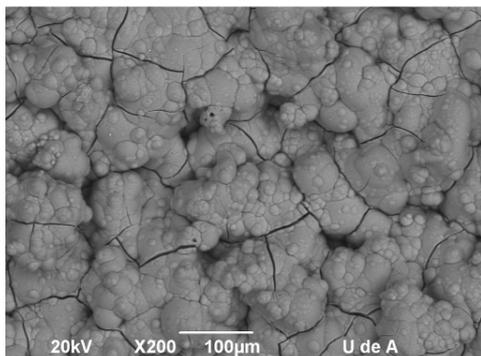
0LF Acero 15 Días



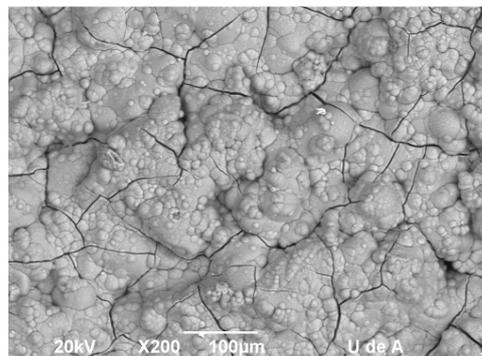
0LF Titanio 15 Días



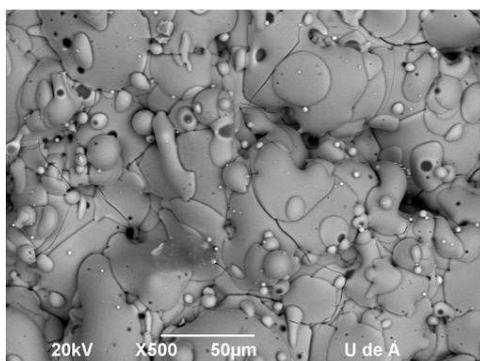
2HF Antes



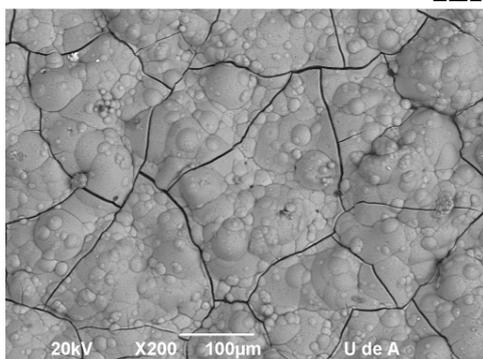
2HF Acero 15 Días



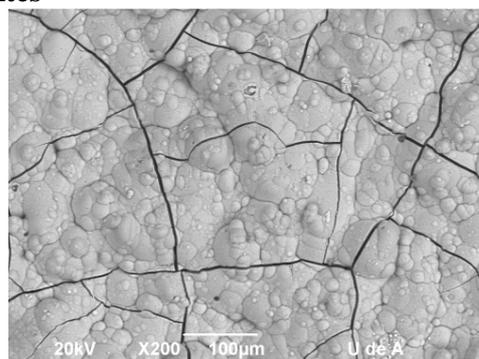
2HF Titanio 15 Días



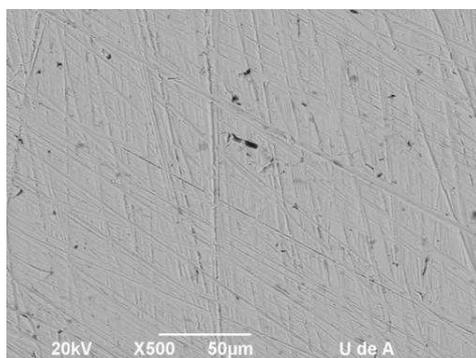
2LF Antes



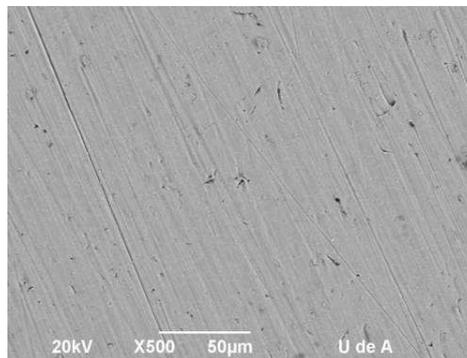
2LF Acero 15 Días



2LF Titanio 15 Días



Acero 15 Días



Ti4Al6V 15 Días

Figura 89. Micrografía SEM de la superficie de los recubrimientos elaborados por proyección térmica por llama y de los sustratos desnudos después del ensayo de corrosión.

Como se describió anteriormente, la exposición de la superficie de los recubrimientos de vidrio bioactivo a SBF produce una capa de apatita formada por pequeñas estructuras granulares, con forma de dunas que se caracterizan por tener muchas grietas irregulares las cuales se propagan a lo largo de la superficie del recubrimiento.

En la Figura 90 y 91 se presentan los diagramas de Nyquist y de Bode obtenidos para los recubrimientos de vidrio bioactivo 0H depositados sobre acero inoxidable AISI 316L por proyección térmica por plasma y por llama respectivamente y los sustratos desnudos después de 1, 9 y 15 días de inmersión en SBF a 37°C. Los demás diagramas se presentan en el Anexo 1.

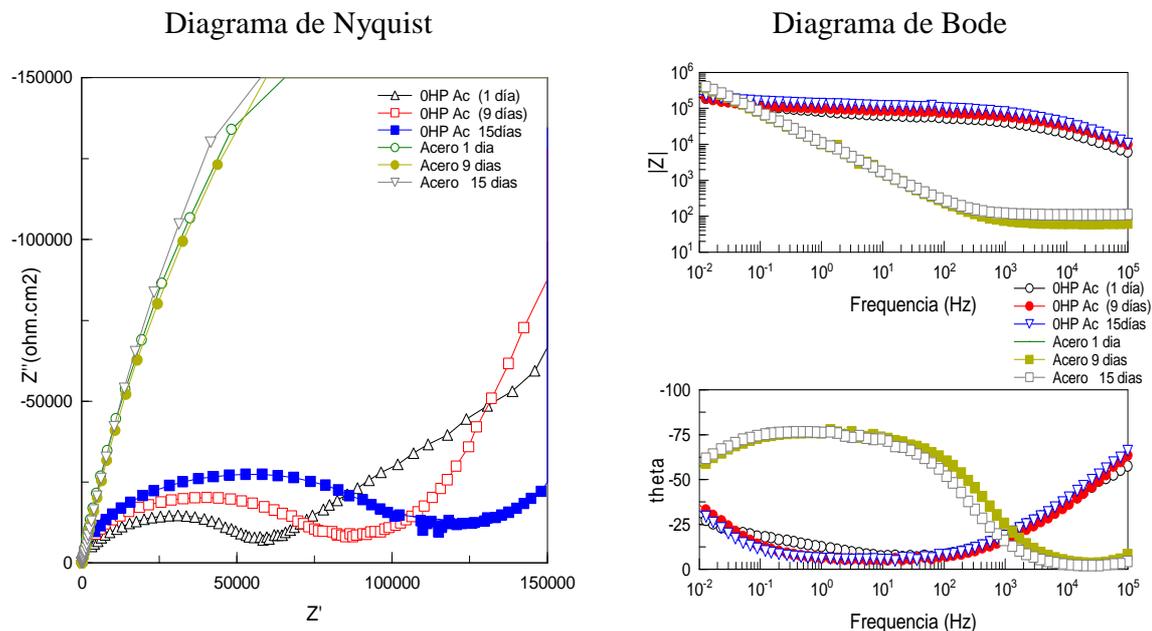


Figura 90. Diagrama de Nyquist y de Bode del recubrimiento de Vidrio Bioactivo 0HP Ac fabricados por proyección térmica por plasma.

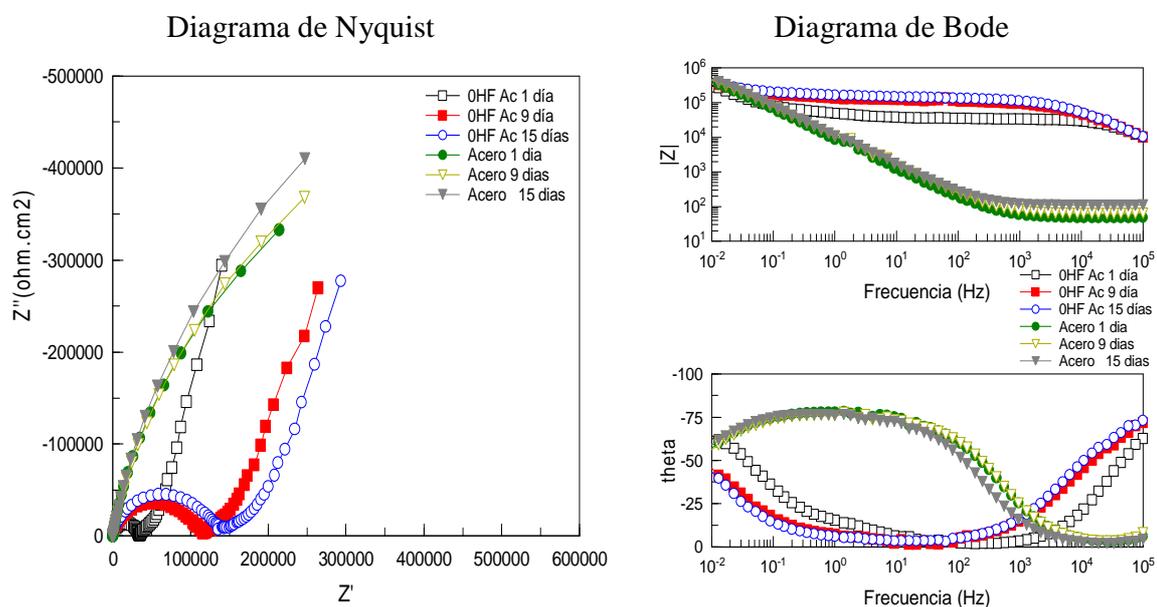


Figura 91. Diagrama de Nyquist y de Bode del recubrimientos de Vidrio Bioactivo 0HF Ac fabricados por proyección térmica por llama.

Como se puede apreciar, los diagramas están constituidos por un arco capacitivo abierto y achatado asociado a constantes de tiempo de procesos electroquímicos ocurridos en la superficie de los recubrimientos y en sus poros [172], este semicírculo se encuentra en la región de altas frecuencias seguido por una pendiente de difusión en la región de bajas

frecuencias. La aparición de esta pendiente de difusión sugiere que la corrosión del recubrimiento en presencia de SBF es un proceso controlado por la difusión.

Los espectros de impedancia y de bode mostrados en las Figuras 90 y 91 exhiben 2 constantes de tiempo en todos los tiempos de exposición. Se pueden dividir en dos regiones de frecuencias diferentes, la constante de tiempo en la región de alta frecuencia, la cual es producida por la resistencia óhmica no compensada debido a la solución electrolítica y a la impedancia característica resultado de la penetración del electrolito a través de los poros del recubrimiento y la región de baja frecuencia producida por los procesos que toman lugar en la interfaz sustrato/electrolito. Tal comportamiento es típico de material metálico recubierto con una capa porosa el cual es expuesto a un medio electrolítico [173].

La penetración del electrolito ocurre a través de las grietas producidas en el recubrimiento a partir de la capa formada y de los poros presentes en la estructura del recubrimiento cerámico exponiendo de este modo el metal subyacente al entorno fisiológico. La capa de apatita que se forma en la superficie del vidrio bioactivo reduce el área de la superficie expuesta, los espectros demuestran una evolución en función del tiempo que refleja que progresivamente los poros y defectos presentes en los recubrimientos podrían ser bloqueados por los productos de corrosión del metal o por la degradación de las partículas presentes en el recubrimiento, los cuales son bastante efectivos para sellar los poros y defectos presentes. Este bloqueo en general debería causar una alta resistencia a la difusión de las especies electro-activas para alcanzar el sustrato metálico incrementando la resistencia aparente del sistema con el tiempo y disminuyendo la velocidad de disolución, sin embargo, en este caso la obstrucción de los poros del recubrimiento no resulta en un bloqueo eficaz y la disolución del metal continua a través del recubrimiento. Esta conclusión es sostenida por el hecho de que la resistencia a la polarización R_p de las muestras recubiertas es menor que la de los metales desnudos y en muchos casos disminuye con el tiempo de exposición [173, 174], esto ocurre porque cuando el electrolito penetra el recubrimiento se forman pares galvánicos entre el recubrimiento y el sustrato en una zona localizada a causa de la disminución en el área de exposición, acelerando el proceso de corrosión [175]. La existencia de otros defectos como inclusiones de óxidos, típicas en los procesos de proyección térmica, facilita la formación de micro-celdas de corrosión en la superficie de las capas, disminuyendo su resistencia frente a la misma [176].

Kannan y sus colaboradores (2003) fabricaron recubrimientos de hidroxiapatita sobre acero AISI 316L. Realizaron los ensayos de bioactividad en solución Ringer, los cloruros presentes en esta solución tienen la habilidad de realizar un ataque agresivo debido a la naturaleza porosa del recubrimiento. Se realizó un estudio de lixiviación acelerada para recolectar información sobre los productos de corrosión del recubrimiento. Una cantidad significativa de iones metálicos de hierro, cromo, níquel y molibdeno fueron lixiviados fuera de la aleación base. Se encontró que con un potencial de 480 mV había un exceso de iones lixiviados (Fe, Cr, Ni y Mo) en la composición de la aleación con la disolución de Ca y P desde el cerámico. Esto es atribuido al hecho que el cerámico aunque actúa como una barrera sobre el metal podría no prevenir el ataque de los iones cloruro en la aleación base [177].

Se podría pensar entonces, que el vidrio bioactivo al igual que la hidroxiapatita elaborada por Kannan y sus colaboradores no es una capa anticorrosiva eficaz y que los dos procesos que toman lugar conjuntamente en los espectros de impedancia mostrados en las Figuras 90 y 91 son la disolución del vidrio bioactivo en el fluido biológico simulado (SBF) y la adsorción de algunos iones electrolitos, determinando la llegada de una nueva interfaz capa-líquido. Hipótesis que se puede comprobar por la formación de la capa de apatita en la superficie del recubrimiento [178].

Cuando un vidrio reacciona o está en contacto con una solución acuosa cambios químicos y estructurales ocurren en la superficie del vidrio [179]. La corrosión del vidrio bioactivo desarrollado por Hench, 45S5, es similar al proceso de intercambio iónico e hidratación entre los cationes alcalinos modificadores del vidrio de silicato comercial y los hidrógenos o iones hidronio de la solución de contacto. La velocidad de corrosión en este vidrio bioactivo es rápida debido a la presencia de cantidades sustanciales del óxido alcalino Na₂O y del óxido alcalinotérreo CaO. Los iones modificadores están presentes en la red modificando posiciones y sus cationes están débilmente unidos y pueden ser fácilmente desprendidos durante la lixiviación por la acción de la solución de fosfato diluido. Dos ecuaciones (ecuaciones 29 y 30) se han propuesto para expresar el mecanismo de corrosión de los vidrio 45S5 [180].



El tercer mecanismo sugerido está dado por la disolución de la red de silicato (ecuación 31):



La última reacción sugerida asociada después de la formación en la superficie del gel de SiO₂ es la condensación de los grupos silanol (SiOH) como sigue: (ecuación 32) [180, 181]



El P₂O₅ se disuelve rápidamente debido a su conocida habilidad para disolverse en un medio acuoso. El CaO es conocido por ser menos soluble que los otros constituyentes y puede formar Ca(OH)₂ escasamente soluble o por estar en contacto con los cationes de fosfatos de la solución lixiviada o del vidrio y así formar fosfato de calcio con el fin de ser convertido en Hidroxiapatita [180]. Las composiciones que tienen un bajo contenido de sílice tienen una estructura más abierta lo que facilita el intercambio iónico con la solución, resultando en una más rápida corrosión del vidrio y precipitación de la apatita, mientras que los recubrimientos con un alto contenido de sílice son más resistentes a la corrosión pero no forman apatita [182]. El MgO es conocido por formar grupos estructurales como el MgO₄ en el vidrio, que mejoran la durabilidad química. Ellos requieren iones alcalinos cercanos conectados para compensar la neutralidad eléctrica sobrante y tales iones alcalinos están estrechamente ligados y no pueden ser fácilmente separados durante el proceso de corrosión [179, 181].

Los vidrios bioactivos de este estudio son altamente susceptibles a la corrosión química, al igual que el 45S5; e incluso se podría decir que al tener una conectividad de red NC (1,4) menor que la del 45S5 (1,9) son más susceptibles a la degradación. La corrosión de los vidrios se debe al bajo contenido de SiO₂ presente en su composición química y también a la presencia de un alto contenido de modificadores de red (CaO, MgO) los cuales rompen la conectividad de la red de sílice formando abundantes oxígenos no enlazados. Estos oxígenos no enlazados son sitios favorables para acelerar los mecanismos de corrosión. Este comportamiento inicia los procesos para intercambio iónico, capa de sílica gel y por último la formación de la capa de apatita [179]

En la Figura 92 se muestra la variación de la resistencia de polarización R_p medida en función del tiempo de exposición de los recubrimientos de vidrio bioactivo fabricados por proyección térmica por plasma en presencia de SBF.

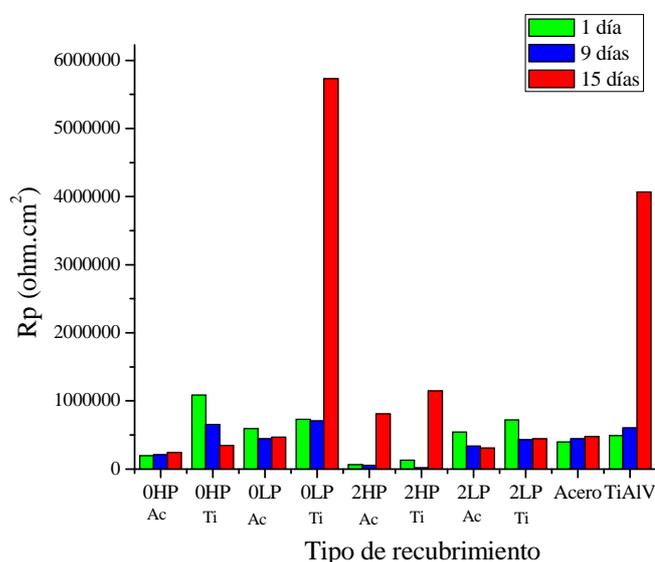


Figura 92. Resistencia a la polarización de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por la técnica de proyección térmica por plasma.

La variación de la resistencia a la polarización R_p con el tiempo de inmersión puede estar relacionada con los procesos de disolución del recubrimiento de vidrio bioactivo en presencia de SBF. En la Figura 92 se observa que para las muestras 0HP Ac, 0LP Ac, 0LP Ti, 2HP Ac, 2HP Ti y 2LP Ti la resistencia a la polarización R_p aumenta después de 15 días de inmersión en el fluido biológico simulado, lo cual podría ser debido a la formación en la superficie de Ca(OH)₂ como un precipitado gelatinoso [179], además, los productos de corrosión del metal o los generados por la degradación de las partículas presentes en el recubrimiento podrían también bloquear los poros y defectos presentes en los recubrimientos lo cual eventualmente bloquearía o retardaría el progreso del proceso de corrosión. En el caso de las muestras 2HP Ac, 2HP Ti y 2LP Ti el aumento de la resistencia a la polarización puede estar relacionada también con el hecho de que el MgO puede formar grupos estructurales como el MgO₄ en el vidrio, que mejoran su durabilidad química. Ellos requieren iones alcalinos cercanos conectados para compensar la neutralidad eléctrica sobrante y tales iones alcalinos están estrechamente ligados y no pueden ser fácilmente separados durante el proceso de corrosión [179, 181]. En las muestras 0HP Ti y

2LP AC la R_p disminuye con el tiempo, lo que podría estar asociado a la formación de microceldas de corrosión.

El titanio es muy resistente a la corrosión. Esta resistencia a la corrosión resulta de la formación, en varias etapas, de una capa de pasivación constituida por TiO_2 . En la ciencia de los biomateriales, si un implante metálico se oxida y ese óxido es resistente en las condiciones fisiológicas, se puede decir que el implante está pasivado y esta capa de pasivación detiene espontáneamente el proceso de corrosión[183], lo cual se evidencia con el aumento de la resistencia a la polarización, R_p en el tiempo de inmersión en el SBF (Figura 93).

El acero inoxidable austenítico 316L posee buenas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión generalizada asociado a su naturaleza pasiva, adicional a esto es un atractivo y conocido material utilizado en aplicaciones biomédicas (implantes) debido a sus excelentes propiedades de biocompatibilidad. Sin embargo, su uso práctico se limita ya que su capacidad de pasivación en SBF es mucho más baja que la del Ti6Al4V además poseen baja resistencia al desgaste y rayado, esta deficiencia de propiedades tribológicas trae como consecuencia que los diferentes mecanismos de desgaste causen una reacción biológica nociva con el tejido dentro del cuerpo lo que puede generar la ruptura del implante e infecciones en el organismo[184]. En la Figura 92 y 93 se observa el incremento de la resistencia a la polarización, R_p con el tiempo de inmersión en SBF indicio de la formación de la capa de pasivación.

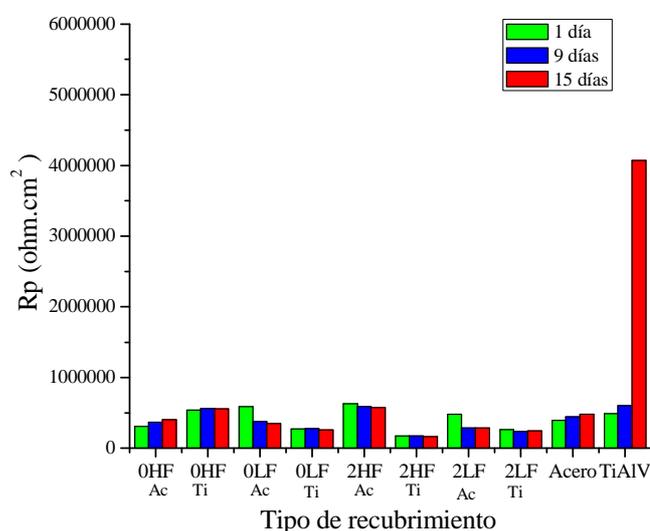


Figura 93. Resistencia a la polarización de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por la técnica de proyección térmica por llama.

En la Figura 93 se observa que el comportamiento de las muestras recubiertas por llama es similar al de las recubiertas por plasma, con un R_p superior para el Ti6Al4V a los 15 días que la de cualquier muestra recubierta. La resistencia a la polarización es ligeramente mayor en los recubrimientos 0H que en los 2H, probablemente por la formación en la

superficie de un precipitado gelatinoso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el cual eventualmente bloquearía o retardaría el progreso del proceso de corrosión [179]. Si bien la literatura dice que la adición de MgO mejora la durabilidad química del vidrio bioactivo algunos autores dicen que en ciertos casos es posible observar que por el contrario, aumenta la solubilidad de la red de sílice en particular la liberación de silicio en la solución biológica simulada SBF [64], obteniéndose por lo tanto menores valores de R_p en los recubrimientos con 2% molar de MgO.

Se puede concluir que este tipo de recubrimientos reduce la posibilidad de la formación de la capa pasiva en el sustrato de Ti6Al4V y en algunos casos la resistencia a la polarización disminuye con el tiempo de exposición a SBF debido posiblemente a la formación de microceldas de corrosión, por lo que se recomienda hacer estudios posteriores para mejorar la capacidad protectora de los mismos.

3.2.4.3 Ensayos Biológicos

En este trabajo se estudió la respuesta celular de 3 recubrimientos de vidrio bioactivo fabricados por proyección térmica por plasma y dos recubrimientos fabricados por proyección térmica por llama.

3.2.4.3.1 Citotoxicidad

La viabilidad celular se calculó mediante el procesamiento de las densidades ópticas obtenidas por la lectura del MTT, los resultados de viabilidad celular se muestran en las Figuras 94 y 95.

Los valores obtenidos de la prueba de citotoxicidad con la línea celular Saos2 muestran que los materiales no son tóxicos, inclusive se puede apreciar un incremento en la población celular lo que podría indicar que el material acelera el crecimiento celular, esto puede observarse en la Figura 94 donde los valores de viabilidad sobrepasan incluso el control, para todos los recubrimientos excepto 2LF Ti.

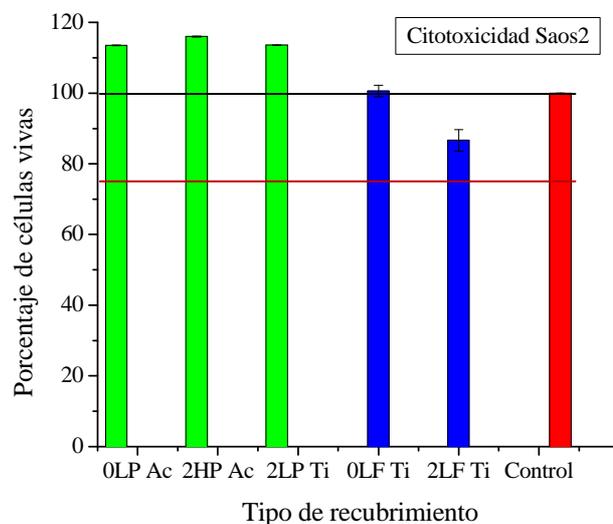


Figura 94. Representación gráfica de los resultados de citotoxicidad evaluada con Saos2 sobre los diferentes tipos de recubrimiento.

La citotoxicidad con la línea celular U937 muestra porcentajes por encima del 75% de viabilidad celular, lo que sugiere que los materiales evaluados son potencialmente no tóxicos. La muestra 2HP Ac presenta la mayor viabilidad celular como se muestra en la Figura 95.

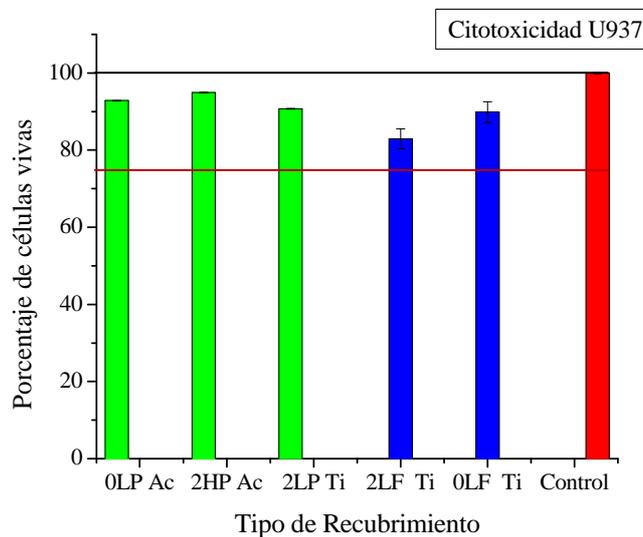


Figura 95. Representación gráfica de los resultados de citotoxicidad evaluada con U937 sobre los diferentes tipos de recubrimiento.

De acuerdo con los resultados de los ensayos de citotoxicidad se pudo establecer que el porcentaje de células vivas es mayor al 75% en todos los casos e incluso en algunos de los recubrimientos se alcanzó valores de viabilidad celular superiores al 100%, esto es un indicador de que los diferentes tipos de recubrimientos de vidrio bioactivo no presentan toxicidad para ninguno de los dos tipos de líneas celulares estudiados y que en algunos de ellos incluso se produce un aumento celular, lo que los hace materiales prometedores para su uso en implantología.

3.2.4.3.2 Proliferación celular

La proliferación celular en Saos2 se realizó a los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma, se encontró un buen comportamiento para todos los tipos de recubrimientos evaluados, se observa para algunas curvas un incremento comparado con el control. Para los recubrimientos 2HP Ac y 0LP Ac, el comportamiento es adecuado mostrando un crecimiento asintótico en las curvas, lo que indica una apropiada diferenciación celular. Para el recubrimiento 2LP Ti, se observa una disminución en las curvas pasadas las 72 horas, sin embargo, este es un comportamiento normal para un ciclo celular, las células crecen de forma acelerada se saturan y estas empiezan a morir, lo que puede indicar que los materiales mostraron un crecimiento celular acelerado. En la Figura 96 se pueden observar las curvas obtenidas del conteo celular osteoblástico para cada material.

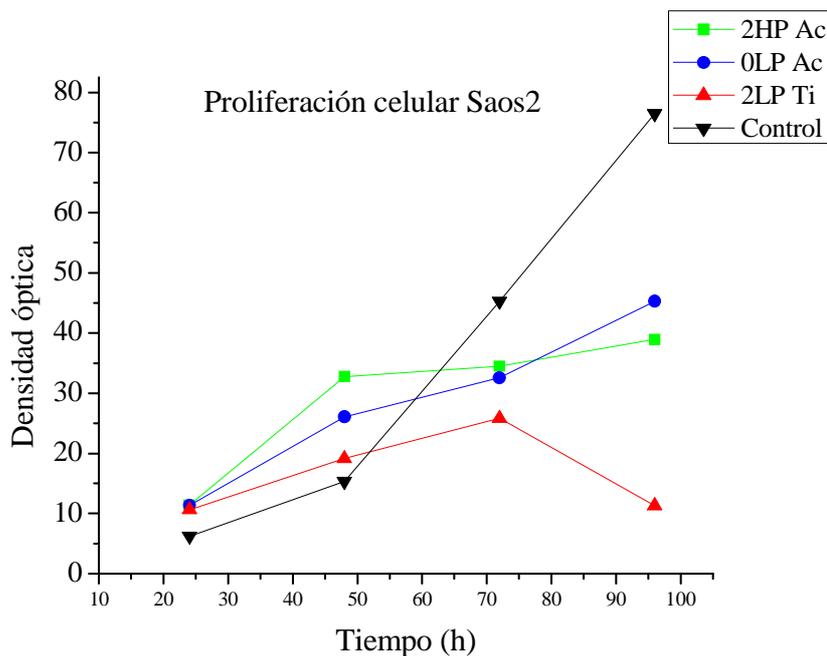


Figura 96. Curvas de proliferación celular en Saos2 para las superficies estudiadas.

En la Figura 97 se encontró un buen comportamiento para todos los recubrimientos evaluados con la línea celular U937, se observa un incremento comparado con el control (células con medio de cultivo sin material) y se muestra un crecimiento asintótico en las

curvas lo cual es el comportamiento adecuado ya que indica una apropiada diferenciación celular.

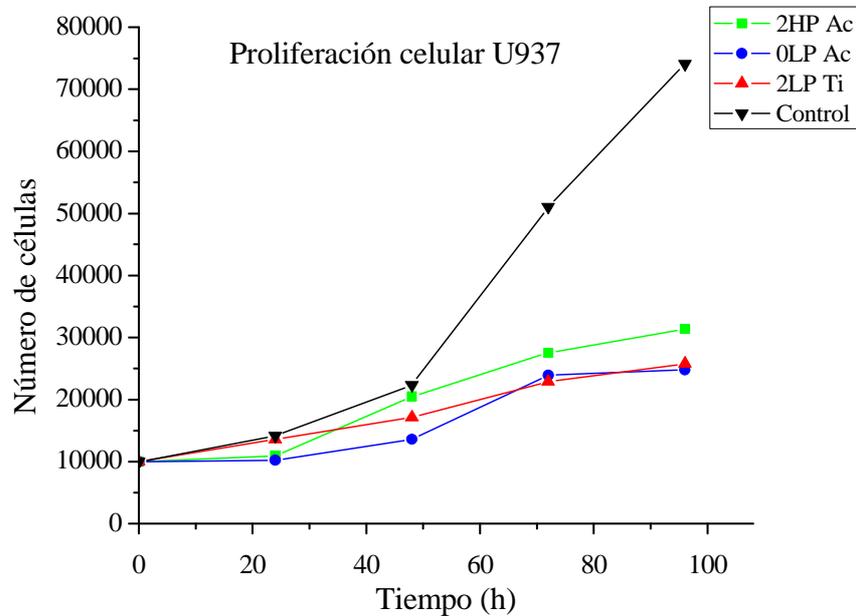


Figura 97. Curvas de proliferación celular en U937 para las superficies estudiadas.

Se puede concluir a partir de los resultados obtenidos, que las superficies de los vidrios bioactivos funcionan como excelentes sustratos para la proliferación de las líneas celulares Saos2 y U937.

3.2.4.3.3 Adhesión celular

La Figura 98 muestra los resultados obtenidos a partir de los ensayos de adhesión con las células osteoblásticas después de 4 horas en contacto con los discos recubiertos de vidrio bioactivo. Las barras de color azul oscuro indican la cantidad de células que se adherieron a la superficie del material, mientras las barras azul claro indican la cantidad de células no adheridas que se fueron en el sobrenadante, si la cantidad de células en este son mayores indican una baja adherencia celular como ocurre en el caso del 2HP Ac donde inicialmente no hubo adhesión celular debido a que la cantidad de células mostró un menor número con respecto al sobrenadante. Para el resto de materiales la cantidad de células que se fijaron al material es mayor que las que se fueron en el sobrenadante, lo que indica que hubo unión al material en poco tiempo.

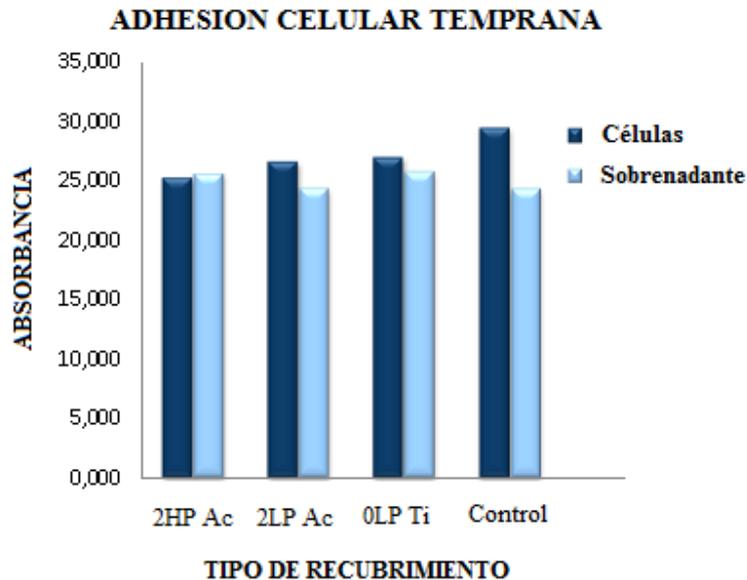


Figura 98. Representación gráfica de los resultados de adhesión osteoblástica sobre los distintos tipos de recubrimiento estudiados.

La adhesión y la proliferación son comportamientos celulares indicadores de la funcionalidad celular. La adhesión celular es el proceso mediante el cual la célula se ancla a un sustrato y condiciona en gran parte eventos posteriores como la proliferación y la diferenciación. Por lo tanto, los resultados de citotoxicidad, adhesión y proliferación dan una buena idea sobre el tipo de respuesta que se podría esperar al utilizar el biomaterial *in vivo*[2].

3.2.4.3.4 Morfología celular e Interacción célula-material

Se muestran las imágenes obtenidas de los recubrimientos 0LP Ti, 2HP Ac y 2LC Ac depositados por proyección térmica por plasma, después de 72 horas de cultivo, la morfología de las células se hace más extendida y con una mayor afluencia de filopodios (prolongaciones citoplasmáticas celulares de pequeño diámetro) a medida que aumenta el tiempo de cultivo; esto indica una mayor área de contacto entre las células y el material, favoreciendo el proceso de adhesión. Esta adhesión también depende de factores del material como la composición química, la rugosidad, el espesor y la bioactividad, se observan algunas características obtenidas durante el ensayo de interacción celular, como morfología celular, formación de posibles cristales de apatita, tipo de unión al tejido, la presencia de expansiones lamelares y extensiones citoplasmáticas (filopodios) entre otros. Las células osteoblásticas se muestran con flechas azules, las extensiones celulares con flechas verdes como se observa en las Figuras 99 a 101.

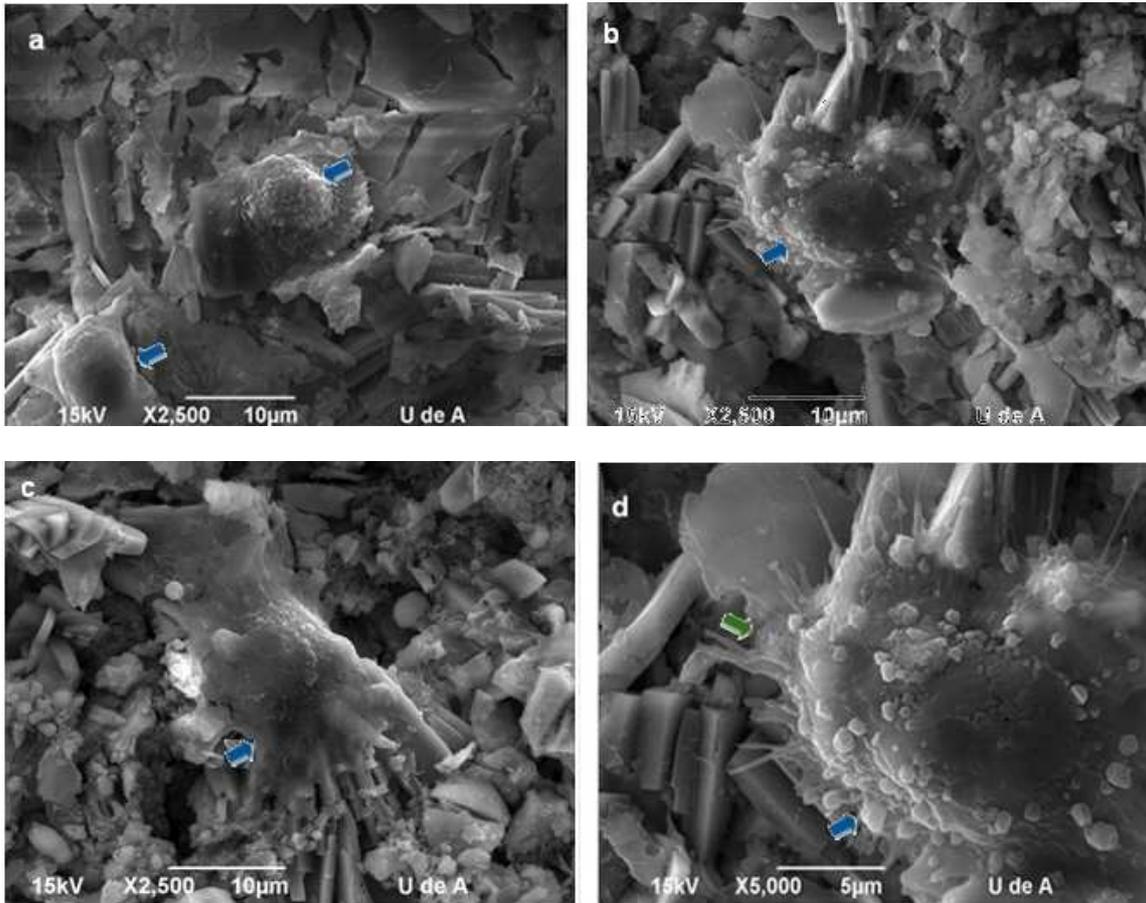
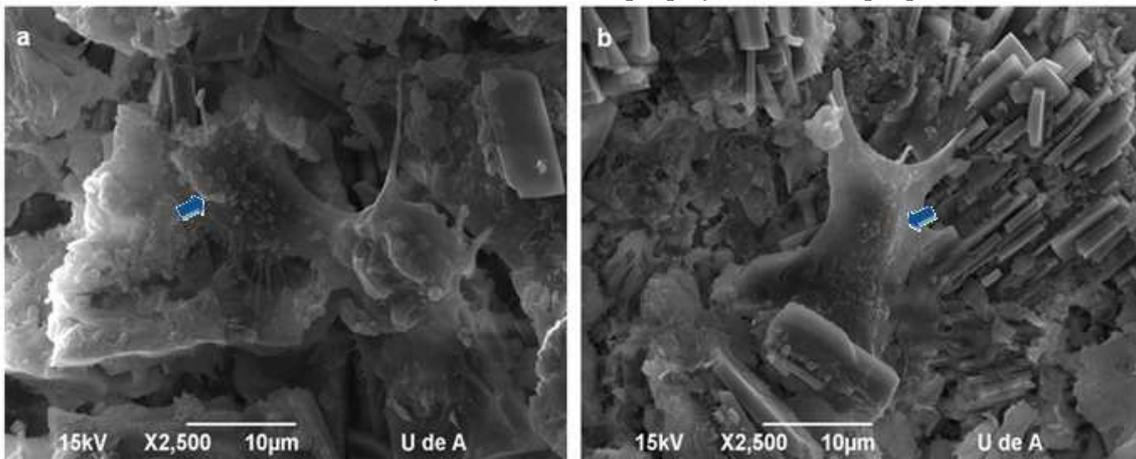


Figura 99. Micrografías SEM que muestran la interacción osteoblástica sobre la superficie de recubrimiento de 2HP en acero 316L (x2500 y x5000) fabricado por proyección térmica por plasma.



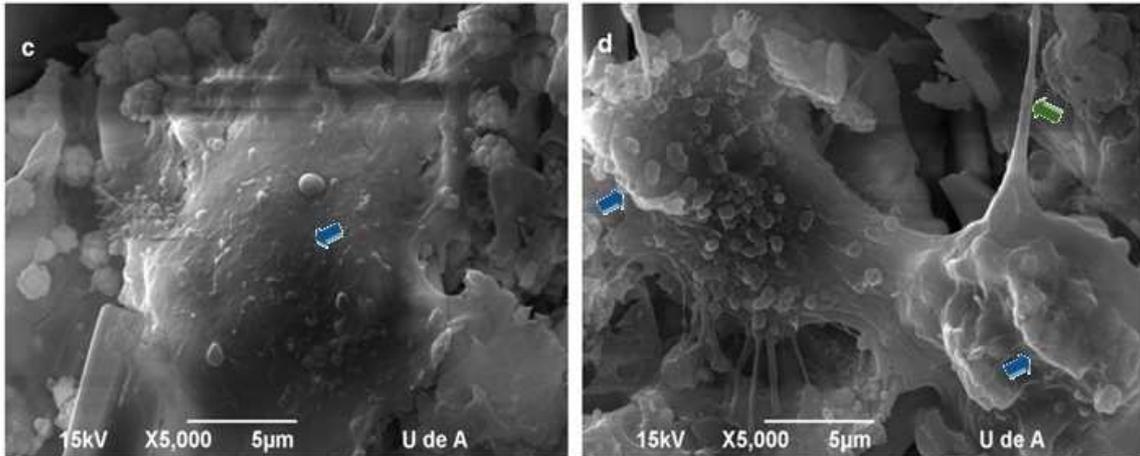


Figura 100. Micrografías SEM que muestran la interacción osteoblástica sobre la superficie de recubrimiento de 0LP en acero 316L (x2500 y x5000) fabricado por proyección térmica por plasma.

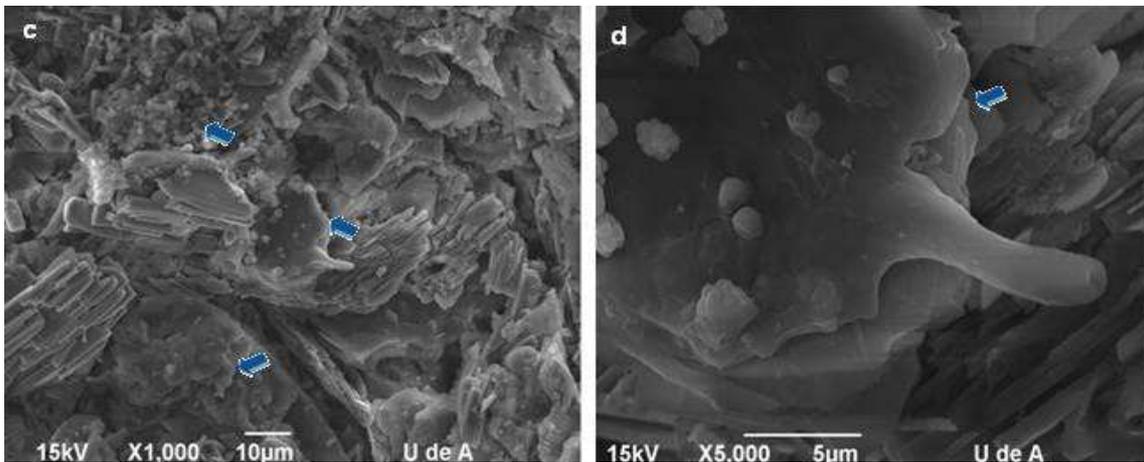


Figura 101. Micrografías SEM que muestran la interacción osteoblástica sobre la superficie de recubrimiento de 2LP en Ti6Al4V (x1000 y x5000) fabricado por proyección térmica por plasma.

Puede observarse el cambio en la estructura superficial de los recubrimientos una vez realizados los cultivos celulares con respecto a las micrografías de las superficies sin evaluar; estos cambios se deben a la formación de cristales y de estructuras porosas para las diferentes composiciones de vidrio bioactivo. En consecuencia, la diversidad en la morfología y adherencia de los osteoblastos sobre las superficies del material estudiado se pudo diferenciar claramente en las Figuras 99 a 101.

Se observó un adecuado anclaje de las células al sustrato (superficie del recubrimiento) en todas las muestras. Lo óptimo en cada muestra es que haya sobre estas una formación de monocapas confluentes de células compactas y extendidas que cubran una mayor superficie con abundantes filopodios íntimamente adheridos a la superficie del material [185]. En el caso de los recubrimientos como el 2HP Ac y 0LP Ti se observó en las micrografías, una unión al sustrato (superficie del recubrimiento) que tiende a ser más íntima, las células se

fijaron de forma más amplia posándose sobre el material y extendiendo su contenido citoplasmático con un anclaje fuerte.

Se podría pensar que los cristales que se observan en la superficie de todos los recubrimientos son probablemente de apatita, lo cual mejoraría la adhesión celular debido a las características superficiales que se le confieren al material; esto se observa sobre todo en las muestra OLP Ti donde se ven las células extendidas cubriendo mayor área superficial y la adhesión de sus filopodios los cuales se anclan preferiblemente en las protuberancias de las superficies rugosas del material.

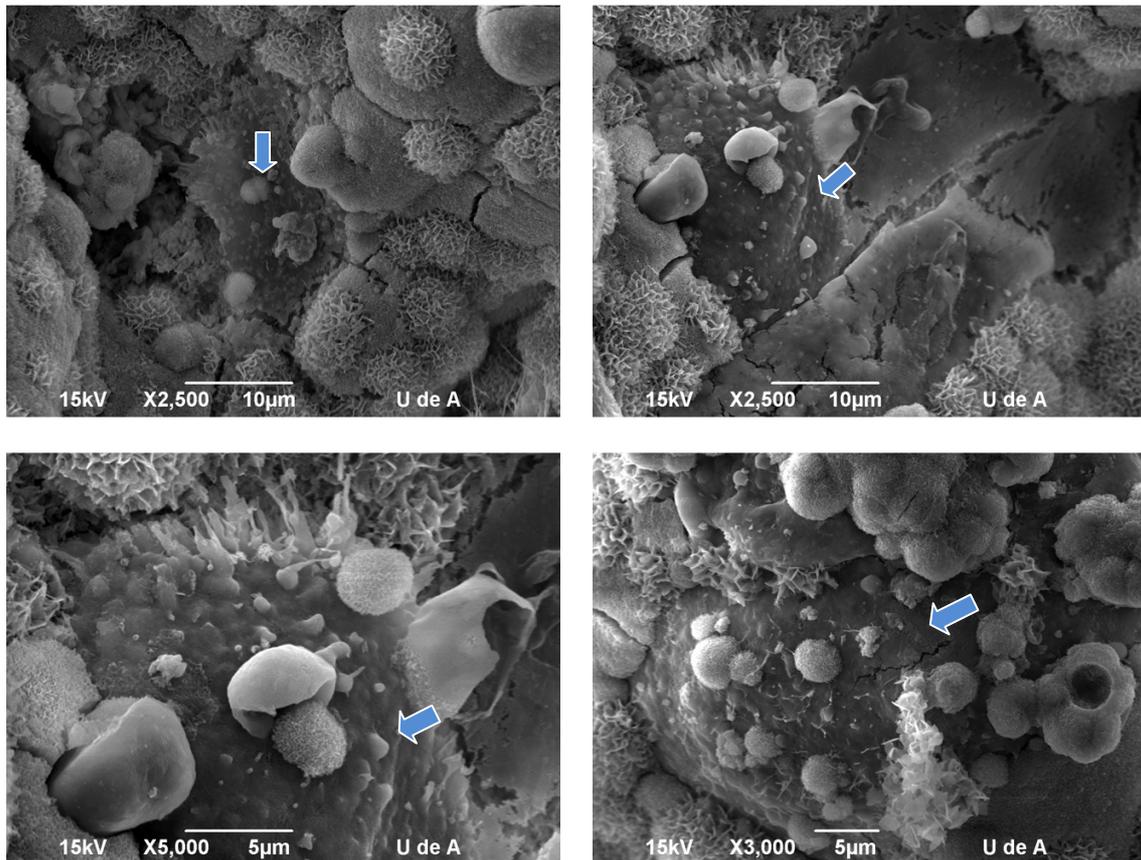
Por otra parte, se observó que al aumentar el tiempo de cultivo con respecto al ensayo de adhesión temprana donde no se dio la fijación para ciertos materiales, se puede destacar que a pesar que este ensayo da una idea de la respuesta que puede presentar el material es necesario dar un tiempo mayor al cultivo para apreciar la proliferación sobre todo en superficies que no poseen una buena rugosidad, no obstante, el tipo de materiales estudiados tienen valores de rugosidad que están en el rango adecuado para que se dé una buena adhesión celular [185-187].

Lo anterior puede indicar que no solo la rugosidad es un factor importante a la hora de evaluar dichos materiales, si no que hay que tener en cuenta otros factores, como la composición, la mojabilidad o hidrofobicidad del material, la energía superficial, entre otros. La mojabilidad de la superficie de un material tiene una gran influencia en la interacción célula-sustrato (superficie del recubrimiento). De hecho, las características superficiales influyen en la adsorción de proteínas, las diferencias en el grado de adsorción de proteínas conllevan por ejemplo a que haya variaciones en las interacciones con las integrinas, que son unas proteínas que se encuentran en la membrana celular, y que controlan el proceso de adhesión celular sobre los diferentes sustratos. Las interacciones con las integrinas desencadenan la expresión de diferentes señales, que a su vez influyen tanto en la viabilidad celular, como en las etapas de proliferación y diferenciación. Por lo tanto, las propiedades superficiales del material en cuestión son de gran importancia y tienen un gran efecto en la respuesta célula-material [188].

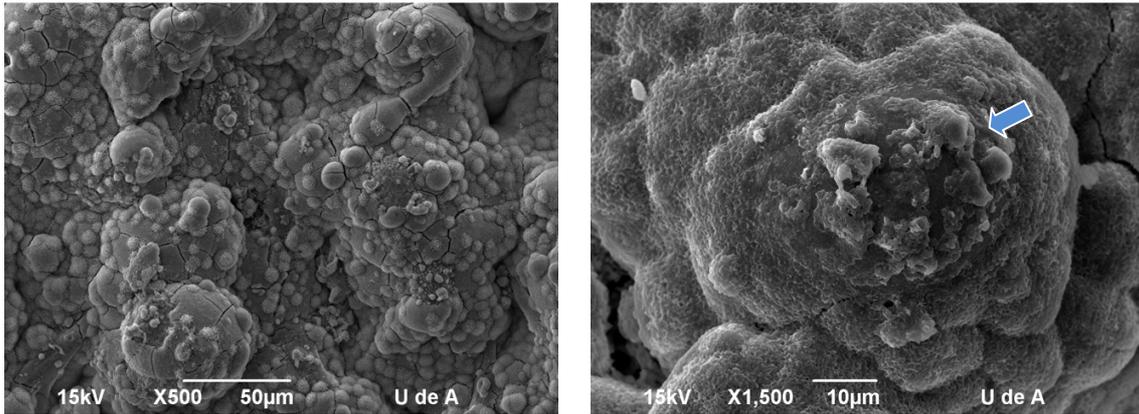
La adherencia de los osteoblastos en estos recubrimientos de vidrio bioactivo parece depender no solo de la rugosidad de la superficie, sino también de la bioactividad; este hecho es apoyado por la sensibilidad celular mostrada a la presencia de una capa de apatita que se formó durante el cultivo celular. La formación de cristales puede observarse en las micrografías obtenidas. Cuando los osteoblastos son cultivados sobre superficies lisas $Ra < 2 \mu m$ adquieren una morfología fibroblástica aplanada, si $Ra > 2 \mu m$ los osteoblastos morfológicamente se adaptan al perfil de la superficie o quedan retenidos a la superficie celular con mayor avidez a través de extensiones citoplasmáticas [189]. Diferentes autores reportan que la porosidad del material es un elemento esencial, ya que puede determinar la eficacia de la reconstrucción ósea. La macroporosidad (con poros superiores a $100 \mu m$) permiten la invasión celular mientras que la microporosidad (poros inferiores a $10 \mu m$) aumentan la superficie específica de las muestras y puede ser responsable de la formación de un microambiente [190].

Según las observaciones a través de SEM la mejor adherencia se observó sobre el recubrimiento 2HP Ac. La mejor adhesión en las muestras rugosas puede ser debida a que las extensiones citoplasmáticas de las células se anclan preferentemente en las protuberancias de las superficies rugosas [186]. Es evidente en las micrografías que hubo formación de una microestructura nueva lo cual puede indicar que una capa de apatita se ha formado en las superficies de recubrimiento, la cual aparece típicamente como aglomerados de agujas nanométricas. Este precipitado ha sido observado por autores como Ohgushi y sus colaboradores [191] y Dumelie N. [192] y se puede definir como apatita biológica debido a mecanismos específicos asociados: la consecuencia tanto de la reacción de los recubrimientos con los componentes iónicos de los medios de cultivo, como la presencia de osteoblastos y su acción. Estos resultados indican que la adhesión celular en los recubrimientos estudiados no solo depende de la rugosidad de la superficie, sino también de la bioactividad de la superficie (precipitación de apatita).

En la Figura 102 se muestran las imágenes obtenidas de los recubrimientos 0LF Ti y 2LF Ti fabricados por proyección térmica por llama después de 72 horas de cultivo.



Micrografías SEM que muestran la interacción osteoblástica sobre la superficie de recubrimiento de 0LF en Ti6Al4V



Micrografías SEM que muestran la interacción osteoblástica sobre la superficie de recubrimiento de 2LF en Ti6Al4V

Figura 102. Interacción osteoblástica sobre la superficie de los recubrimiento 0LF y 2LF en Ti6Al4V fabricados por proyección térmica por llama.

La capa de apatita formada sobre la superficie está constituida por pequeñas estructuras granulares, con forma de dunas que se caracterizan por tener muchas grietas de forma tortuosa las cuales se propagan a lo largo de la superficie del recubrimiento. En estos recubrimientos se observa sobre las células osteoblásticas la presencia de pequeños gránulos de apatita, debido a la capacidad que tienen estos recubrimientos de depositar apatita cuando están inmersos en SBF. La presencia de esta capa podría contribuir a la mejora de la unión del hueso y el recubrimiento *in vivo*.

4 CONCLUSIONES

Las conclusiones se presentan de acuerdo a los resultados obtenidos en las etapas de síntesis de los polvos de vidrio bioactivo y elaboración de los recubrimientos por las técnicas de proyección térmica por plasma y por llama, así como en la caracterización mecánica y los ensayos “in vitro” realizados.

Los objetivos principales de esta investigación estuvieron centrados en sintetizar polvos de vidrio bioactivo del sistema $31\text{SiO}_2 - (58-x) \text{CaO} - x \text{MgO} - 11 \text{P}_2\text{O}_5$ ($x=0$ y 2) y depositarlos mediante la técnica de proyección térmica por llama y por plasma sobre aleaciones de titanio y acero AISI 316L y evaluar sus propiedades físicas, su comportamiento mecánico, bioactividad en contacto con SBF y biocompatibilidad, lo cual fue cumplido a cabalidad. El vidrio fue sintetizado por fusión y después del proceso de molienda y tamizado se obtuvieron polvos con la composición química y la granulometría adecuada para ser utilizados como materia prima para la elaboración de recubrimientos bioactivos por las dos técnicas de proyección térmica ya mencionadas y sobre los sustratos indicados.

Para la caracterización física de los polvos sintetizados se utilizaron técnicas de caracterización como Difracción Láser, Análisis Térmico Diferencial y Picnometría. Por su parte, las propiedades físico-químicas, las fases y la biocompatibilidad tanto de los polvos como de los recubrimientos fueron determinadas mediante técnicas de análisis como Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido complementada con EDS, Fluorescencia de Rayos X, Espectroscopía Raman, Infrarrojo con Transformada de Fourier y mediante cultivo celular, mientras que las características superficiales, las propiedades mecánicas, el comportamiento tribológico, electroquímico y bioactividad de los recubrimientos fueron evaluadas mediante rugosimetría, micro-indentación, ensayos de tracción, el método de la curvatura, así como por ensayos de esfera disco, Impedancia Electroquímica y mediante contacto con SBF.

Las fuentes bibliográficas consultadas indican que la técnica de proyección térmica utilizada para depositar este tipo de recubrimientos es la de plasma y no se encontraron referencias del uso de la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica a baja velocidad, quizás debido a los pobres resultados especialmente en cuanto a la resistencia mecánica que se han presentado en los recubrimientos de otro tipo de materiales depositados con esta última técnica, sin embargo, en esta investigación se encontró que los recubrimientos de vidrio bioactivo obtenidos a partir de la proyección por llama oxiacetilénica tienen características estructurales, propiedades mecánicas, bioactividad y biocompatibilidad similares a los depositados mediante proyección por plasma.

Lo anterior se soporta en las siguientes conclusiones:

4.1 Propiedades mecánicas

- Los recubrimientos de vidrio bioactivo presentan una buena dureza y una buena tenacidad a la fractura a pesar de la cantidad de defectos que presentan en su microestructura. La diferencia leve, en el tamaño de partícula, tuvo un efecto importante en las propiedades mecánicas de los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma, se encontró que los recubrimientos 2HP y 2LP que se fabricaron a partir del polvo M2, que tenía un tamaño de partícula menor que el polvo M1, poseen mejores propiedades mecánicas que los recubrimientos 0HP y 0LP fabricados a partir del polvo M1. No se apreció una influencia de la composición química en las propiedades mecánicas.
- En este estudio se encontró que los valores de dureza y tenacidad a la fractura de los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica por llama, son similares a los obtenidos para los recubrimientos depositados por plasma, a pesar de la diferencia en la cristalinidad de los polvos de partida, pudiéndose concluir que desde el punto de vista de las propiedades mecánicas la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica de baja velocidad es adecuada para elaborar recubrimientos de vidrios Bioactivos como los utilizados en este estudio.
- Los recubrimientos fabricados por ambas técnicas presentan una buena resistencia al desgaste en las condiciones en las que se realizó el ensayo, no se presentó desprendimiento de partículas observándose sólo desgaste por abrasión.
- Analizando el efecto de la variación del espesor de la capa de los recubrimientos, se encontró que al aumentar éste, se aumentan los esfuerzos residuales de compresión, ya que la deposición continua de material sobre una capa ya depositada inducirá esfuerzos compresivos a la capa depositada previamente.
- En cuanto a la adherencia, se observó que se presenta una influencia del espesor de la capa, en el caso de los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma la falla producida en los de mayor espesor fue 100% cohesiva mientras que en los de menor espesor la falla fue cohesiva-adhesiva. Para los recubrimientos fabricados por llama la falla en todos los recubrimientos fue 100% adhesiva. El nivel de esfuerzos residuales puede crear delaminación en la interfaz, sin embargo, los esfuerzos residuales compresivos en pequeñas cantidades inhiben la formación de grietas a través del espesor y mejoran la adhesión y la fatiga. Los bajos valores de adhesión obtenidos están asociados a la baja rugosidad del sustrato.

4.2 Ensayos in vitro

4.2.1 Bioactividad

- Los recubrimientos estudiados pueden ser considerados como bioactivos, ya que en presencia de SBF se forma una capa de apatita en su superficie, cuyo espesor aumenta con el tiempo de inmersión en el SBF y es mayor para los recubrimientos depositados

por proyección térmica por llama debido a que estos son más amorfos y por lo tanto, presentan una reactividad en medios acuosos superior a la de los recubrimientos más cristalinos.

- Los recubrimientos fabricados por proyección térmica por plasma sufrieron una disminución de la dureza de aproximadamente 26% después de ser sumergidos en SBF durante 15 días, mientras que los fabricados por llama tuvieron una disminución de aproximadamente 20%, lo cual puede ser atribuido al aumento en la cantidad de defectos que se producen en la capa de vidrio bioactivo a partir de su disolución para formar apatita. La dureza de la capa de apatita formada está entre 1,5 y 1,8 GPa.

4.2.2 Resistencia a la corrosión

Los recubrimientos de vidrio bioactivo aunque actúan como una barrera sobre el sustrato metálico podrían no prevenir el ataque de los iones cloruro en la aleación base. Aunque la capa de apatita que se forma en la superficie del vidrio bioactivo reduce el área de la superficie expuesta, los espectros de impedancia electroquímica demuestran una evolución en función del tiempo que refleja que progresivamente los poros y defectos presentes en los recubrimientos podrían ser bloqueados por los productos de corrosión del metal o por la degradación de las partículas presentes en el recubrimiento, los cuales son bastante efectivos para sellar los poros y defectos presentes. Este bloqueo en general debería causar una alta resistencia a la difusión de las especies electro-activas para alcanzar el sustrato metálico incrementando la resistencia a la corrosión aparente del sistema con el tiempo y disminuyendo la velocidad de disolución, sin embargo en este caso la obstrucción de los poros del recubrimiento no resulta en un bloqueo eficaz y la disolución del metal continúa a través del recubrimiento. Esta conclusión es sostenida por el hecho de que la resistencia a la polarización R_p de los recubrimientos es menor que la de los metales desnudos y en muchos casos disminuye con el tiempo de exposición.

4.2.3 Biocompatibilidad

- Todos los recubrimientos mostraron una buena respuesta en los ensayos de citotoxicidad, proliferación y adhesión, incluso en algunos de los recubrimientos se alcanzó valores de viabilidad celular superiores al 100%. Los vidrios bioactivos obtenidos presentaron un buen comportamiento celular en presencia de la línea celular Saos2 (osteoblastos) y la línea celular U937 (premonocitos), el porcentaje de células vivas fue superior al 75% lo que indica que estos materiales no son citotóxicos.
- En la prueba de adhesión celular temprana se logró visualizar una fijación de osteoblastos sobre las superficies evaluadas, excepto para la de los recubrimientos de 2HP Ac, sin embargo, en esta muestra se encontró que con un mayor tiempo de exposición se observaron osteoblastos fijados a todas las superficies, lo que puede indicar que aunque el material no mostró en principio ser un buen osteoinductor en comparación con los demás recubrimientos, posee una buena actividad con respecto a la interacción celular con un mayor tiempo de cultivo.

- Se puede decir que hay una relación entre rugosidad y adhesión celular importante. La rugosidad superficial afecta el comportamiento de los osteoblastos principalmente por los cambios que genera en las propiedades fisicoquímicas en la superficie y por los cambios en la topografía. La rugosidad para el recubrimiento 2HP Ac fue mayor y por lo tanto, para esta superficie la adherencia celular observada fue mejor debido a que la célula se extendieron mejor y los filopodios se anclaron a la superficie del material.
- Se observó cómo se formaron cristales de HA durante el cultivo celular, esto puede deberse a que el medio de cultivo utilizado en el proceso aporta los componentes iónicos necesarios para favorecer la formación de estos cristales; contribuyendo además a la presencia de osteoblastos y su acción.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rios A, Rodriguez L, Chaparro J. La ingeniería biomédica en Colombia: una perspectiva desde la formación del pregrado. *Revista Ingeniería Biomédica*. 2010;4:12.
- [2] Navarro E. Desarrollo y Caracterización de Materiales Biodegradables para Regeneración Ósea. Cataluña: Universitat Politècnica de Catalunya; 2005.
- [3] Salud OPdl. Traumatismos causados por el tránsito y discapacidad. In: fuente BSOCel, editor. Washington, D. C2011.
- [4] estadística Dand. Censo general 2005 - estadísticas personas con limitaciones permanentes. 2005.
- [5] Gaona M. Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in vitro de la función osteoblástica. Barcelona: Universitat de Barcelona; 2007.
- [6] Espectador . En Colombia se realizan 10.000 reemplazos de cadera o rodilla al año. *El Espectador*2009.
- [7] Vélez N. Reemplazo articular aumenta en personas jóvenes. *El colombiano*2012.
- [8]. Díaz A, Abellán E, Puchol R. Recubrimientos cerámicos bioactivos sobre superficies metálicas en implantes. *Actualidad y perspectivas*. 2001.
- [9] Lopez-Esteban S, Saiz E, Fujino S, Oku T, Suganuma K, Tomsia A. Bioactive glass coatings for orthopedic metallic implants. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003;23:2921-30.
- [10] Pareja A, Garcia C, Mejía P, Márquez M. . Estudio in vitro de la citotoxicidad y genotoxicidad de los productos liberados del acero inoxidable 316L con recubrimientos cerámicos bioactivos. *Iatreia*. 2007;Vol 20, No 1:12-20.
- [11] López D, Durán A, Ceré S. . Caracterización Superficial de acero inoxidable AISI 316L en contacto con solución fisiológica simulada. 2004.
- [12] Saboori A, Rabiee M, Moztarzadeh F, Sheikhi M, Tahriri M, Karimi M. Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of sol-gel-derived SiO₂-CaO-P₂O₅-MgO bioglass. *Materials Science and Engineering: C*. 2009;29:335-40.
- [13] Ma J, Chen CZ, Wang DG, Jiao Y, Shi JZ. Effect of magnesia on the degradability and bioactivity of sol-gel derived SiO₂-CaO-MgO-P₂O₅ system glasses. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*.2010;81:87-95.
- [14] Goel A, Kapoor S, Rajagopal R, Pascual J, Kim H-W, Ferreira J. Alkali-free bioactive glasses for bone tissue engineering: A preliminary investigation. *Acta Biomaterialia*. 2012;8:361-72.
- [15] Borşa R. Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux. Toulouse: Université de Toulouse; 2008.
- [16] Zhang D. In vitro Characterization of Bioactive Glass. 08-04. Åbo, Finland: Åbo Akademi University; 2008.
- [17] Notingher I, Boccaccini A, Jones J, Maquet V, Hench L. Application of Raman microspectroscopy to the characterisation of bioactive materials. *Materials Characterization*. 2002;49:255-60.
- [18] Demnati I. Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie: application aux implants biomédicaux. Toulouse: Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse); 2011.
- [19] Bovo N. Structure-properties relationships in bioactive glasses for PAA based polyalkenate cements: Universitat Politècnica de Catalunya.
- [20] Hench L, Jones J, Sepulveda P. Strategies for tissue and organ replacement. 2002.

- [21] O'Donnell M. Predicting bioactive glass properties from the molecular chemical composition: Glass transition temperature. *Acta Biomaterialia*. 2011;7:2264–9.
- [22] Hench L, Wilson J. An introduction to Bioceramics. Florida: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; 1993. p. 387.
- [23] Hench L, Cao W. Bioactive Materials. *Ceramics International*. 1996; 22 493-507.
- [24] Barral A. Bioactividad y biocompatibilidad de materiales sol-gel con contenido constante en CaO. Madrid: Universidad Complutense de Madrid; 2005.
- [25] <http://www.etsimo.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion12.Vidrio.ReaccionesComponentes.DisolucionSilice.pdf>. 2009.
- [26] Sandoval F, Ibáñez A. Síntesis de Wollastonita por reacción en estado sólido a partir de Diatomitas Españolas. Estudio Cinético. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1998;37:382-389.
- [27] Arstila H. Crystallization characteristics of bioactive glasses. Process Chemistry centre laboratory of inorganic chemistry 2008.
- [28] Arstila H, Vedel E, Hupa L, Hupa M. Factors affecting crystallization of bioactive glasses. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007;27:1543-6.
- [29] Höland W. Biocompatible and bioactive glass-ceramics - state of the art and new directions. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997;219:192-7.
- [30] Oliveira J, Correia R, Fernandes M. Effects of Si speciation on the in vitro bioactivity of glasses. *Biomaterials*. 2002;23:371-9.
- [31] Kansal I, Goel A, Tulyaganov D, Rajagopal R, Ferreira J. Structural and thermal characterization of CaO–MgO–SiO₂–P₂O₅–CaF₂ glasses. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012;32:2739-46.
- [32] Helsen J, Proost J, Schrooten J, Timmermans G, Brauns E, Vanderstraeten J. Glasses and bioglasses: Synthesis and coatings. *Journal of the European Ceramic Society*. 1997;17:147-52.
- [33] Yurong C, Lian Z. Effect of thermal treatment on the microstructure and mechanical properties of gel-derived bioglasses. *Materials Chemistry and Physics*. 2005;94:283-7.
- [34] Fathi M, Doostmohammadi A. Bioactive glass nanopowder and bioglass coating for biocompatibility improvement of metallic implant. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009;209:1385-91.
- [35] Bloyer D, Gomez-Vega J, Saiz E, McNaney J, Cannon R, Tomsia A. Fabrication and characterization of a bioactive glass coating on titanium implant alloys. *Acta Materialia*. 1999;47:4221-4.
- [36] Garcia F, Cuetos J Recubrimientos de Proyección por plasma. *Encuentro de Tribología - Area de Ingeniería Mecánica* 2001.
- [37] International ASM. *Introduction to Thermal Spray Processing*. 2004
- [38] Gonzalez López D. *Recubrimientos superficiales mediante proyección térmica*. 2010.
- [39] Knight. *Thermal Spray: Past, Present and Future A Look at Canons and Nanosplats*. 2004.
- [40] Babiak Z, Wenz T, Engl L. *Fundamentals of Thermal Spraying, Flame and Arc Spraying*. Modern Surface Technology: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2006. p. 119-36.
- [41] Metco S. *An introduction to thermal Spray*.
- [42] Pawlowski L. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. New York 2008.

- [43] Arcondéguy A. Étude de la réalisation de dépôts de silicoalumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo dégradables. Limoges: Université de Limoges; 2008.
- [44] Bathia A. Thermal Spraying Technology and Applications Washington: Department of the army 1999.
- [45] Valencia C. Recubrimientos cerámicos con aplicación en barreras térmicas y ambientales. Madrid: Universidad Autonoma; 2008.
- [46] Vargas F. Elaboration des couches ceramiques epaisses a structures micrometriques et nanometriques par projections thermiques pour des applications tribologiques. Limoges: Université de Limoges et Université d'Antioquia; 2010.
- [47] Lee T, Chang E, Wang B, Yang C. Characteristics of plasma-sprayed bioactive glass coatings on Ti-6Al-4V alloy: an in vitro study. *Surface and Coatings Technology*. 1996;79:170-7.
- [48] Lopez-Sastre A, Gonzalo-Orden J, Altónaga J, Altónaga J, Orden M. Coating titanium implants with bioglass and with hydroxyapatite. *International Orthopaedics*. 1998;22:380-3.
- [49] Verné E, Ferraris M, Ventrella A, Paracchini L, Krajewski A, Ravaglioli A. Sintering and plasma spray deposition of bioactive glass-Matrix composites for medical applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 1998;18:363-72.
- [50] Gultekin G. The effect of bond coat on mechanical properties of plasma sprayed bioglass-titanium coatings. *Ceramics International*. 2004;30:351-5.
- [51] Bolelli G, Cannillo V, Gadow R, Killinger A, Lusvarghi L, Rauch J. Microstructural and in vitro characterisation of high-velocity suspension flame sprayed (HVSFS) bioactive glass coatings. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29:2249-57.
- [52] Cannillo V, Colmenares-Angulo J, Lusvarghi L, Pierli F, Sampath S. In vitro characterisation of plasma-sprayed apatite/wollastonite glass-ceramic biocoatings on titanium alloys. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29:1665-77.
- [53] Gracia A. Fabricación mediante fusión zonal con láser, caracterización microestructural y estudio de la bioactividad de biocerámicas basadas en el sistema silicato de calcio -fosfato tricálcico: Universidad de Zaragoza; 2010.
- [54] Arioua M. Elaboration et Caracterisation d'un Substitut Osseux Poreux a Base de Verre Bioactif. Lyon: L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon; 2007.
- [55] Kokubo T, Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*. 2006;27:2907-15.
- [56] Blanco Palumbo R. Estudio in vitro del comportamiento de cementos basados en fosfato de calcio para aplicaciones en ingeniería de tejidos óseos: Universitat Politècnica de Catalunya; 2007.
- [57] Xin R, Leng Y, Chen J, Zhang Q. A comparative study of calcium phosphate formation on bioceramics in vitro and in vivo. *Biomaterials*. 2005;26:6477-86.
- [58] Mirhosseini N, Crouse P, Li L, Garrod D. Combined laser/sol-gel synthesis of calcium silicate coating on Ti-6Al-4V substrates for improved cell integration. *Applied Surface Science*. 2007;253:7998-8002.
- [59] Barbas A. Etude biomécanique de substituts osseux en titane poreux destinés à la chirurgie maxillo-faciale. Metz: Université Paul Verlaine de Metz; 2011.
- [60] Oliveira J, Correia R, Fernandes M. Surface modifications of a glass and a glass-ceramic of the MgO-3CaO P₂O₅-SiO₂ system in a simulated body fluid. *Biomaterials*. 1995;16:849-54.

- [61] Zhang Y, Santos J. Microstructural characterization and in vitro apatite formation in CaO-P₂O₅-TiO₂-MgO-Na₂O glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2001;21:169-75.
- [62] Kontonasaki E, Zorba T, Papadopoulou L, Pavlidou E, Chatzistavrou X, Paraskevopoulos K, Koidis P. Hydroxy Carbonate Apatite Formation on Particulate Bioglass In Vitro as a Function of Time. *Crystal Research and Technology*. 2002;37:1165-71.
- [63] Oliveira J, Correia R, Fernandes M, Rocha J. Influence of the CaO/MgO ratio on the structure of phase-separated glasses: a solid state ²⁹Si and ³¹P MAS NMR study. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000;265:221-9.
- [64] Dietrich E. Synthèse et études physico-chimiques de verres bioactifs denses et poreux. Applications en tant que biomatériaux en sites osseux: Université de Rennes 1; 2008.
- [65] Salinas A, Román J, Vallet-Regí M, Oliveira J, Correia R, Fernandes M. In vitro bioactivity of glass and glass-ceramics of the 3CaO·P₂O₅-CaO·SiO₂-CaO·MgO·2SiO₂ system. *Biomaterials*. 2000;21:251-7.
- [66] Pérez-Pariente J, Balas F, Román J, Salinas A, Vallet-Regí M. Influence of composition and surface characteristics on the in vitro bioactivity of SiO₂-CaO-P₂O₅-MgO sol-gel glasses. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1999;47:170-5.
- [67] Salamanca E. Estudio comparativo de la utilidad de los cementos y vidrios basados en fosfatos de calcio como sustitutivos óseos en defectos cavitarios experimentales: Universitat de Barcelona; 2004.
- [68] Jones J. Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. *Acta Biomaterialia*. 2013;9:4457-86.
- [69] Bio-Glasses: An Introduction In: Clare JJA, editor.: Wiley, John & Sons, Incorporated; 2012. p. 272.
- [70] Sastre R, De Asa S, San Román J. Biomateriales. In: Programa Iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo CYTED. Capítulo 1, editor. 2004.
- [71] Ratner B, Hoffman A, Schoen F, Lemons J. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* 1st edition ed: Academic press; 1996. p. 484.
- [72] Andrade Â, Valério P, Goes A, Fátima L, Domingues R. Influence of morphology on in vitro compatibility of bioactive glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006;352:3508-11.
- [73] Khorami M, Hesarakı S, Behnamghader A, Nazarian H, Shahrabi S. In vitro bioactivity and biocompatibility of lithium substituted 45S5 bioglass. *Materials Science and Engineering: C*. 2011;31:1584-92.
- [74] Daguano J, Strecker K, Ziemath E, Rogero S, Fernandes M, Santos C. Effect of partial crystallization on the mechanical properties and cytotoxicity of bioactive glass from the 3CaO.P₂O₅-SiO₂-MgO system. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2012;14:78-88.
- [75] Pérez A. Recubrimientos de Hidroxiapatita de Producción Nacional Obtenidos por Plasma Atmosférico. La Habana: Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales; 2008.
- [76] Ige O, Umoru L, Adeoye M, Adetunji A, Olorunniwo O, Akomolafe I. Monitoring, Control and Prevention Practices of Biomaterials Corrosion – An Overview. *Trends Biomater. Artif. Organs*; 2009. p. 93-104.
- [77] Mesa N. Ensayos biológicos y mecánicos sobre recubrimientos de vidrio bioactivo en acero inoxidable 316L y aleación de titanio Ti6Al4V: Universidad de Antioquia; 2012.

- [78] Echeverry M. Evaluación de la oseointegración mediante ensayos biológicos de Ti c.p. y Ti6Al4V anodizados: Universidad de Antioquia; 2011.
- [79] Mendoza E, Zamora L. Influencia del contenido de óxido de magnesio y del tratamiento térmico en la respuesta bioactiva de un material cerámico del tipo $31\text{SiO}_2 - 11\text{P}_2\text{O}_5 - (58-x)\text{CaO} - x\text{MgO}$: Universidad de Antioquia; 2005.
- [80] Bale S, Rahman S. Spectroscopic and Physical Properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{O}$ Glasses. *ISRN Spectroscopy*. 2012;2012:7.
- [81] Al-Noaman A, Rawlinson S, Hill R. The role of MgO on thermal properties, structure and bioactivity of bioactive glass coating for dental implants. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012;358:3019-27.
- [82] Gabr M, Ali K, Mostafa A . Infrared Analysis and Physical Properties Studies of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO-TiO}_2$ Glass System. *Turk J Phys*. 2007;31:9.
- [83] Hafid M, Jermoumi T, Toreis N, Ghailassi T. Structure of $(45-x)\text{Na}_2\text{O-xBaO-5ZnO-50P}_2\text{O}_5$ glasses studied by DSC and infrared spectroscopy. *Materials Letters*. 2002;56:486-90.
- [84] Kartelia E. Thermal characterization of magnesium containing ionomer glasses: University of Birmingham; 2010.
- [85] Waclawska I, Szumera M. Influence of MgO (CaO) on the structure of silicate-phosphate glasses. *J Therm Anal Calorim*. 2006;84:185-90.
- [86] Rajkumar G, Rajendran V, Aravindan S. Role of MgO on the HAp forming ability in phosphate based glasses. *Ceramics International*. 2012;38:3781-90.
- [87] Ibrahim S. Development and characterisation of calcium phosphate glasses and glass-ceramics containing fluorine and titanium.: University of Birmingham; 2010.
- [88] Doweidar H. Density structure correlations in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999;249:7.
- [89] Al-Noaman A. Novel bioactive glass coating for dental implant: Queen Mary University of London; 2012.
- [90] Watts S, Hill R, O'Donnell M, Law R. Influence of magnesia on the structure and properties of bioactive glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010;356:517-24.
- [91] Massera J, Hupa L, Hupa M. Influence of the partial substitution of CaO with MgO on the thermal properties and in vitro reactivity of the bioactive glass S53P4. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012;358:2701-7.
- [92] Lara C, Pascual M, Durán A. Sinterización de vidrios del sistema RO-BaO-SiO_2 (R= Mg, Zn) para el sellado de SOFC. *Bol Soc Esp Ceram* 2007;46:9.
- [93] Arora A. Studies on $\text{SiO}_2\text{-BaO-ZnO-(M}_2\text{O}_3)_x\text{-(B}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (M= Al, Mn, Y,La) based glass sealants: Thapar university; 2009.
- [94] Deli M, Boigny D, Kra G. Estimation of glass-forming ability and glass stability of $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ glasses by using the thermal properties . *Chalcogenide Letters*. 2010;Vol. 7, No.2:119 - 32.
- [95] Zanotto E, Fokin V. Recent studies of internal and surface nucleation in silicate glasses. *Phil Trans R Soc Lond*. 2003;361:591-613.
- [96] abdel-Hameed S, El-Kheshen A. Thermal and chemical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{MgO}$ system from raw materials. *Ceramics International*. 2003;29:265-9.
- [97] Lin C, Huang L, Shen P. $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6\text{-P}_2\text{O}_5$ based bioactive glasses. Part 1: Elasticity and structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005;351:3195-203.

- [98] Kirkpatrick R, Brow R. Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: a review. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. 1995;5:9-21.
- [99] Li J. Structural characterisation of apatite-like materials. Birmingham: University of Birmingham, UK; 2009.
- [100] Ruiz J. Estudio de la estructura de algunos carbonos colombianos por espectroscopía infrarroja: Universidad Industrial de Santander; 2005.
- [101] Saranti A, Koutselas I, Karakassides M. Bioactive glasses in the system CaO–B₂O₃–P₂O₅: Preparation, structural study and in vitro evaluation. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2006;352: 390–8.
- [102] Saranti A, Koutselas I, Karakassides M. Bioactive glasses in the system CaO–B₂O₃–P₂O₅: Preparation, structural study and in vitro evaluation. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006;352:390-8.
- [103] Efimov A. Vibrational spectra, related properties, and structure of inorganic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999;253:95-118.
- [104] Aguiar H, Solla E, Serra J, González P, León B, Malz F, Jager C. Raman and NMR study of bioactive Na₂O–MgO–CaO–P₂O₅–SiO₂ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354:5004-8.
- [105] Dias A, Skakle J, Gibson I, Lopes M, Santos J. In situ thermal and structural characterization of bioactive calcium phosphate glass ceramics containing TiO₂ and MgO oxides: High temperature – XRD studies. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005;351:810-7.
- [106] Colomban P. Case Study: Glasses, Glazes and Ceramics – Recognition of Ancient Technology from the Raman Spectra. In: Chemistry RSo, editor. *Raman Spectroscopy in Archaeology And Art History* 2005. p. 530.
- [107] Skoog D, Stanley R, Holler J. *Espectroscopia Raman*. In: S.L M-HiDE, editor. *Principios de análisis instrumental* 2004.
- [108] Misra S, Ansari T, Mohn D, Valappil S, Brunner J., Stark W, Roy I, Knowles J, Sibbons P, Valsami E, Boccaccini A, Salih V. Effect of nanoparticulate bioactive glass particles on bioactivity and cytocompatibility of poly(3-hydroxybutyrate) composites. *J R Soc Interface*. 2010;7:453–65.
- [109] Zhou Z, Zou J, Zhou Z, Shen X. Bioactivity of bioresorbable composite based on bioactive glass and poly-L-lactide. *Transaction of Nonferrous Metals Society China*. 2007;17:394-9.
- [110] Oliveira J, Correia R, Fernandes M. Effect of SiO₂ on amorphous phase separation of CaO–P₂O₅–SiO₂–MgO glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000;273:59-63.
- [111] Magallanes-Perdomo M, De Aza A, Sobrados I, Sanz J, Pena P. Structure and properties of bioactive eutectic glasses based on the Ca₃(PO₄)₂–CaSiO₃–CaMg(SiO₃)₂ system. *Acta Biomaterialia*. 2012;8:10.
- [112] Moustafa Y, El-Egili K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998;240:144-53.
- [113] ElBatal H, Azooz M, Khalil E, Soltan Monem A, Hamdy Y. Characterization of some bioglass–ceramics. *Materials Chemistry and Physics*. 2003;80:599-609.
- [114] ASTM F 981 04 Standard Practice for Assessment of Compatibility of Biomaterials for Surgical Implants with Respect to Effect of Materials on Muscle and Bone
- [115] ElBatal H, Azooz M, Khalil E, Soltan Monem A, Hamdy Y. Characterization of some bioglass–ceramics. *Materials Chemistry and Physics*. 2003;80:599-609.

- [116] Peitl O, Dutra Zanotto E, Hench L. Highly bioactive P_2O_5 - Na_2O - CaO - SiO_2 glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001;292:115-26.
- [117] Valencia C. Recubrimientos cerámicos con aplicación en barreras térmicas y ambientales. Madrid: universidad Autonoma de Madrid, Instituto de cerámica y vidrio; 2008.
- [118] Li H, Khor KA, Cheang P. Thermal sprayed hydroxyapatite splats: nanostructures, pore formation mechanisms and TEM characterization. *Biomaterials*. 2004;25:3463-71.
- [119] Agathopoulos S, Tulyaganov DU, Ventura J, Kannan S, Saranti A, Karakassides MA, Ferreira J. Structural analysis and devitrification of glasses based on the CaO - MgO - SiO_2 system with B_2O_3 , Na_2O , CaF_2 and P_2O_5 additives. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006;352:322-8.
- [120] Baert K, Meulebroeck W, Cosyns P, Wouters H, Nys K, Thienpont H, Terryn H. Raman spectroscopy as a tool for the non-destructive analysis of historical glass artifacts. http://iristor.vub.ac.be/patio/META/pub/Transit%20SURFINTERNVUB/Kibaert/dec2009/artikel%20SIA_definitief.doc
- [121] McMillan P. A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO - MgO - SiO_2 . *American Mineralogist*. 1984;69:15.
- [122] Kalampounias A. IR and Raman spectroscopic studies of sol-gel derived alkaline-earth silicate glasses. *Bull Mater Sci*. 2011;34:299-303.
- [123] Gupta R. Study of physical structural and thermal properties of calcium borosilicate glass sealants: Thapar University.
- [124] Branda F, Fresa R, Costantini A, Buri A. Bioactivity of $1.25CaO \cdot SiO_2$ glass: an FTIR and X-ray study on powdered samples. *Biomaterials*. 1996;17:2247-51.
- [125] Ma J, Chen CZ, Wang DG, Jiao Y, Shi JZ. Effect of magnesia on the degradability and bioactivity of sol-gel derived SiO_2 - CaO - MgO - P_2O_5 system glasses. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010;81:87-95.
- [126] Daguano Juliana K, Suzuki P, Strecker K, Fernandes M, Santos C. Evaluation of the micro-hardness and fracture toughness of amorphous and partially crystallized $3CaO \cdot P_2O_5$ - SiO_2 - MgO bioglasses. *Materials Science and Engineering: A*. 2012;533:26-32.
- [127] Fernández J, Gaona M, Guilemany J. Effect of Heat Treatments on HVOF Hydroxyapatite Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2007;16:220-8.
- [128] Bolelli G, Lusvardi L, Manfredini T, Parsini E, Siligardi C. BAS, CMAS and CZAS glass coatings deposited by plasma spraying. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007;27:4575-88.
- [129] Lima R, Kucuk A, Berndt C. Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2001;135:166-72.
- [130] Kulkarni A, Goland A, Herman H, Allen A, Ilavsky J, Long G, De Carlo F. Advanced Microstructural Characterization of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings Over Extended Length Scales. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2005;14:12.
- [131] Klyastkina E. Desarrollo y caracterización de recubrimientos cerámicos nanoestructurados obtenidos mediante proyección por plasma atmosférico: Universitat Politècnica de Valencia; 2012.
- [132] Fukunuma H, Huang R, Tanaka Y, Uesugi Y. Mathematical Modeling and Numerical Simulation of Splat Cooling in Plasma Spray Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2009;18:965-74.

- [133] Chandra S, Fauchais P. Formation of Solid Splats During Thermal Spray Deposition. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2009;18:148-80.
- [134] Pasandideh-Fard M, Pershin V, Chandra S, Mostaghimi J. Splat shapes in a thermal spray coating process: Simulations and experiments. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2002;11:206-17.
- [135] Fauchais P, Vardelle A, Vardelle M, Fukumoto M. Knowledge concerning splat formation: An invited review. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2004;13:337-60.
- [136] Petot C, Ducos M, Petot-Ervas G. Thermal spray spinel coatings on steel substrates: Influence of the substrate composition and temperature. *Journal of the European Ceramic Society*. 1995;15:637-42.
- [137] Fukumoto M, Huang Y. Flattening mechanism in thermal sprayed nickel particle impinging on flat substrate surface. *Journal of Thermal Spray Technology*. 1999;8:427-32.
- [138] Sobolev V, Guilemany J. Flattening of droplets and formation of splats in thermal spraying: A review of recent work—Part 1. *Journal of Thermal Spray Technology*. 1999;8:87-101.
- [139] Sampath S, Jiang X, Matejicka J, Leger A, Vardelle A. Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia. *Materials Science and Engineering A* 1999;272:181–8.
- [140] Basu S, Ye G, Khare R, McCandless B, Gevelber M, Wroblewski D. Dependence of splat remelt and stress evolution on surface roughness length scales in plasma sprayed thermal barrier coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2009;27:479-84.
- [141] Basu S, Ye G, Gevelber M, Wroblewski D. Microcrack formation in plasma sprayed thermal barrier coatings. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2005;23:335-43.
- [142] Trompeter W, Hyland M, McGrouther D, Munroe P, Markwitz A. Effect of substrate hardness on splat morphology in high-velocity thermal spray coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2006;15:663-9.
- [143] Chaithanya S. Processing & characterization of nickel – aluminide coating on metal substrates: National Institute of Technology, Rourkela; 2007.
- [144] Lynn A, DuQuesnay D. Hydroxyapatite-coated Ti–6Al–4V: Part 1: the effect of coating thickness on mechanical fatigue behaviour. *Biomaterials*. 2002;23:1937-46.
- [145] Clupper D, Hench L, Mecholsky J. Strength and toughness of tape cast bioactive glass 45S5 following heat treatment. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004;24:2929-34.
- [146] Magallanes-Perdomo M, De Aza A, Sobrados I, Sanz J, Pena P. Structure and properties of bioactive eutectic glasses based on the $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaSiO_3 – $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ system. *Acta Biomaterialia*. 2012;8:820-9.
- [147] Liu G. Modélisation de l'essai d'indentation interfaciale en vue de caractériser l'adhérence de revêtements projetés thermiquement: Université des sciences et Technologies de Lille 2005.
- [148] Rojas R. Determinación de la tenacidad de la fractura en capas borurizadas empleando redes neuronales: Instituto Politécnico Nacional, Mexico; 2007.
- [149] Angarita R. Estudio del comportamiento a desgaste erosivo de recubrimientos WC-Co micro y nanoestructurados: Universidad Politécnica de Valencia; 2009.

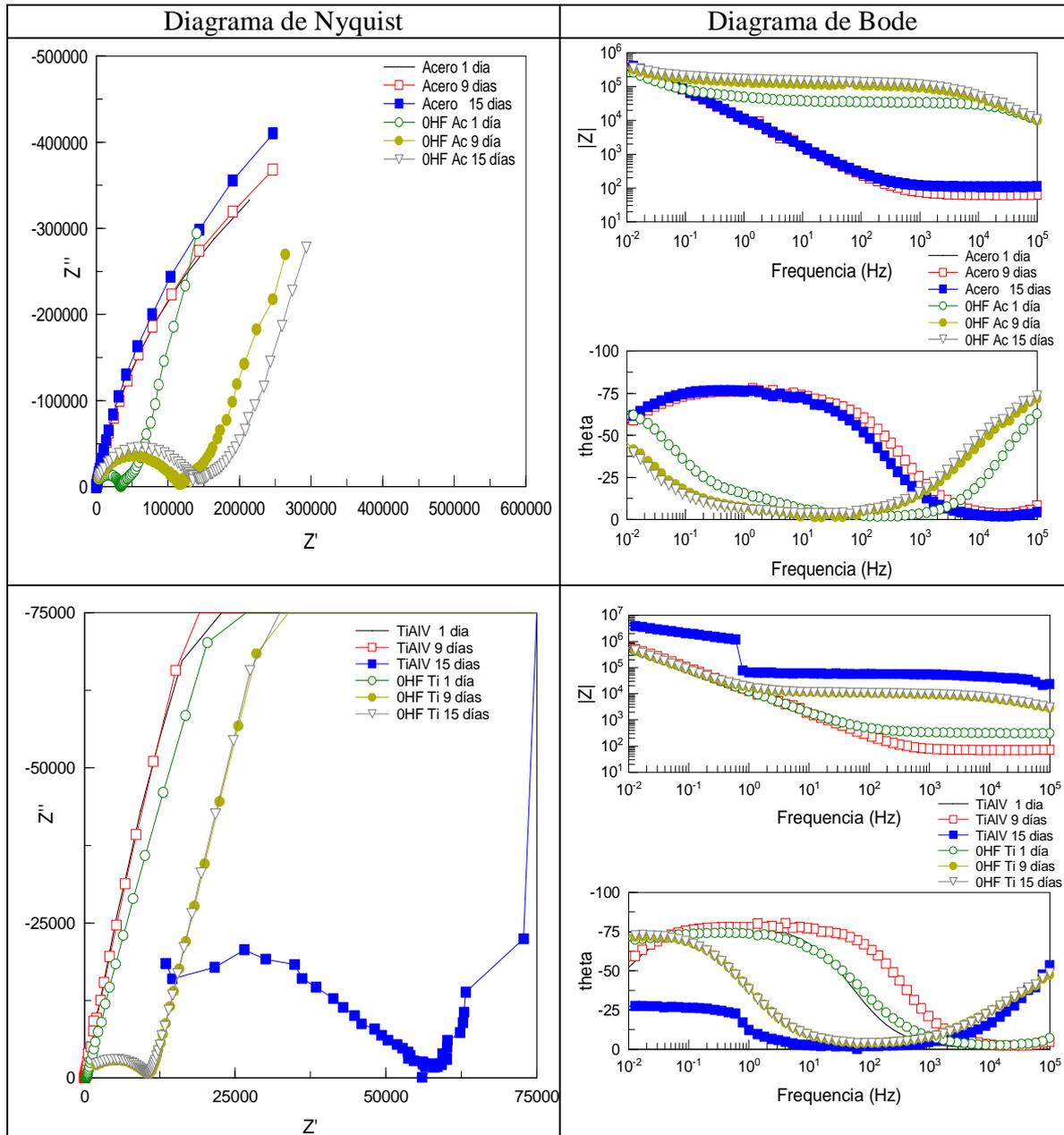
- [150] Park J, Ozturk A. Tribological properties of MgO–CaO–SiO₂–P₂O₅–F-based glass-ceramic for dental applications. *Materials Letters*. 2007;61:1916-21.
- [151] Park J, Ozturk A. Effect of TiO₂ addition on the crystallization and tribological properties of MgO–CaO–SiO₂–P₂O₅–F glasses. *Thermochimica Acta*. 2008;470:60-6.
- [152] Park J, You S-H, Shin D-W, Ozturk A. Tribological behavior of alumina-added apatite–wollastonite glass–ceramics in simulated body fluid. *Materials Chemistry and Physics*. 2010;124:113-9.
- [153] Hadad M. Adhesion and Residual Stress evaluation of thermally sprayed coatings: Université de Lille; 2010.
- [154] Withers P, Bhadeshia H. . Overview Residual stress. Part 1- measurement techniques. *Materials Science and Technology*. 2001;17:10.
- [155] Kim J, Yu J. . Comparative study of residual stresses measurement methods on cvd diamond films. *Scripta Materialia*. 1998; 39:7.
- [156] Kuroda S, Clyne T. The quenching stress in thermally sprayed coatings. *Thin Solid Films*. 1991;200:49-66.
- [157] Stokes J, Looney L. Predicting Quenching and Cooling Stresses within HVOF Deposits. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2008;17:908-14.
- [158] Clyne T, Gill S. Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work. *Journal of Thermal Spray Technology*. 1996;5:401-18.
- [159] Sarikaya O, Celik E, Okumus S, Aslanlar S, Anik S. Effect on residual stresses in plasma sprayed Al–Si/B₄C composite coatings subjected to thermal shock. *Surface and Coatings Technology*. 2005;200:2497-503.
- [160] Zhang X, Wu Y, Xu B, Wang H. Residual stresses in coating-based systems, part I: Mechanisms and analytical modeling. *Frontiers of Mechanical Engineering in China*. 2007;2:1-12.
- [161] Stokes J, Looney L. Residual stress in HVOF thermally sprayed thick deposits. *Surface and Coatings Technology*. 2004;177–178:18-23.
- [162] Wang Y, Li CJ, Ohmori A. Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings. *Thin Solid Films*. 2005;485:141-7.
- [163] Morán I, Ramirez D. Caracterización del proceso de Rociado térmico de acero inoxidable sobre aceros de bajo contenido de Carbono: Universidad Nacional Autónoma de México 2010.
- [164] Yang S, Man H, Xing W, Zheng X. Adhesion strength of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on laser gas-nitrided pure titanium. *Surface and Coatings Technology*. 2009;203:3116-22.
- [165] Azizpour M, Norouzi S, Majd H, Sajedipour D, Sadr R, Derakhshan M, Shoabi S, Mohammadi R. Development Trend in Investigation of Residual Stresses in WC-Co Coating by HVOF Thermal Spraying. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 2011;78:4.
- [166] Gu Y, Khor K, Cheang P. In vitro studies of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings in simulated body fluid (SBF). *Biomaterials*. 2003;24:1603-11.
- [167] Cattini A, Bellucci D, Sola A, Pawłowski L, Cannillo V. Suspension plasma spraying of optimized functionally graded coatings of bioactive glass/hydroxyapatite. *Surface and Coatings Technology*. 2013; 236:118-26.

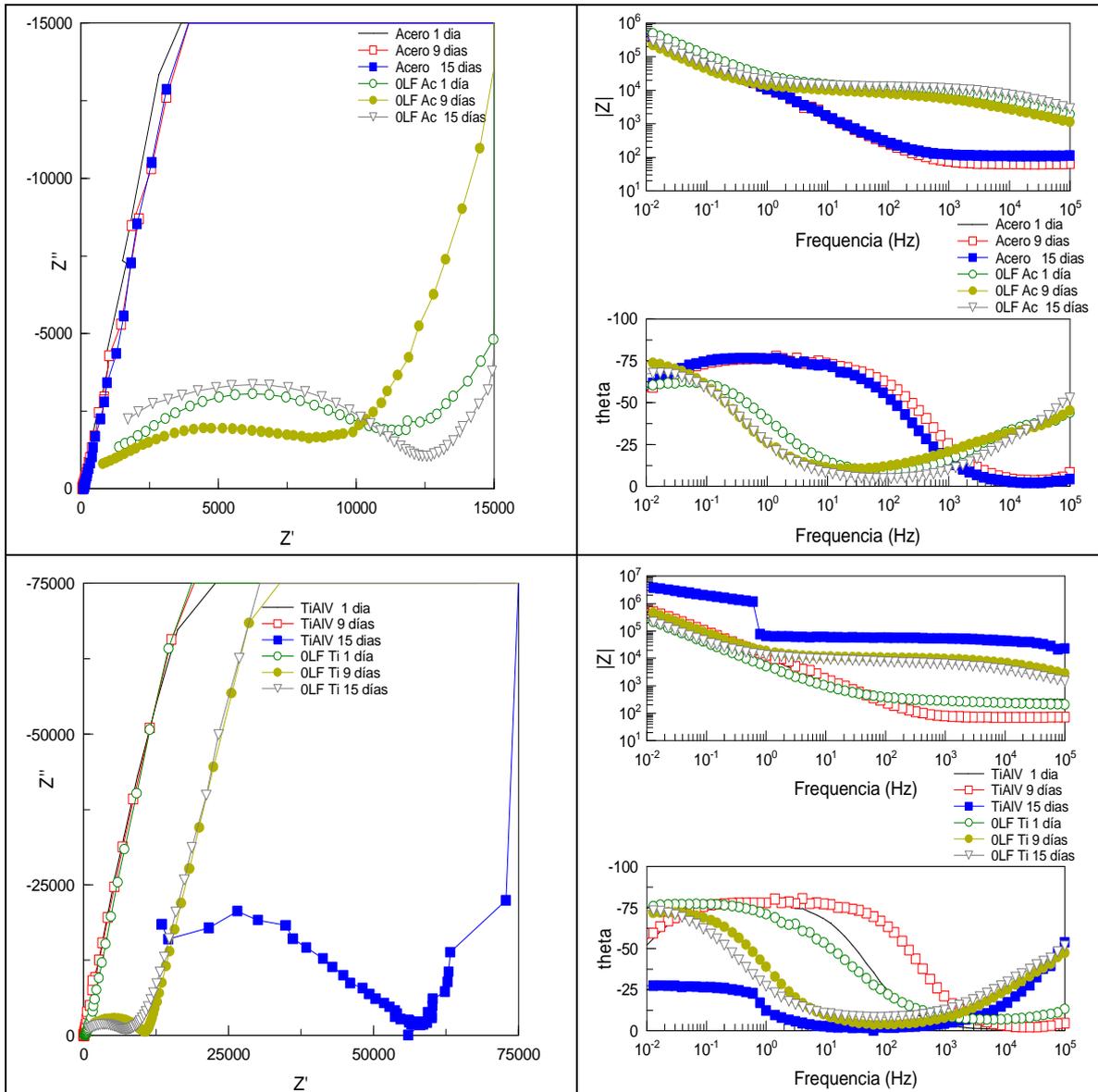
- [168] Ferraz M, Monteiro F, Santos J. CaO-P2O5 glass hydroxyapatite double-layer plasma-sprayed coating: In vitro bioactivity evaluation. *J Biomed Mater Res.* 1999; 45:376-83.
- [169] Bolelli G, Cannillo V, Gadow R, Killinger A, Lusvardi L, Sola A. Microstructure and in-vitro behaviour of a novel High Velocity Suspension Flame Sprayed (HVSFS) bioactive glass coating. *Surface and Coatings Technology.* 2010;205:1145-9.
- [170] El-Gohary M, Tohamy K, El-Okr M, Ali A, Soliman I. Influence of composition on the in-vitro bioactivity of bioglass prepared by a quick alkali-mediated sol-gel method. *Nature and Science* 2013;11:26-33.
- [171] Gutiérrez J. Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo: universidad politécnica de valencia; 2007.
- [172] Calle J, Vargas F, Calderon J. Influencia de la porosidad en la resistencia a la corrosión de recubrimientos depositados mediante proyección termica. *Scientia et Technica* 2007;205-8.
- [173] Souto R, Laz M, Reis R. Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Biomaterials.* 2003;24:4213-21.
- [174] Pourhashem S, Afshar A. Double layer Bioglass- Silica Coatings on 316L Stainless Steel by Sol- Gel Method. *Ceramics International.*
- [175] Aperador W, Bautista J, Pardo O. Comportamiento electroquímico de las películas delgadas de CrN/Cr obtenidas variando el potencial bias. *Revista Mexicana de Ingeniería Química.* 2012;11:145-54.
- [176] Navas M. Recubrimientos de NiCrBSi resistentes a la corrosión y al desgaste: Universidad de Granada; 2007.
- [177] Kannan S, Balamurugan A, Rajeswari S. H₂SO₄ as a passivating medium on the localised corrosion resistance of surgical 316L SS metallic implant and its effect on hydroxyapatite coatings. *Electrochimica Acta.* 2004;49:2395-403.
- [178] Floroian L, Sima F, Florescu M, Badea M, Popescu AC, Serban N. Double layered nanostructured composite coatings with bioactive silicate glass and polymethylmetacrylate for biomimetic implant applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2010;648:111-8.
- [179] ElBatal F, ElKhesheh A. Preparation and characterization of some substituted bioglasses and their ceramic derivatives from the system SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅ and effect of gamma irradiation. *Materials Chemistry and Physics.* 2008;110:352-62.
- [180] Mona A, Ouis AMA, Hatem A, ElBatal. Corrosion mechanism and bioactivity of borate glasses analogue to Hench's bioglass. *Processing and Application of Ceramics* 2012;6:141-49.
- [181] ElBatal F, Azooz M, Hamdy Y. Preparation and characterization of some multicomponent silicate glasses and their glass-ceramics derivatives for dental applications. *Ceramics International.* 2009;35:1211-8.
- [182] Saiz E, Goldman M, Gomez-Vega JM, Tomsia A, Marshall G, Marshall SJ. In vitro behavior of silicate glass coatings on Ti6Al4V. *Biomaterials.* 2002;23:3749-56.
- [183] Popescu S. Films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd : microstructure et biocompatibilité: l'Institut National Polytechnique de Toulouse; 2008.

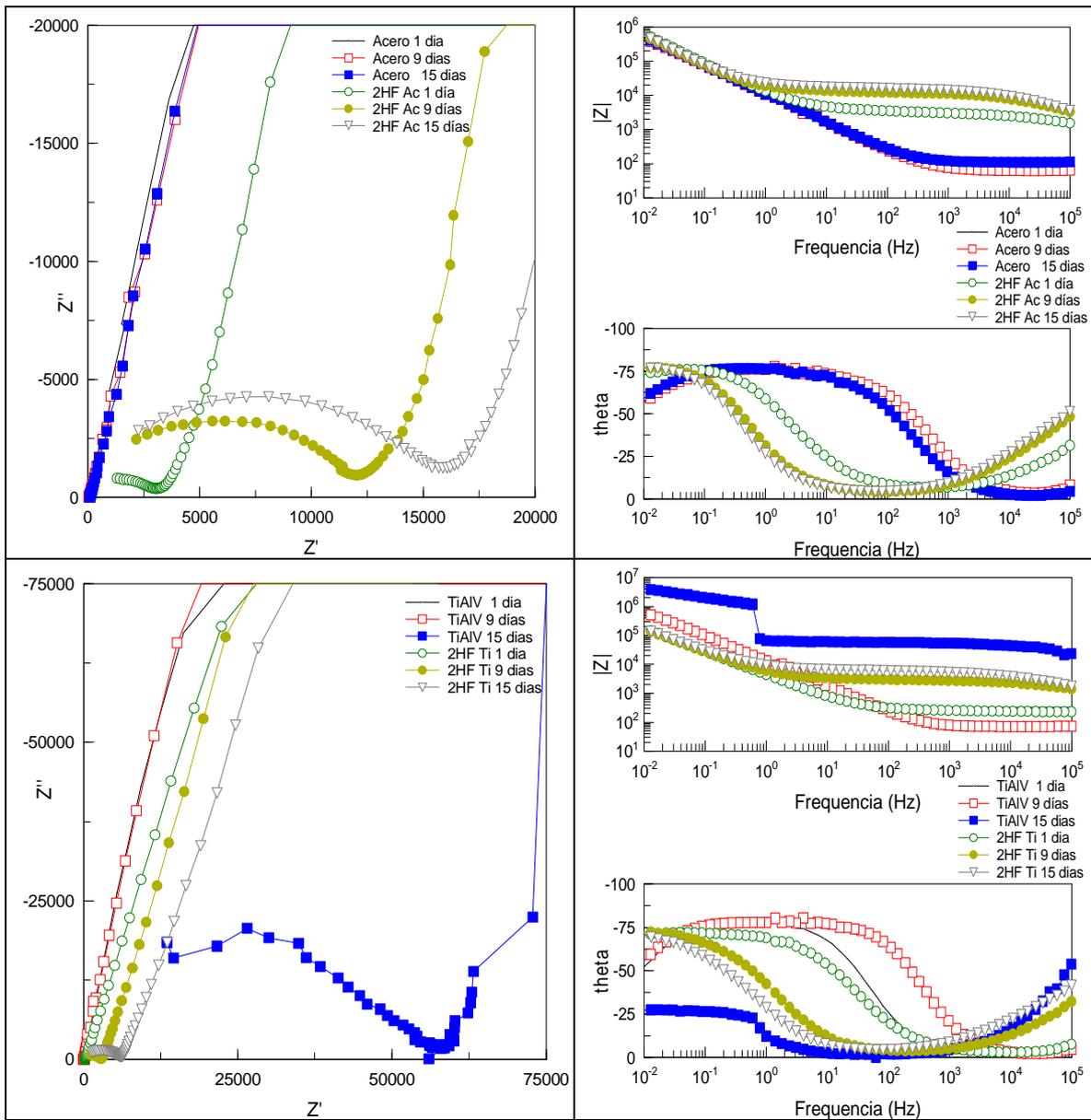
- [184] Gil L, Subero R, Staia M. Comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de carbono tipo diamante sistemas duplex para aplicaciones biomédicas. IX Jornadas de Investigación 2011 – UNEXPO Puerto Ordaz 2001. p. 11.
- [185] Pavón J. Fractura y fatiga por contacto de recubrimientos de vidrio sobre Ti6Al4V para aplicaciones biomédicas: Universidad Politécnica de Cataluña; 2006.
- [186] Bádenas A. Tratamientos de superficie sobre titanio comercialmente puro para la mejora de la osteointegración de los implantes dentales: Universitat Politècnica de Catalunya.; 2004.
- [187] Echeverry M, Mesa N, Monsalve M, López E, Ageorges H, Robledo S, Vargas F, . Pavón J. Processing, characterization and biological testing of bioactive coatings on 316 stainless steel and Ti6Al4V elaborated by plasma spray. 2012.
- [188] Anselme K. Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials*. 2000;21:667-81.
- [189] Osathanon T, Bepinyowong K, Arksornnukit M, Takahashi H, Pavasant P. Human osteoblast-like cell spreading and proliferation on Ti-6Al-7Nb surfaces of varying roughness. *J Oral Sci* 2011;1:23-30.
- [190] Autefage H. Rôle Osteoinducteur d'un revêtement d'apatite carbonatée nanocristalline sur des céramiques de Phosphate de calcium Biphase. Toulouse: l'Université Toulouse III - Paul Sabatier; 2009.
- [191] Ohgushi H, Dohi Y, Yoshikawa T, Tamai S, Tabata S, Okunaga K, Shibuya T. Osteogenic differentiation of cultured marrow stromal stem cells on the surface of bioactive glass ceramics. *J Biomed Mater Res* 1996;32:341-8.
- [192] Dumelie N. Contribution à la microanalyse X des revêtements superficiels. Application aux biomatériaux: Université de Reims Champagne Ardenne; 2006.

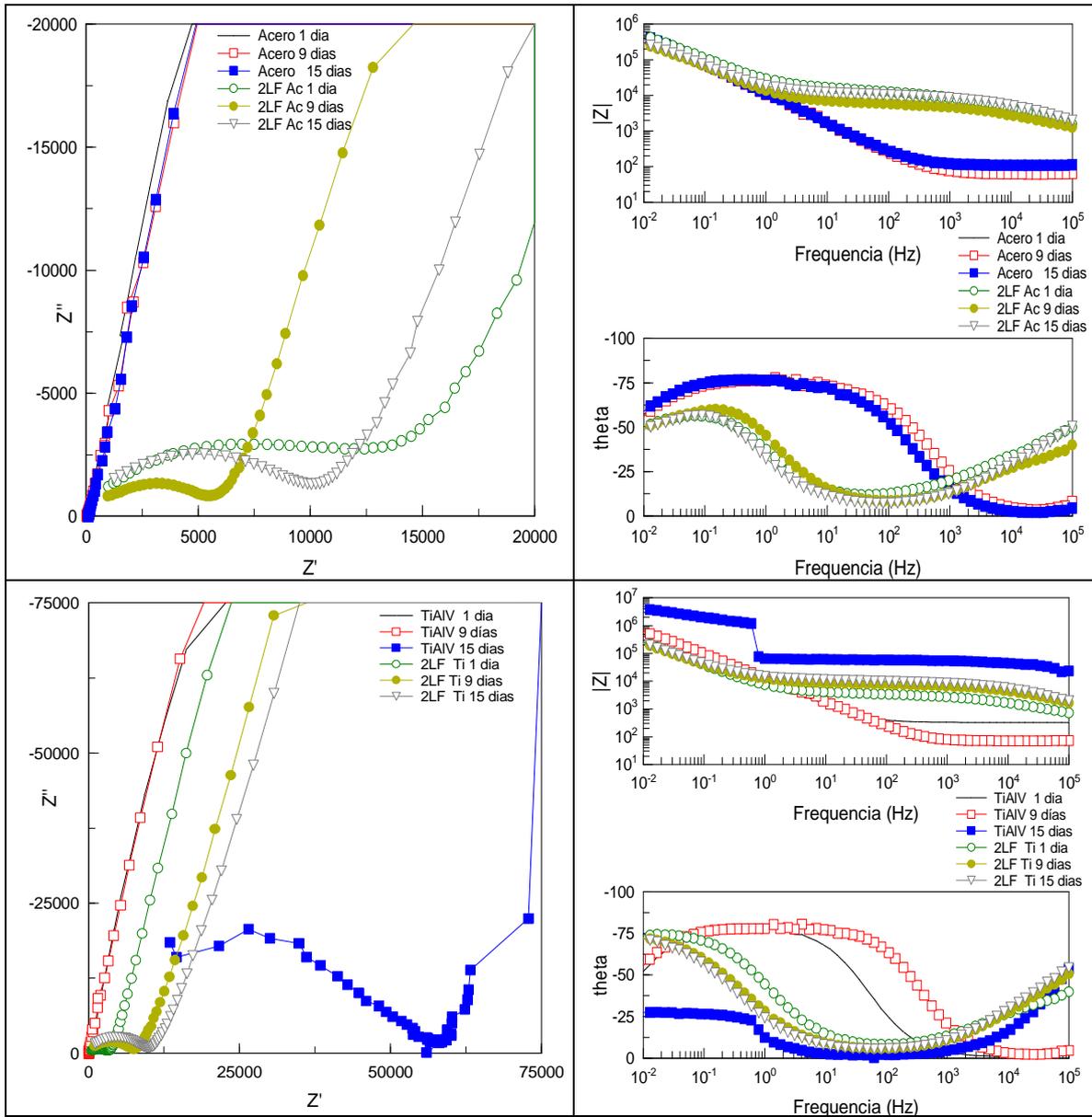
ANEXO 1. DIAGRAMAS DE NYQUIST DE LOS RECUBRIMIENTOS

A continuación se presentan los diagramas de Nyquist de todos los recubrimientos de vidrio bioactivo proyectados por proyección térmica por plasma y por llama respectivamente y los sustratos desnudos después de 1, 9 y 15 días de inmersión en SBF a 37°C.









a) Diagramas de Nyquist y de Bode de los recubrimientos de Vidrio Bioactivo fabricados por proyección térmica por Llama.