

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN Y BIOACTIVIDAD DE
RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE TITANIO y DIÓXIDO DE
TITANIO SOBRE ACERO INOXIDABLE 316L PARA
APLICACIONES COMO BIOMATERIALES**

Presentado ante la Ilustre

Universidad Central de Venezuela

Por la Bra. Trocel Y. Carla A.

Para optar al Título

De Ingeniero Químico

Caracas, 2011

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN Y BIOACTIVIDAD DE RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE TITANIO y DIÓXIDO DE TITANIO SOBRE ACERO INOXIDABLE 316L PARA APLICACIONES COMO BIOMATERIALES

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Leonardo Oropeza

TUTORA INDUSTRIAL: Dra. Gema González

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por la Bra. Trocel Y. Carla A.

Para optar al Título
De Ingeniero Químico

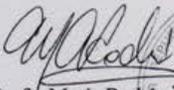
Caracas, 2011

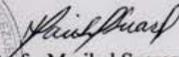
Caracas, Mayo de 2011

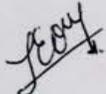
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachillera Carla Trocel, titulado:

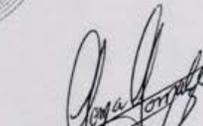
“Estudio de la Formación y Bioactividad de Recubrimientos de Nitruro de Titanio y Dióxido de Titanio sobre Acero Inoxidable 316L para Aplicaciones como Biomateriales”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por la autora, lo declaran APROBADO.


Prof. María Rodríguez
Jurado


Prof. Maribel Suárez
Jurado


Prof. Leonardo Oropeza
Tutor Académico


Dra. Ceiba González
Tutora Industrial



Dedicado a

Dios y a todos aquellos que tienen...

Un espíritu emprendedor

Una sabia paciencia

Un corazón valiente

Un alma honesta

Una vida guiada por el Amor

“...*Cualquier esfuerzo leal* de penetración cognoscitiva en la realidad que nos circunda puede ser instrumento para incrementar el conocimiento que de ella tenemos. Incluso quienes se han equivocado, asegura Aristóteles, contribuyen a hacer fecundo el conocimiento, al menos en la medida en que hemos de ahondar en nuestro saber en torno al universo *para desentrañar y superar* sus yerros...”

Tomás Melendo. Introducción a la Filosofía.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela, por ser mi segunda casa, un lugar de maravillosos instantes de vida que permiten hacer un sueño realidad.

Al personal de la Facultad de Ingeniería y de la escuela de Ingeniería Química. En especial a Iraida Rojas, Prof. Luis García, Prof. Trino Romero, Profa. María Rodríguez y a la Profa. Maribel Suárez.

Al personal del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas y del Laboratorio de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología. En especial a Antonio Monsalve, Lisbeth Lozada, Maria Elena González, Damarys Soto, Rafael Villalba y Amaya Sagarzazu.

Al Prof. Leonardo Oropeza y a la Dra. Gema González, por su apoyo y guía.

Al Prof. Carlos Rojas de la Facultad de Ciencias de la UCV, por su colaboración en el análisis mediante Espectroscopia de Electrones Auger.

A mi madre Leida Yabrudy, a mi padre Carlos Trocel y a mi hermana Andrea Trocel por acompañarme en cada momento.

A mis compañeros y amigos, Daniel Figueira, Yaquelin Sarmiento, Damastes Sinic, Ana Hernández, Carlos Contreras, José Zambrano, Miguel Espino, Jorge Medina.

Gracias totales a todas las personas que me acompañaron a escalar una de las montañas del conocimiento...

Trocel Y., Carla A.

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN Y BIOACTIVIDAD DE
RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE TITANIO Y DIÓXIDO DE
TITANIO SOBRE ACERO INOXIDABLE 316L PARA
APLICACIONES COMO BIOMATERIALES**

**Tutor Académico: Prof. Leonardo Oropeza. Tutora Industrial: Dra. Gema
González. Tesis. Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería
Química. Año 2011, n° pag. 187.**

Palabras Claves: nitruro de titanio, dióxido de titanio, acero inoxidable 316L,
pulverización catódica, sputtering, biocompatibilidad.

Resumen. En la actualidad uno de los materiales usados en prótesis es el acero inoxidable 316L, por su alta resistencia mecánica y su bajo costo comparado con el titanio, sin embargo, los implantes de acero son propensos a focos de corrosión y pérdida de los iones metálicos hacia los tejidos circundantes al implante. Una alternativa interesante es recubrir el acero inoxidable 316L con dióxido de titanio (TiO_2) y con nitruro de titanio (TiN). En este trabajo de investigación se estudia la formación de recubrimientos de nitruro de titanio y dióxido de titanio formados sobre acero inoxidable 316L mediante la técnica de pulverización catódica, también se estudia el efecto de estos recubrimientos en la formación de un fosfato de calcio a partir de fluido corporal simulado.

Los discos de acero inoxidable 316L fueron cubiertos con capas delgadas de nitruro de titanio, dióxido de titanio y multicapas nitruro de titanio (1ª capa) - dióxido de titanio (2ª capa), mediante la técnica de pulverización catódica ("Sputtering"). Luego se sumergieron por separado, muestras de acero inoxidable 316L sin recubrir y con recubrimiento, en soluciones de fluido corporal simulado estándar y con exceso de 50% de calcio, a una temperatura de 37°C, por un tiempo de 6 semanas. Posteriormente las muestras fueron caracterizadas mediante, microscopía óptica, microscopía electrónica de transmisión, microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido con análisis elemental por dispersión en la energía de rayos X. Se observó la formación de fosfatos de calcio en todas las muestras, obteniéndose una mayor formación de fosfatos de calcio en las muestras con recubrimientos de doble capa (TiN/ TiO_2) y en aquellas que fueron sumergidas en fluido corporal simulado con exceso de calcio. Debido a los resultados obtenidos sería recomendable fabricar implantes de acero inoxidable 316L cubiertos con una multicapa de TiN- TiO_2 y fosfatos de calcio.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I. FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN.....	2
Planteamiento del problema.....	2
Antecedentes.....	3
Objetivos.....	6
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	8
Los materiales de implante: Reseña histórica.....	8
Los biomateriales.....	9
Clasificación de los biomateriales.....	10
Metales como biomateriales.....	12
Acero Inoxidable.....	13
Acero Inoxidable 316L.....	14
Titanio.....	14
Materiales Cerámicos.....	15
Dióxido de Titanio.....	16
Nitruro de Titanio.....	17
Hidroxiapatita (HA).....	17
Técnicas de formación de películas delgadas.....	20

Pulverización Catódica (“Sputtering”).....	20
Mecanismo de crecimiento de capas delgadas.....	23
Recubrimientos con Hidroxiapatita.....	31
Técnicas de recubrimiento con Hidroxiapatita.....	32
Método Biomimético.....	34
Fluido Corporal Simulado.....	34
Técnicas de Caracterización de los Recubrimientos.....	36
Microscopía Óptica (MO).....	36
Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	36
Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	37
Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).....	38
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO.....	39
Corte de discos de acero inoxidable 316L.....	40
Lijado de discos de acero inoxidable 316L.....	40
Pulido de discos de acero inoxidable 316L.....	41
Establecimiento de condiciones de operación para la pulverización catódica.....	41
Recubrimiento de los discos de acero inoxidable 316L con dióxido de titanio.....	46
Recubrimiento de los discos de acero inoxidable 316L con nitruro de titanio.....	47
Recubrimiento con dióxido de titanio sobre discos con recubrimiento de TiN.....	47
Preparación de Fluido Corporal Simulado estándar y con exceso de calcio.....	47

Inmersión de las muestras en fluido corporal simulado estándar (FCS) y con exceso de calcio (FCS-EC).....	49
Caracterización microscópica de las muestras con recubrimiento.....	51
Caracterización mediante Microscopía Óptica (MO).....	51
Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis elemental por Dispersión en la Energía de Rayos X (EDX).....	52
Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	53
Caracterización mediante Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).....	54
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	56
Establecimiento de las condiciones óptimas de operación para la pulverización catódica de TiO ₂ y de TiN.....	56
Establecimiento de la distancia sustrato-cátodo y de la presión de operación para la pulverización catódica de TiO ₂	56
Caracterización por MFA de recubrimientos de TiO ₂	57
Caracterización por MET de recubrimientos de TiO ₂	65
Caracterización de la superficie del acero inoxidable 316L.....	69
Establecimiento del tiempo de operación para la pulverización catódica de TiO ₂ y de TiN sobre el sustrato de acero inoxidable 316L.....	71
Caracterización por MO de recubrimientos de TiO ₂ y de TiN, depositados a diferentes tiempos de pulverización catódica.....	71
Caracterización por MFA y MEB con Análisis elemental por dispersión en la energía de Rayos X (EDX) de recubrimientos de TiO ₂ y de TiN, depositados a diferentes tiempos de pulverización catódica.....	74

MFA y MEB de Recubrimientos de TiO ₂	74
MFA y MEB de Recubrimientos de TiN.....	84
Espectroscopia de Electrones Auger (AES, <i>Auger Electron Spectroscopy</i>).....	97
Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión de recubrimientos de TiO ₂ y de TiN obtenidos bajo las condiciones óptimas de pulverización catódica.....	102
Estudio de la bioactividad de recubrimientos de TiO ₂ , TiN y TiN-TiO ₂	103
MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L luego de 6 semanas de inmersión en FCS.....	103
MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L luego de 6 semanas de inmersión en FCS-EC.....	107
MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO ₂ luego de 6 semanas de inmersión en FCS.....	111
MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO ₂ luego de 6 semanas de inmersión en FCS-EC.....	114
MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN luego de 6 semanas de inmersión en FCS.....	118
MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN luego de 6 semanas de inmersión en FCS-EC.....	121
MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN-TiO ₂ luego de 6 semanas de inmersión en FCS.....	125
MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN-TiO ₂ luego de 6 semanas de inmersión en FCS-EC.....	128

CAPÍTULO V. Conclusiones y Recomendaciones.....	135
Conclusiones.....	135
Recomendaciones.....	136
BIBLIOGRAFÍA.....	139
APÉNDICES.....	145
ANEXOS.....	182
GLOSARIO.....	186

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Hidroxiapatita.....	18
Figura 2. Esquema general de un equipo de pulverización catódica.....	21
Figura 3. Proceso de transferencia de momento durante el bombardeo iónico.....	22
Figura 4. Esquema de formación de películas delgadas.....	24
Figura 5. Modelos de formación de películas delgadas.....	29
Figura 6. Esquema del comportamiento de núcleos en la etapa de maduración y coalescencia.....	30
Figura 7. Diagrama esquemático del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica.....	38
Figura 8. Esquema de la metodología experimental.....	39
Figura 9. Cortadora de precisión BUEHLER, ltd., ISOMET 1000.....	40
Figura 10. Banco de lijado manual BUEHLER ltd., modelo Handinet Grinder.....	40
Figura 11. Banco rotatorio de pulido BUEBLER ltd.....	41
Figura 12. a) Equipo de pulverización catódica BALZERS UNION FL-9496, b) Sistema de pulverización catódica.....	42
Figura 13. a) Imanes y cátodo de titanio, b) vista interna de la cámara de pulverización catódica.....	42
Figura 14. Plasma observado durante la operación del equipo de pulverización catódica BALZERS UNION FL-9496.....	42
Figura 15. Equipo utilizado para la inmersión de las muestras en FCS.....	50
Figura 16. Microscopio Óptico Carl Zeiss modelo Axiovert 25.....	52
Figura 17. a) Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI, modelo S-2400, b) Evaporador Térmico marca Balzers modelo BAE 301.....	52
Figura 18. a) Microscopio de fuerza atómica AGILENT TECHNOLOGY Modelo 5500, b) Plataforma donde se coloca la muestra a analizar en el MFA.....	54
Figura 19. Muestra de acero con recubrimiento, acondicionada para medir espesor en MFA.....	55

Figura 20. Imagen topográfica y de deflexión (MFA), del recubrimiento de TiO ₂ sobre mica, obtenido a una distancia sustrato- cátodo de 2 cm y diferentes presiones de operación	57
Figura 21. Perfil de altura de núcleos de crecimiento del recubrimiento de TiO ₂ realizado a una distancia sustrato- cátodo de 2 cm y a diferentes presiones de operación.....	59
Figura 22. Imagen topográfica y de deflexión (MFA), del recubrimiento de TiO ₂ sobre mica, obtenido a una distancia sustrato- cátodo de 3 cm y diferentes presiones de operación.....	60
Figura 23. Perfil de altura de núcleos de crecimiento del recubrimiento de TiO ₂ realizado a una distancia sustrato- cátodo de 3 cm y a diferentes presiones de operación.....	61
Figura 24. Imagen topográfica y de deflexión (MFA), del recubrimiento de TiO ₂ sobre mica, obtenido a una distancia sustrato- cátodo de 4 cm y diferentes presiones de operación.....	62
Figura 25. Perfil de altura de núcleos de crecimiento del recubrimiento de TiO ₂ realizado a una distancia sustrato- cátodo de 4cm y diferentes presiones de operación.....	63
Figura 26. Imagen 3D de la superficie del recubrimiento de TiO ₂ obtenido a una distancia sustrato-cátodo de 2cm y presión de operación de 0,14mbar.....	64
Figura 27. Imagen de campo claro y patrón de difracción, de películas de TiO ₂ obtenidas a una distancia sustrato cátodo de 2 cm y diferentes condiciones de presión de operación.....	65
Figura 28. Imagen de campo claro y patrón de difracción, de películas de TiO ₂ obtenidas a una distancia sustrato cátodo de 3 cm y diferentes condiciones de presión de operación.....	67
Figura 29. Micrografía obtenida por MO de la superficie del Acero Inoxidable 316L.....	69
Figura 30. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión, del acero inoxidable 316L (SS316L) pulido.....	70
Figura 31. a) Perfil de altura, b) Perfil de rugosidad del acero inoxidable 316L (SS316L) pulido.....	71
Figura 32. Micrografía obtenida por MO de la superficie de recubrimientos de TiO ₂ obtenidos diferentes tiempos de pulverización catódica.....	72

Figura 33. Fotografía de muestras de Acero Inoxidable 316L con diferentes espesores de película de TiO ₂	72
Figura 34. Micrografía obtenida por MO de la superficie de recubrimientos de TiN obtenidos a diferentes tiempos de pulverización catódica.....	73
Figura 35. Fotografía de muestras de Acero Inoxidable 316L con diferentes espesores de película de TiN.....	73
Figura 36. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiO ₂ sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 30min.....	74
Figura 37. Espesor del recubrimiento de TiO ₂ , para un tiempo de pulverización catódica de 30min.....	75
Figura 38. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiO ₂ sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 30min, espesor: 100nm, voltaje: 20kV, b) Análisis elemental (EDX).....	75
Figura 39. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiO ₂ sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 60min.....	76
Figura 40. Espesor del recubrimiento de TiO ₂ , para un tiempo de pulverización catódica de 60min.....	76
Figura 41. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiO ₂ sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 60min, espesor: 150nm, voltaje: 20kV, b) Análisis elemental (EDX).....	77
Figura 42. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiO ₂ sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 90min.....	78
Figura 43. Espesor del recubrimiento de TiO ₂ , para un tiempo de pulverización catódica de 90min.....	78
Figura 44. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiO ₂ sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 90min, espesor: 350nm, voltaje: 20kV, b) Análisis elemental (EDX).....	79
Figura 45. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiO ₂ sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 120min.....	80

Figura 46. Espesor del recubrimiento de TiO ₂ , para un tiempo de pulverización catódica de 120min.....	80
Figura 47. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiO ₂ sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 120min, espesor: 400nm, voltaje: 20kV, b) Análisis elemental (EDX).....	81
Figura 48. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 15min.....	84
Figura 49. Espesor del recubrimiento de TiN para un tiempo de pulverización catódica de 15min.....	84
Figura 50. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 15min, espesor: 25nm, voltaje: 20kV, b) Análisis elemental EDX.....	85
Figura 51. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 30min.....	86
Figura 52. Perfil de espesores de TiN para un tiempo de pulverización catódica de 30min.....	86
Figura 53. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 30min, espesor: 40nm, voltaje: 20kV, b) Análisis elemental EDX.....	87
Figura 54. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 45min.....	88
Figura 55. Perfil de espesores de TiN para un tiempo de pulverización catódica de 45min.....	88
Figura 56. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 45min, espesor: 100nm, voltaje: 20kV, b) Análisis elemental EDX.....	89
Figura 57. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 60min.....	90
Figura 58. Perfil de espesores de TiN para un tiempo de pulverización catódica de 60min.....	90

Figura 59. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 60min, espesor: 140nm, voltaje: 20kV, b) Análisis elemental EDX.....	91
Figura 60. Simulaciones de la interacción entre el haz de electrones (MEB) y la muestra con diferentes espesores de TiO ₂	95
Figura 61. Imagen de huella de decapado de la muestra SS316L/TiN-TiO ₂ obtenida mediante. a) AES, b) MO.....	97
Figura 62. Espectro Auger de: a) Ti metálico y TiN _{1,2} , b) Ti metálico, TiO ₂ y TiSi ₂ , c) TiN _x	101
Figura 63. Imagen de campo claro y patrón de difracción. a) recubrimiento de TiO ₂ , b) recubrimiento de TiN.....	102
Figura 64. Micrografía obtenida por MO de la superficie de acero inoxidable 316L luego de la inmersión en FCS estándar, por un período de 6 semanas.....	103
Figura 65. a) Imagen MEB de la superficie de acero inoxidable 316L luego de la inmersión en FCS por 6 semanas, 20kV, b) Análisis EDX del punto 1, c) Análisis EDX del punto 2, d) Análisis EDX de la zona 3.....	104
Figura 66. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L, luego de la inmersión en FCS estándar por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.....	105
Figura 67. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con acabado especular, luego de la inmersión en FCS estándar por un periodo de 6 semanas.....	106
Figura 68. Micrografía obtenida por MO de la superficie de acero inoxidable 316L luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio, por un período de 6 semanas.....	106
Figura 69. a) y b) Imágenes MEB de la superficie de acero inoxidable 316L luego de la inmersión en FCS-EC por 6 semanas, 20kV, c) Análisis EDX de la zona 2, d) Análisis EDX de la zona 3.....	107
Figura 70. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L (SS316L), luego de la inmersión en FCS-EC por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.....	109
Figura 71. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con acabado especular, luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un periodo de 6 semanas.....	110

Figura 72. Micrografía obtenida por MO de la superficie del recubrimiento de TiO ₂ luego de la inmersión en FCS estándar, por un período de 6 semanas.....	110
Figura 73. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiO ₂ luego de la inmersión en FCS por 6 semanas, 20kV b) Análisis EDX de la zona 1, c) Análisis EDX de la zona 2.....	111
Figura 74. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie del recubrimiento de TiO ₂ , luego de la inmersión en FCS estándar por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.....	112
Figura 75. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con recubrimiento de TiO ₂ , luego de la inmersión en FCS estándar por un periodo de 6 semanas.....	113
Figura 76. Micrografía obtenida por MO de la superficie del recubrimiento de TiO ₂ luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio, por un período de 6 semanas.....	113
Figura 77. a) y b) Imágenes MEB de la superficie del recubrimiento de TiO ₂ luego de la inmersión en FCS-EC por 6 semanas, 20kV, c) Análisis EDX del punto 1, d) Análisis EDX del punto 2.....	114
Figura 78. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO ₂ , luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.....	116
Figura 79. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con recubrimiento de TiO ₂ , luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un periodo de 6 semanas.....	117
Figura 80. Micrografías obtenidas por MO de la superficie del recubrimiento de TiN luego de la inmersión en FCS convencional, por un período de 6 semanas.....	117
Figura 81. a) y b) Imágenes MEB de la superficie del recubrimiento de TiN luego de la inmersión en FCS por 6 semanas, 10kV, c) Análisis EDX de la zona 2, d) Análisis EDX de la zona 3.....	118
Figura 82. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L (SS316L) con recubrimiento de TiN, luego de la inmersión en FCS estándar por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.....	119
Figura 83. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con recubrimiento de TiN, luego de la inmersión en FCS estándar por un periodo de 6 semanas.....	120

Figura 84. Micrografía obtenida por MO de la superficie del recubrimiento de TiN luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio, por un período de 6 semanas.....	120
Figura 85. a) y b) Imágenes MEB de la superficie del recubrimiento de TiN luego de la inmersión en FCS-EC por 6 semanas, 10kV, c) Análisis EDX de la zona 1, d) Análisis EDX de la zona 2.....	121
Figura 86. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L (SS316L) con recubrimiento de TiN, luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.....	122
Figura 87. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con recubrimiento de TiN, luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un periodo de 6 semanas.....	123
Figura 88. Micrografía obtenida por MO de la superficie del recubrimiento de TiN-TiO ₂ luego de la inmersión en FCS estándar, por un tiempo de 6 semanas.....	124
Figura 89. a) y b) Imágenes MEB de la superficie del recubrimiento de TiN- TiO ₂ luego de la inmersión en FCS por 6 semanas, 10kV, c) Análisis EDX de la zona 2, c) Análisis EDX de la zona 3.....	124
Figura 90. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L (SS316L) con recubrimiento de TiN- TiO ₂ , luego de la inmersión en FCS estándar por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.....	126
Figura 91. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con recubrimiento de TiN-TiO ₂ , luego de la inmersión en FCS estándar por un periodo de 6 semanas.....	126
Figura 92. Micrografía obtenida por MO de la superficie del recubrimiento de TiN-TiO ₂ luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio, por un tiempo de 6 semanas.....	127
Figura 93. a) y b) Imágenes MEB de la superficie del recubrimiento de TiN- TiO ₂ luego de la inmersión en FCS- EC por 6 semanas, 10kV, c) Análisis EDX de la zona 1, d) Análisis EDX de la zona2.....	128
Figura 94. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L (SS316L) con recubrimiento de TiN- TiO ₂ , luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.....	129

Figura 95. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con recubrimiento de TiN-TiO₂, luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un periodo de 6 semanas.....130

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico N°1. Relación espesor-tiempo de recubrimientos de TiO_2	83
Gráfico N°2. Relación espesor-tiempo de recubrimientos de TiN	93
Gráfico N°3. Espectro Diferencial Auger de la muestra multicapas TiN-TiO_2 ($T_d=3,5\text{min}$).....	98
Gráfico N°4. Espectro Diferencial Auger de la muestra multicapas TiN-TiO_2 ($T_d=9\text{min}$).....	99
Gráfico N°5. Espectro Diferencial Auger de la muestra multicapas TiN-TiO_2 ($T_d=13\text{min}$).....	99
Gráfico N°6. Espectro Diferencial Auger de la muestra de acero inoxidable 316L luego de un tiempo de decapado de 19 min.....	100

LISTA DE TABLAS

Tabla N°1. Materiales para implantación.....	11
Tabla N°2. Características mecánicas de los metales empleados como bioimplantes.....	13
Tabla N°3. Características físico-químicas del titanio.....	15
Tabla N°4. Propiedades físicas del TiO ₂	16
Tabla N°5. Propiedades físicas y mecánicas de la Hidroxiapatita.....	19
Tabla N°6. Sales de fosfato de calcio en soluciones acuosas y a temperatura ambiente.....	20
Tabla N°7. Ventajas y desventajas de diferentes técnicas para depositar HA.....	32
Tabla N°8. Concentración iónica del plasma sanguíneo humano y del fluido corporal simulado.....	35
Tabla N°9. Condiciones de operación del equipo de pulverización catódica, para la pulverización de TiO ₂ sobre rejillas de cobre y mica.....	45
Tabla N°10. Reactivos para la preparación de fluido corporal simulado (FCS) y fluido corporal simulado con exceso de calcio (FCS-EC).....	48
Tabla N°11. Listado de muestras que fueron sumergidas en FCS estándar y en FCS con exceso de 50% de calcio.....	51
Tabla N°12. Condiciones óptimas de operación para la pulverización de TiO ₂ y de TiN sobre acero inoxidable 316L.....	68
Tabla N°13. Porcentaje en peso y atómico de elementos presentes en la muestra de Acero inoxidable 316L-TiO ₂ con espesor de 100nm.....	76
Tabla N°14. Porcentaje en peso y atómico de elementos presentes en la muestra de TiO ₂ - Acero inoxidable 316L con espesor de 150nm.....	77
Tabla N°15. Porcentaje en peso y atómico de elementos presentes en la muestra de TiO ₂ - Acero inoxidable 316L con espesor de 300nm.....	79
Tabla N°16. Porcentaje en peso y atómico de elementos presentes en la muestra de TiO ₂ - Acero inoxidable 316L con espesor de 400nm.....	81
Tabla N°17. Valores de espesor de película de TiO ₂ para diferentes tiempos de pulverización catódica.....	82

Tabla N°18. Porcentaje en peso y atómico de elementos presentes en la muestra de TiN- Acero inoxidable 316L con espesor de 25nm.....	85
Tabla N°19. Porcentaje en peso y atómico de elementos presentes en la muestra de TiN- Acero inoxidable 316L con espesor de 40nm.....	87
Tabla N° 20. Porcentaje en peso y atómico de elementos presentes en la muestra de TiN- Acero inoxidable 316L con espesor de 100nm.....	89
Tabla N°21. Porcentaje en peso y atómico de elementos presentes en la muestra de TiN- Acero inoxidable 316L con espesor de 140nm.....	92
Tabla N°22. Valores de espesor de película de TiN para diferentes tiempos de pulverización catódica.....	92
Tabla N°23. Porcentaje en peso de titanio y de oxígeno, en muestras de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO ₂ y de TiN.....	96
Tabla N°24. Intensidades de nitrógeno, calculadas a partir de los métodos propuestos por Sundgren et al. (1983) y Dawson et al. (1985).....	101
Tabla N°25. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L luego de la inmersión en FCS estándar, por un período de 6 semanas.....	104
Tabla N°26. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L luego de la inmersión en FCS estándar, por un período de 6 semanas.....	108
Tabla N°27. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO ₂ luego de la inmersión en FCS estándar por un tiempo de 6 semanas.....	111
Tabla N°28. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO ₂ luego de la inmersión en FCS- EC por un tiempo de 6 semanas.....	115
Tabla N°29. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN luego de la inmersión en FCS por un tiempo de 6 semanas.....	119
Tabla N°30. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN luego de la inmersión en FCS- EC por un tiempo de 6 semanas.....	122
Tabla N°31. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN- TiO ₂ luego de la inmersión en FCS por un tiempo de 6 semanas.....	125

Tabla N°32. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN- TiO₂ luego de la inmersión en FCS- EC por un tiempo de 6 semanas.....128

Tabla N°33. Porcentaje en peso de calcio, fósforo y la relación Ca/P de las muestras que se sumergieron en fluido corporal simulado.....131

INTRODUCCIÓN

La idea de usar materiales preparados por el hombre para reemplazar órganos o tejidos deteriorados del cuerpo humano se remonta muy atrás en la historia. En la actualidad, existe una gran variedad de materiales para implantación, tales como, metales, polímeros, cerámicas y materiales compuestos.

Los metales más usados para implantes fijos y temporales, particularmente óseos y dentales, son el acero inoxidable 316L, el titanio y sus aleaciones. Ambos metales son considerados materiales bioinertes, es decir, no provocan respuestas adversas en el organismo y esto se debe principalmente a la capacidad de formar películas delgadas de óxidos en su superficie, que evitan los procesos corrosivos. En el presente trabajo de investigación se estudia la formación y bioactividad de recubrimientos de dióxido de titanio y nitruro de titanio sobre acero inoxidable 316L. Los recubrimientos en base a titanio fueron realizados mediante la técnica de pulverización catódica. La evaluación de la bioactividad se realizó mediante la inmersión de las muestras de acero con los diferentes recubrimientos, en soluciones de fluido corporal simulado (FCS) estándar y con exceso de calcio (1,5 FCS), durante un tiempo de 6 semanas. El estudio de la formación de los recubrimientos se realizó mediante la caracterización por Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Transmisión, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía de Fuerza Atómica.

La importancia de este trabajo de investigación es la obtención de resultados que permitan estimar cual de los recubrimientos utilizados puede ser el más adecuado, según su biocompatibilidad, como material de implante fijo.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTO DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se presenta la definición del problema y los objetivos que se desean alcanzar con el fin de darle solución al problema planteado.

Planteamiento del Problema

Generalmente la aplicación de los biomateriales está destinada a los seres vivos, de aquí radica la importancia de la investigación y desarrollo de los materiales usados para la reparación ósea. Los biomateriales se definen como un material sintético (hecho por el hombre) que no produce efectos adversos en el organismo cuando se pone en contacto con los tejidos vivos y los líquidos fisiológicos; pueden emplearse para evaluar, tratar, aumentar, completar o reemplazar un órgano o un tejido vivo (Piña, Molotta, 2004). Los biomateriales pueden ser metálicos, cerámicos, poliméricos, o compuestos, siempre y cuando cumplan con la condición de ser biocompatibles. En la actualidad uno de los materiales usados en prótesis es el acero inoxidable 316L, por su alta resistencia mecánica y su bajo costo comparado con el titanio, sin embargo, los implantes de acero son propensos a focos de corrosión y pérdida de iones metálicos, los cuales pueden acumularse en los tejidos circundantes al implante (Ratner, 2004).

Debido a, la presencia de iones que procediendo del implante artificial pueden ser tóxicos y a la gran diferencia de propiedades mecánicas entre el implante metálico y el hueso natural, surge la alternativa de recubrir el implante con materiales cerámicos, con el propósito de proteger el metal contra la corrosión y mejorar la osteointegración entre el implante y el tejido óseo.

Una alternativa interesante es recubrir el acero inoxidable 316L con dióxido de titanio y con nitruro de titanio. El dióxido de titanio es muy estable, adherente, biocompatible, presenta excelentes propiedades mecánicas y una enorme resistencia a la acción de sustancias corrosivas (Siva, Sun 2011). El nitruro de titanio es un material biocompatible, con alta resistencia mecánica, resistente a la oxidación y químicamente inerte (Jallad, Ben-Amotz, 2002). La combinación de estos dos compuestos puede resultar en un recubrimiento con propiedades mejoradas.

Antecedentes

Las aleaciones de titanio y algunos aceros inoxidables, se encuentran dentro de los materiales empleados con mayor frecuencia en cirugía dental y ortopédica. Sin embargo se sabe que la resistencia a la corrosión en medio fisiológico del acero inoxidable no es tan buena como la de otras aleaciones. Se han realizado diversos estudios para mejorar las propiedades del acero inoxidable mediante su modificación superficial por distintas técnicas. Se ha buscado mejorar sus propiedades mecánicas y su biocompatibilidad mediante el recubrimiento con películas de, dióxido de titanio, nitruro de titanio y fosfatos de calcio, las cuales sirven como interfaz entre el metal y el tejido en contacto. A continuación se presenta una descripción de algunos estudios realizados al acero inoxidable y a recubrimientos de compuestos de titanio.

López, Durán y Ceré (2004), realizaron un estudio de la composición superficial y de la resistencia a la corrosión de acero inoxidable AISI 316L en solución fisiológica simulada a pH 7,25; 37°C y por un período de 24h. La resistencia a la corrosión se estudió mediante espectroscopia electroquímica de impedancia y curvas de polarización anódicas. Según curvas de polarización anódicas de muestras que fueron sumergidas en fluido corporal simulado a 37°C, se obtuvo que el AISI 316L presentó evidencias de corrosión por picado, debido a la presencia de óxidos de Ni y Fe en la superficie del acero inoxidable.

Chacón, J. (2007), realizó un estudio de la formación de un recubrimiento de hidroxiapatita sobre sustratos de titanio y acero inoxidable 316L, la superficie de los sustratos antes del recubrimiento fue modificada, obteniéndose sustratos pulidos y desbastados. El recubrimiento de apatita se llevó a cabo a través de dos métodos, el primer método denominado química simple, el segundo método biomimético. Mediante microscopía electrónica de barrido, se encontró pulverización de fosfato de calcio tanto en muestras de titanio y acero, pulidas como desbastadas. Concluyéndose que el titanio debido a su carácter bioactivo forma una capa más uniforme en toda la extensión superficial, mientras que el acero forma una capa no uniforme debido a que su capa de óxido no es bioactiva. El método biomimético fue más efectivo que el método de química simple para la formación de una capa uniforme de fosfato de calcio, para todas las condiciones estudiadas.

Figueira, D. (2009), estudió el efecto del tratamiento superficial del acero inoxidable 316L sobre la formación de un recubrimiento de hidroxiapatita (HA), utilizando el método biomimético. Mediante la caracterización del recubrimiento de HA por microscopía de fuerza atómica (MFA) y microscopía electrónica de barrido (MEB) se evaluó el efecto de la rugosidad superficial, tratamiento alcalino, oxidación y la concentración de calcio en el fluido corporal simulado. Se emplearon dos grupos de muestras, unas con acabado especular y otras desbastadas a 600 Grit. Ambos grupos de muestras fueron tratados con NaOH (5M). A un grupo de muestras se le aplicó tratamiento térmico por 24h y 75 °C, y otro grupo se oxidó a 400 °C por 1h. Una parte de las muestras fueron sumergidas en soluciones de fluido corporal simulado (FCS) y el otro en FCS con exceso de calcio por 6 semanas. Mediante MFA y MEB se observó un recubrimiento denso en forma de cúmulos ovalados en las muestras inmersas en FCS con exceso de calcio y un recubrimiento menos denso en las muestras sumergidas en FCS.

Becerra J. (2007), realizó la pulverización de películas de titanio (Ti) sobre acero inoxidable 316L (SS 316L) mediante el método de pulverización catódica, una vez realizadas las películas de titanio sobre el acero inoxidable 316L, se sometieron a diferentes tratamientos térmicos (450°C y 600°C por 30 minutos y 1 hora para cada temperatura) para convertir la película de titanio en dióxido de titanio. Muestras de Ti/SS 316L tratadas térmicamente fueron sumergidas por 7 días a 37°C en una solución de Fluido Corporal Simulado (FCS). Se caracterizaron las películas oxidadas mediante difracción de rayos X (DRX). Los patrones DRX en las muestras con y sin tratamiento térmico mostraron la presencia de las fases rutilo y anatasa del dióxido de titanio (TiO₂). Las muestras metálicas luego del tratamiento en FCS fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis elemental por dispersión en la energía de rayos X (EDX), se observó la formación de núcleos de crecimiento de fosfatos de calcio, resultando un mayor formación de fosfatos de calcio en las muestras tratadas térmicamente a 600°C que en las muestras tratadas a 450°C.

Prasertsak, Nirun, Surasing, Pichet y Virote (2009), realizaron un estudio de películas delgadas de dióxido de titanio, las cuales fueron sintetizadas sobre acero inoxidable 316L mediante la técnica de pulverización catódica; durante la formación de la película de TiO₂ se aplicó al sustrato un voltaje entre 0 y 150 V, a baja temperatura. Luego las muestras se sumergieron en fluido corporal simulado por un período de 7 días. Las muestras fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y por difracción de rayos X. Se observó pulverización de hidroxiapatita en todas las muestras, observándose una mejor distribución y una película densa y continua de hidroxiapatita en la muestra con recubrimiento de TiO₂ obtenido a 50V.

Chenglong, Guoqiang, Dazhi Yang, Min Qi (2005), depositaron multicapas de Ti/TiN sobre acero inoxidable AISI 316L mediante la técnica arc ion plating. Estudiaron el comportamiento electroquímico de las capas, caracterizada en fluido corporal simulado de Tyrode neutro a 37°C. Encontraron que la protección es más

efectiva usando una película de multicapas Ti/TiN que aquella de la película de TiN debido a que la estructura de la película es más densa, la calidad de la película y la fuerza de adhesión más alta. Además, la delgada pero bien enlazada capa de Ti y TiN juegan un papel importante en la re-distribución de la corriente de corrosión, la cual contribuye a la inhibición del ataque de corrosión.

Zykova, Safonov, Virva, Walkowich, Rogowska y Yakovin (2008), realizaron recubrimientos de TiN, sobre sustratos de acero inoxidable (1H18N9), mediante la técnica de pulverización catódica, en una atmósfera reactiva de nitrógeno, presión de pulverización de 8×10^{-2} Pa, voltaje de operación de 150V y temperatura de pulverización de 593K. Se obtuvieron espesores de película de nitruro de titanio entre 2-5 μm . Se realizó un estudio de compatibilidad *in vitro*, luego de 5 días de cultivo, se obtuvieron células sobre el recubrimiento de TiN, comprobando así su biocompatibilidad.

Objetivos

General: Estudiar la formación de recubrimientos de nitruro de titanio y dióxido de titanio formados sobre acero inoxidable 316L mediante la técnica de pulverización catódica, y el efecto de estos recubrimientos en la formación de un fosfato de calcio a partir de fluido corporal simulado.

Para cumplir el objetivo general es necesario plantear los objetivos específicos, que se presentan a continuación:

1. Establecer las condiciones óptimas de operación para la pulverización catódica del dióxido de titanio y del nitruro de titanio.
2. Realizar recubrimiento de dióxido de titanio sobre acero inoxidable 316L por el método de pulverización catódica.
3. Realizar recubrimiento de nitruro de titanio sobre acero inoxidable 316L por el método de pulverización catódica.

4. Realizar recubrimiento de dióxido de titanio sobre el material nitrado de titanio-acero inoxidable 316L por el método de pulverización catódica.
5. Estudiar la bioactividad de los diferentes recubrimientos mediante la inmersión de las muestras en fluido corporal simulado, estándar y con exceso de calcio (50%), por un tiempo de 6 semanas.
6. Caracterizar mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía de fuerza atómica (MFA), las muestras de acero inoxidable 316L con los diferentes recubrimientos.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

Los materiales de implante: Reseña histórica

Como primeros antecedentes históricos se conocen intentos de reemplazar dientes perdidos por marfil o dentina animal en culturas tan antiguas como la Egipcia y la Inca (Ring, 1985). También durante las civilizaciones clásicas de Grecia y Roma (siglo VII a.C. a siglo IV d.C.), se usaron materiales no biológicos, en particular, metales y otros materiales naturales para el tratamiento de heridas y de algunas enfermedades. Ya en la era moderna, en la Europa del siglo XVI se empleó el oro y la plata para la reparación dental y, más tarde, hilos de hierro para la inmovilización de fracturas óseas. Pero al poco tiempo de la aplicación de metales a este fin, aparecieron inconvenientes causados por la corrosión o porque los metales carecían de las propiedades mecánicas necesarias para que el dispositivo cumpliera adecuadamente la función para la que fue diseñado. Para superar estos inconvenientes se investigaron nuevas aleaciones metálicas, entre las que cabe mencionar las de cromo-cobalto y los aceros inoxidables con 18% de níquel y 8% de cromo.

Hacia 1940 se mejoró la resistencia a la corrosión de los aceros mediante el agregado de 2-4% de molibdeno. Hacia 1960 se redujo la cantidad de carbono en estos aceros inoxidables a menos del 0,03% (tipo 316L), por lo que se logró una importante mejoría adicional. Posteriormente, la introducción del titanio y de sus aleaciones con niobio y tantalio, extendió el campo de aplicación de los metales (Piña, 1998). Ya en los años 1970, los biomateriales eran esencialmente materiales industriales seleccionados con el criterio de que fueran capaces de cumplir ciertos requisitos de aceptabilidad biológica. Sin embargo, hoy en día muchos biomateriales son diseñados, sintetizados y procesados con el único fin de tener una aplicación en el campo médico (Vallet, 1997).

Los biomateriales

Los biomateriales son materiales usados para hacer dispositivos que pueden interactuar con los sistemas biológicos, coexistiendo con ellos con un mínimo de rechazo. El término biomaterial fue definido en 1986 por la Sociedad Europea para Biomateriales, como una sustancia farmacológicamente inerte, diseñada para ser implantada o incorporada dentro del sistema vivo, destinándolo a estar en contacto con sistemas biológicos, con la finalidad de evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo. A los biomateriales, materiales implantables intracorporalmente, se les exige que lleven a cabo una función adecuada y no ocasionen ningún daño al organismo (Vallet, 1997). Los requisitos que debe cumplir un biomaterial son (Piña, 1998):

- a)** Ser biocompatible, es decir, debe ser aceptado por el organismo, no provocar que éste desarrolle sistemas de rechazo ante la presencia del biomaterial.
- b)** No ser tóxico, ni carcinógeno.
- c)** Ser químicamente estable (no presentar degradación en el tiempo).
- d)** Tener densidad y peso adecuados.
- e)** Tener una buena resistencia mecánica.
- f)** Tener un diseño de ingeniería perfecto; esto es, el tamaño y la forma del implante deben ser los adecuados.
- g)** Ser relativamente económico, reproducible y fácil de fabricar y procesar para su producción en gran escala.

Clasificación de los biomateriales

Los biomateriales pueden clasificarse según su interacción con los tejidos óseos de la siguiente manera (Osborn, 1987):

a) Bioinertes: son materiales con elevada estabilidad *in vivo* y resistencia mecánica, con los que el hueso establece contacto directo después de un periodo de tiempo. Este tipo de crecimiento se denomina osteogénesis por contacto.

b) Bioactivos: son aquellos que tienen propiedades osteoconductoras, es decir donde el hueso crece hacia el material y es capaz de establecer un enlace fisicoquímico con éste. En general, son materiales con excelente biocompatibilidad pero pobres características mecánicas. En este caso el crecimiento del hueso contiguo al implante se ha designado osteogénesis de unión. Un ejemplo de este tipo de material es la hidroxiapatita, a la cual se le considera el único material para implante con el que el hueso lleva a cabo una unión primaria, es decir; que las células la reconocen como un material biológicamente no ajeno y esto lleva a la unión química entre ella y el tejido óseo. Esto último se conoce como biointegración.

c) Bioreabsorbibles: son aquellos materiales que son reabsorbidos por el hueso, y que llegan a formar parte de su integridad natural, experimentando un proceso de degradación gradual en un período de tiempo, para luego ser reemplazados por tejido óseo generado a partir de procesos de síntesis propios del organismo huésped.

Según el material con el que se fabrica un implante, se puede establecer una clasificación en materiales cerámicos, metálicos, poliméricos y materiales compuestos.

En la tabla N°1 se muestran algunas de las ventajas, desventajas y aplicaciones para diferentes materiales de implante.

Tabla N°1. Materiales para implantación (Piña, 1998).

MATERIALES	VENTAJAS	DESVENTAJAS	EJEMPLOS
Polímeros: Silicón, teflón, dacrón, nylon	Elásticos, fáciles de fabricar, baja densidad	Baja resistencia mecánica, degradación con el tiempo	Suturas, arterias, venas, nariz, orejas, mandíbulas, dientes, tendones
Metales: 316, SS 316L, aleaciones de titanio	Resistencia a esfuerzos de alto impacto, alta resistencia al desgaste	Baja biocompatibilidad, corrosión en medios fisiológicos, alta densidad, pérdida de propiedades mecánicas con tejidos conectivos suaves	Fijación ortopédica: tornillos, clavos, alambres, barras intermedulares, implantes dentales
Cerámicas: óxidos de aluminio, aluminatos de calcio, óxidos de titanio	Buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inerte	Fractura ante esfuerzos de alto impacto, difícil fabricación, baja resistencia mecánica, inelásticos, alta densidad	Prótesis de cadera, dientes, dispositivos transcutáneos
Compuestos: Cerámica-metal	Buena biocompatibilidad, inerte, resistencia a la corrosión, alta resistencia a los esfuerzos	Carencia de consistencia entre los materiales que forman al material compuesto	Válvulas cardíacas, uniones óseas, marcapasos

Metales como biomateriales

Los materiales metálicos tienen un amplio rango de uso para arreglo de fracturas, reemplazo total o parcial de articulaciones, aparatos dentales y amalgamas. Propiedades como la resistencia mecánica, punto de fluencia y ductilidad los hace apropiados para aplicaciones biomédicas, sin embargo, son susceptibles a la corrosión. La corrosión es un problema general de los metales, más aún si están inmersos en un medio hostil como es el organismo humano, y a temperaturas del orden de 37°C. Algunos metales forman una capa de óxido en su superficie, es decir se pasivan, protegiendo el interior del metal al evitar que avance la corrosión, como ocurre en el titanio y en el acero inoxidable. Los metales se utilizan con éxito en diversos implantes, en particular, cuando es imprescindible soportar carga, como ocurre en las prótesis de cadera (Vallet, 1997).

En la tabla N° 2 se muestra las características mecánicas del hueso humano y de metales utilizados como implantes.

Tabla N°2. Características mecánicas del hueso y de los metales empleados como bioimplantes
(Van, Grote, Blok y Deams, 1985).

Material	Resistencia mecánica (MN/m ²)	Resistencia a la fluencia (MN/m ²)	% de elongación	Modulo de Young (GN/m ²)
316 L SS	650	280	45	211
Aleación Co- Cr	1540	1050	9	541
Titanio	710	470	30	121
Ti-Al-V	1000	970	12	121
Hueso humano cortical	137,7	...	26,3	30

Acero Inoxidable

Los aceros inoxidable se caracterizan principalmente por su resistencia a la corrosión, elevada resistencia mecánica, ductilidad y elevado contenido de cromo. Se llaman inoxidable porque en presencia de oxígeno (aire) forman una película delgada y dura muy adherente de óxido de cromo, que protege al metal contra la corrosión (pasivación). Esta película protectora se vuelve a formar en caso que se raye la superficie. Para que ocurra la pasivación, el contenido mínimo de cromo debe ser de 10 al 12% por peso. Además del cromo, típicamente otros elementos de aleación en los aceros inoxidable son el níquel, molibdeno, cobre, titanio, silicio, manganeso, nitrógeno y azufre. Se utiliza la letra L para identificar los aceros inoxidable de bajo carbono (Kalpakjan, 2002).

Acero Inoxidable 316L

Los aceros inoxidable 316L, son aceros con bajo contenido de carbono. Generalmente, presentan una composición química de (16,5-18,5) % de cromo, (10,0-13,0) % de níquel, (2,0-2,5)% de molibdeno y con un contenido de carbono de aproximadamente 0,03% (EuroInox, 2002). El acero inoxidable presenta una densidad de 7,8 g/cm³; es un material que posee propiedades como buena resistencia a la corrosión, resistencia a esfuerzos de alto impacto, una alta resistencia al desgaste y biocompatibilidad. Se ha encontrado que tiene aplicaciones en el sector biomédico para la fabricación de dispositivos e implantes, y es un material de fácil reproducción y de un costo relativamente bajo (Rama, Sun, 2005).

Titanio

El titanio metálico puro es un metal blanco y lustroso. Reacciona rápidamente con el oxígeno, el nitrógeno, el hidrógeno y el carbono. La elevada reactividad del titanio con el oxígeno origina la rápida formación de una capa superficial de óxido. Los óxidos van desde el TiO hasta el Ti₇O₁₂, cada uno de los cuales muestran una gradación diferente, y para capas delgadas, muestra una superficie multicolorada.

Esta capa de óxido, si bien es muy delgada, también es sumamente impermeable. De esta manera el material queda protegido por una capa inerte que lo protege de la corrosión. Esta notable propiedad hace del titanio un material ideal para su uso en ambientes corrosivos (Pino J., 2008). Hoy en día, implantes médicos para aplicaciones en endoprótesis son producidos generalmente de titanio puro, debido a la capacidad de oseointegración que este presenta (Fuji, Kusakari, Maeda, 1998). Este material también se caracteriza por poseer una densidad reducida, una excelente relación resistencia mecánica/densidad, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad (Peacock, 1996; Kubli, 1983).

A pesar de las atractivas propiedades que presenta el titanio, su uso generalizado en aplicaciones de ingeniería se ha visto impedido por la baja resistencia al desgaste que presenta este material (Liu, Chu, Ding, 2004). En el caso de las aplicaciones biomédicas, este hecho dificulta su uso en el campo de las prótesis articulares y otras aplicaciones donde el material se ve sometido a fricción.

En la tabla N°3 se muestran algunas características físico-químicas del titanio.

Tabla N°3. Características físico-químicas del titanio (Pramesh, 2004).

Número atómico	22
Peso atómico	47,88 g/mol
Primer potencial de ionización	6,83 eV
Valencia	2, 3, 4
Punto de fusión	1670°C
Punto de ebullición	3260 °C
Densidad (20°C)	4,51g/cm ³

Materiales Cerámicos

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos, constituidos por elementos metálicos y no metálicos en proporciones muy diversas. Las uniones entre átomos pueden ser iónicas o covalentes, pudiendo presentar tanto estructuras cristalinas (carburos, nitruros, óxidos) como no cristalinas (sílice y derivados). Del tipo de enlace de este tipo de compuestos se derivan algunas de sus principales características, como su estabilidad química, elevada rigidez, elevado límite elástico y ductibilidad prácticamente nula (Groover, 1997). Entre los materiales cerámicos utilizados para la fabricación de implantes se tienen los óxidos metálicos y los fosfatos de calcio.

Dióxido de Titanio

Películas finas de dióxido de titanio o titania son ampliamente usadas como películas protectoras de herramientas, fotocatalisis y en materiales para implantes óseos. El dióxido de titanio existe en forma cristalina y amorfa, principalmente existe en tres formas cristalinas denominadas: anatasa, rutilo y brookita. Prasertsak et al. (2009) encontraron que las fases anatasa y rutilo exhiben excelente biocompatibilidad, en estudios tanto *in vivo* como *in vitro*, la fase rutilo es la más estable termodinámicamente y presenta una alta resistencia a la corrosión en comparación con la anatasa, por lo tanto la fase rutilo es la más adecuada como material de implante óseo. El dióxido de titanio (TiO_2) con estructura rutilo es conocido por sus útiles propiedades físicas, químicas, mecánica y biomédica. Se ha reportado en la literatura, que el rutilo tiene buena biocompatibilidad, buena resistencia a la fricción y al desgaste, por consiguiente, tiene un gran potencial para aplicaciones en implantes humanos (Hanawa, 2002).

En la tabla N° 4 se pueden observar algunas propiedades físicas del dióxido de titanio.

Tabla N°4. Propiedades físicas del TiO₂ (Predel, 1998).

	Parámetros de red (Å)			Densidad (g/cm ³)	Temperatura de fusión (°C)	Resistividad eléctrica (Ωm)	Índice de refracción
	a	b	c				
Brookita	9.18	5.45	5.15	4.14	1825	10 ¹³	2.58
Anatasa	3.79	3.79	9.51	3.89	1825	10 ¹³	2.55
Rutilo	4.59	4.59	2.96	4.25	1855	10 ¹³	2.62

Nitruro de Titanio

Cuando se emplea nitrógeno como elemento aleante o para la formación de compuestos, se produce un incremento de dureza superficial. Las capas nitruradas presentan las siguientes características: a) elevada dureza, b) gran resistencia al desgaste, c) elevada resistencia a la corrosión, d) bajo coeficiente de fricción y, f) buena biocompatibilidad. Dadas estas características, la mayoría de tratamientos superficiales del titanio y sus aleaciones se basan en el uso del nitrógeno como aleante de aportación (Blanchard, Chen, Bogin, 1993).

Debido a la biocompatibilidad, alta resistencia mecánica y la alta resistencia a la corrosión del nitruro de titanio (TiN), este ha sido utilizado exitosamente como recubrimiento en prótesis ortopédicas, válvulas cardiacas y en otros dispositivos biomédicos (Chung, Liu, Duh, Wang, 2004; Franks, Schenker, Schumutz, Hierlemann, 2005).

Hidroxiapatita (HA)

El término apatita fue asignado por primera vez en 1788 por Werner y actualmente se refiere a una familia de cristales que responde a la fórmula $M_{10}(RO_4)_6X_2$ donde M es calcio, R es fósforo y el sustituyente X puede ser alguno de los siguientes iones negativos: hidróxido (OH⁻), fluor (F⁻) o cloro (Cl⁻). La hidroxiapatita es una apatita compuesta esencialmente por fósforo y calcio. Su fórmula corresponde a $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, con una relación calcio fósforo de 1,67 (Vallespir, 2001). La hidroxiapatita es

la sal más estable de fosfato de calcio, a una temperatura normal y un pH entre 4 y 12 (Uchida, Kim, Kokubo, Fujibayashi, Nakamura, 2003).

En la Figura 1 se puede observar una imagen de la estructura molecular de la HA.

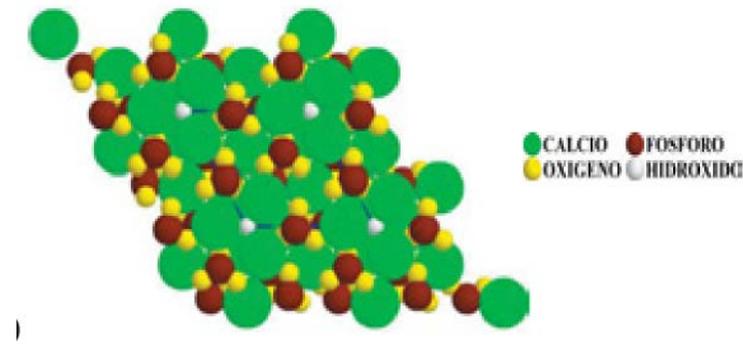


Figura 1. Hidroxiapatita.

La fase inorgánica del hueso está compuesta por minúsculos cristales de un mineral de carácter alcalino, la hidroxiapatita. Los cristales de hidroxiapatita ósea presentan carbonatos y una relación Ca/P, igual a 1,61. La HA es una biocerámica que posee propiedades osteoconductoras, es decir, la capacidad de proporcionar una superficie biocompatible sobre la cual migra y crece el tejido óseo (Tampieri, Celloti, Sprio, Delcogliano, 2001). Sin embargo presenta el inconveniente de ser un material frágil. Por esta razón en la fabricación de implantes, suele emplearse como recubrimiento sobre metal. De esta manera se puede combinar la bioactividad de la hidroxiapatita con las excelentes propiedades mecánicas de materiales como el titanio y el acero inoxidable.

En la tabla N°5 se encuentran las propiedades físicas y mecánicas de la hidroxiapatita.

Tabla N°5. Propiedades físicas y mecánicas de la Hidroxiapatita (Latorre, 2007).

Densidad (g/cm³)	3,15
Módulo de Young (GPa)	90
Dureza Knoop (MPa)	3450
Resistencia a la tracción (MPa)	120
Resistencia a la compresión (MPa)	430
Coefficiente de expansión térmica (x 10⁻⁶)	11-15
Punto de fusión (°C)	1570

La reparación de defectos en tejidos duros es un reto permanente en ortopedia y odontología. La hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ha sido ampliamente usada como un sustituto de hueso debido a su biocompatibilidad; sus componentes minerales son similares a los del hueso y dientes del cuerpo humano. La hidroxiapatita sintética es un biomaterial muy importante, usado para varias aplicaciones en medicina, bien sea como monolito, recubrimientos o como uno de los componentes de los materiales compuestos (García C., Paucar C., Gaviria J., 2006).

Hay al menos cinco diferentes fases de fosfato de calcio que son biológicamente importantes: fosfato monocálcico, fosfato de calcio dihidratado, fosfato de calcio monohidratado, β - fosfato de calcio tribásico y fosfato octacálcico. El fosfato de calcio amorfo, está también presente en el cuerpo en cantidades razonables. La respuesta biológica de las diferentes fases de fosfato de calcio puede ser diferente en términos de unión con el hueso y la osteointegración. (Nagano, Nakamura, Kokubo, Tanahashi, Ogawa, 1996).

En la tabla N° 6 se encuentran las sales de fosfatos de calcio más importantes, que se encuentran en soluciones acuosas y a temperatura ambiental.

Tabla N° 6. Sales de fosfato de calcio en soluciones acuosas y a temperatura ambiente (Koutsopoulos S., 2002).

Tipo de molécula	Relación Ca/P	Nombre
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,50	Fosfato de calcio monohidratado
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,50	Fosfato monocálcico
$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	1,00	Fosfato de calcio dihidratado
$\alpha\text{- y } \beta\text{- Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50	Fosfato tricálcico
$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1,33	Fosfato octacálcico
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67	Hidroxiapatita

Técnicas de formación de películas delgadas

Para la obtención de películas delgadas existen diversas técnicas, tales como, inmersión en caliente (recubrimientos metalúrgicos de Zn, Al, Sn sobre Fe), soldadura (deposito por fusión de un metal), pulverización catódica, métodos químicos o electroquímicos, esmaltes, etc (Albella, Gago, 2010). En el presente trabajo especial de grado se utilizó la pulverización catódica.

Pulverización Catódica (“Sputtering”)

El proceso de pulverización catódica es principalmente un proceso de bombardeo iónico, en condiciones de vacío, que consigue la deposición en fase de vapor, sobre un sustrato, del material bombardeado.

En la Figura 2 se puede visualizar el esquema general de un equipo de pulverización catódica.

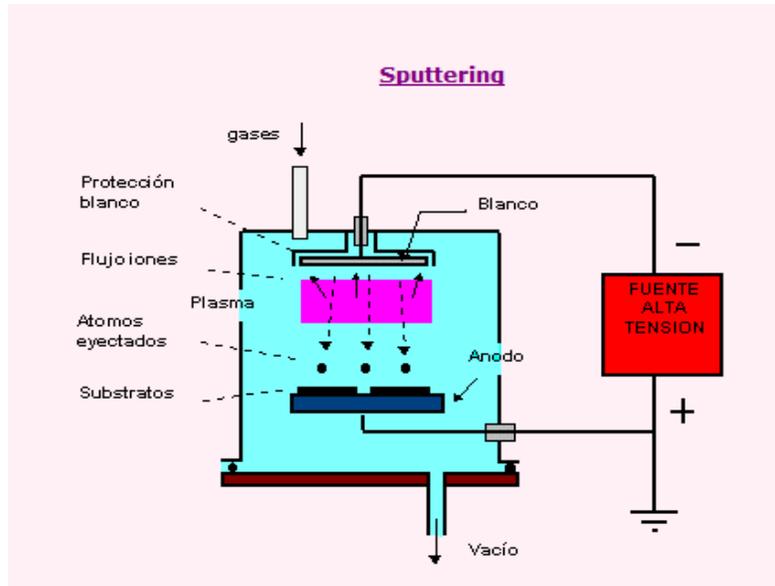


Figura 2. Esquema general de un equipo de pulverización catódica (“Sputtering”), (Albella, 2010).

En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El plasma está formado por gases de proceso, ionizados por el fuerte campo eléctrico. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo, mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ión golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él (Sánchez, 2006).

En la Figura 3 se puede observar un esquema del proceso de transferencia de momento durante el bombardeo iónico.

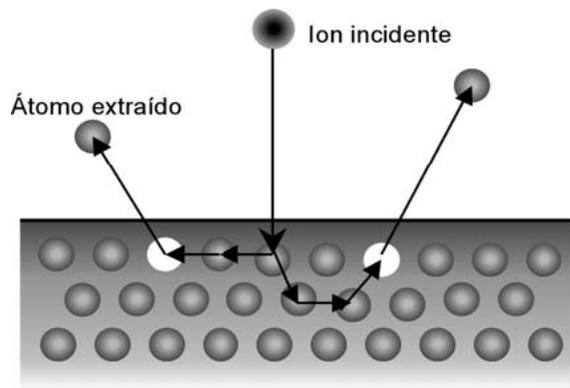


Figura 3. Proceso de transferencia de momento durante el bombardeo iónico, (Wasa, Hayakawa, 1992).

El gas de proceso utilizado normalmente es el argón, debido a, que su peso atómico es suficientemente alto para alcanzar un elevado momento durante la aceleración y suficientemente inerte para no interferir en la composición química del material de recubrimiento (Andrade, 2006). Es también posible depositar materiales compuestos por “Sputtering” utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales, en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.

La temperatura del material que se recubre depende de la velocidad de deposición, por cuanto la energía de los átomos pulverizados es cedida al sustrato, y de la proximidad del plasma. La utilización de campos magnéticos permite confinar el plasma en las proximidades del cátodo y además aumentar la eficacia del bombardeo de las partículas, alcanzar temperaturas solamente de 50 a 250°C en el sustrato, permitiendo recubrir materiales metálicos sin alterar las propiedades del núcleo (Vallet, 1997).

En un estudio de crecimiento de películas delgadas de titanio, formadas mediante la técnica pulverización catódica (Becerra, 2007), se encontró que existen factores que afectan el flujo y deposición del material en el sustrato:

Presión: Si la presión del gas inerte aumenta, la densidad de corriente de “sputtering” se incrementa, provocando que el flujo de deposición también lo haga.

Voltaje: Cuando se aumenta el voltaje se incrementa la energía de los iones que bombardean el cátodo y por tanto, incrementa la deposición de los átomos ó arreglos de átomos en el sustrato.

Distancia Cátodo-Sustrato: Si se considera presión y voltaje constante, el flujo es menor, a distancias cátodo-sustrato grandes, ya que la dispersión del material es mayor.

Se ha reportado, que la técnica de pulverización catódica es actualmente aplicada en la industria, para la elaboración de películas delgadas de dióxido de titanio y no sufre las limitaciones de los otros métodos (Barnes, Gerson, Kumar, Hwang, 2004; Zheng, Wang, Xiang, Wang, 2001; Takeda, Suzuki, Odaka, Hosono, 2001).

La pulverización catódica de metales es bastante interesante para aplicaciones industriales, ya que la estequiometría es controlable, el medio ambiente es respetado y la producción a gran escala es posible (Dreesen, Colomer, Limage, Giguere, Lucas, 2009).

Mecanismo de crecimiento de capas delgadas

El crecimiento de capas delgadas tiene un mecanismo complejo, en el cual suceden una serie de etapas a nivel microscópico. Cada una de las etapas depende individualmente de la etapa previa, y al mismo tiempo depende también de los parámetros del proceso de pulverización: velocidad de deposición, presión de operación, temperatura, naturaleza del material depositado, etc. El conjunto de todas estas etapas determina el modo de crecimiento y finalmente la morfología de la capa depositada. Esto a su vez determina también las propiedades fisicoquímicas del depósito (Albella et al., 2010).

Etapas (Caso ideal):

- a) Llegada de átomos a la superficie.
- b) Adsorción/ desorción de los átomos sobre la superficie.
- c) Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie.
- d) Nucleación, con formación de agregados atómicos.
- e) Crecimiento continuo de la película.

En la Figura 4, puede observarse un esquema general de formación de películas delgadas.

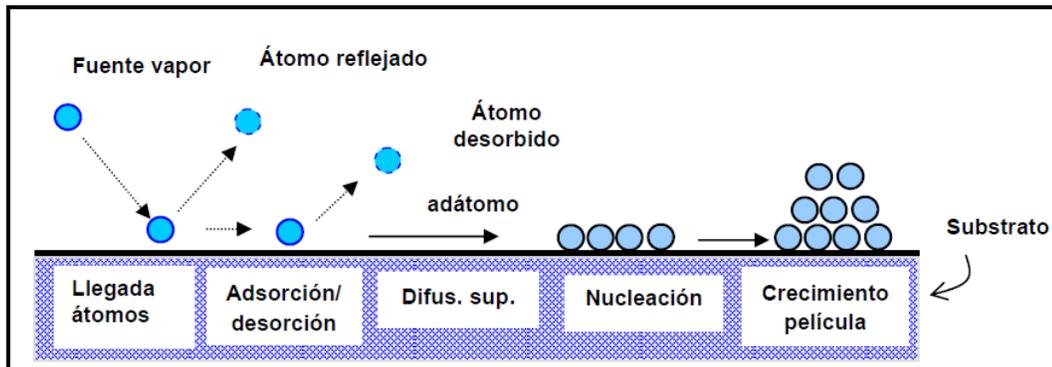


Figura 4. Esquema de formación de películas delgadas (Albella et al., 2010).

En los procesos en los que se introduce un gas reactivo, la cinética es mucho más compleja, ya que suelen intervenir diferentes especies adsorbidas en la superficie, que interactúan entre ellas.

a) Llegada de átomos a la superficie (primera etapa):

- Los átomos o moléculas llegan a la superficie con baja energía (unos pocos eV).
- El contacto con la superficie no está afectado por la presencia de otros átomos que están llegando.

- Dos procesos competitivos:

- Interacción fuerte con la superficie: los átomos pierden energía hasta alcanzar el equilibrio térmico con la superficie, quedando adsorbidos.
- Interacción débil o nula: los átomos ceden una parte de su energía a la red y no se adsorben sino que se reflejan (colisión elástica).

- Posteriormente, los átomos inicialmente adsorbidos se “termalizan” con la red vibrando con la misma frecuencia. En este proceso, los átomos pueden difundirse saltando entre posiciones de energía mínima (aunque eventualmente también pueden ser desorbidos).

En el proceso de acomodación la partícula cede energía al sustrato. Esta energía se traduce en un calentamiento del sustrato, que a su vez se refleja en una activación de los procesos posteriores de desorción o de difusión en la superficie.

b) Adsorción/ desorción de los átomos sobre la superficie (segunda etapa):

Los procesos de adsorción son muy frecuentes cuando una superficie se encuentra en presencia de un gas a una cierta presión. Como es sabido, las moléculas del gas chocan con la superficie, interaccionando con ella. Dependiendo del tipo de moléculas, esta interacción puede ser de dos tipos:

- En el caso de gases inertes y moléculas con momento dipolar cero, la interacción es débil y se produce por fuerzas tipo Van der Waals, es decir, asociado a fuerzas de polarización inducida. Este mecanismo se denomina adsorción física, o fisisorción. La energía de adsorción, en este caso es pequeña, alrededor de 0,1- 0,2 eV.

- En los casos en que puede haber una cierta afinidad química entre las moléculas del gas y los átomos de la superficie, la interacción es más fuerte, de tipo electrónico, aunque no se puede hablar de la formación de un compuesto. Se dice entonces que es una adsorción química o quimisorción. La energía de enlace para la quimisorción es típicamente del orden de 0,5 eV.

Hay que notar que cuando las moléculas o átomos se aproximan a la superficie experimentan la atracción asociada a cada uno de estos dos fenómenos de interacción, primero debido a las fuerzas de Van der Waals, de mayor alcance, y luego a las de tipo químico, con formación de enlace. La fisisorción es un fenómeno reversible (mediante calentamiento) y tiene lugar de forma rápida en todos los puntos de la superficie, mientras que la adsorción química es más lenta y ocurre en lugares preferenciales.

c) Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie (tercera etapa):

Durante este tiempo de difusión, los átomos o moléculas pueden encontrar una posición donde la energía de enlace es más elevada que en otras posiciones. La partícula quedaría entonces enlazada con la superficie, iniciando un “*sitio de nucleación*”.

Mientras más alta es la energía de llegada de los átomos a la superficie, mayor es la distancia recorrida por los adátomos en el proceso de difusión, como consecuencia del:

- Aumento de la temperatura de la red.
- Posible impacto de los átomos incidentes con los que se están desplazando sobre la superficie.

Como resultado, los átomos adsorbidos alcanzan posiciones que pueden corresponder por ejemplo a un mayor ordenamiento cristalino (escalones y entrantes en terrazas). Por el contrario, cuando la energía de llegada de los átomos es pequeña su longitud de difusión es menor, y las posiciones de adsorción que se alcanzan son de menor energía de enlace. Estas posiciones corresponden a enlaces con menor orden estructural (materiales amorfos). La temperatura favorece la difusión y con ello la posibilidad de alcanzar puntos de fuerte adsorción, pero también favorece la

desorción de forma que los átomos adsorbidos pueden escapar antes de llegar a su destino.

En el proceso de incorporación a la superficie, el proceso de difusión coexiste y compite con el de adsorción/desorción, en el cual un átomo adsorbido puede escapar de la superficie. En estos procesos la temperatura juega un papel fundamental, favoreciendo la difusión, pero también la desorción (para T alta).

La temperatura debe ser baja con objeto de favorecer la incorporación. Por lo tanto es importante controlar la temperatura del sustrato, con el fin de tener una temperatura adecuada que permita la adsorción del material que se desea depositar.

El proceso de formación de una capa continua (fijación de átomos en la superficie) es favorecido por: la alta energía de llegada de los átomos, de manera que pueda favorecerse el proceso de adsorción, una elevada energía de adsorción sobre la superficie y temperaturas suficientemente bajas. En este caso el número de átomos incorporados a la superficie es igual al número de átomos incidentes en la superficie.

A temperaturas altas no se favorece la formación de una capa continua. Y el número de átomos incidentes es mayor que el número de átomos incorporados. Sin embargo, en un proceso de pulverización, pueden regresar a la superficie alcanzando otras posiciones no expuestas al flujo directo de los gases. En estos casos, la velocidad de pulverización permite obtener películas con un espesor más homogéneo (recubrimientos conformados) e incluso con un mayor grado de cristalinidad.

d) Nucleación, con formación de agregados atómicos (cuarta etapa):

La presencia de un flujo continuo de átomos incidentes sobre la superficie con una determinada velocidad de incidencia (V_{inc}), modifica notablemente los procesos de adsorción/desorción y difusión.

Se pueden presentar diferentes situaciones según sean las velocidades absorción (V_{ads}), velocidad de desorción (V_{des}) y difusión:

El caso más frecuente ocurre cuando: $V_{inc} > V_{des}$, dando lugar al crecimiento de capas. En estas circunstancias, puede considerarse que la captura de átomos es alta, incluso aunque pudieran existir fenómenos de desorción.

Esto hace posible el trabajo a T altas para favorecer los fenómenos de difusión superficial con objeto de que los átomos puedan alcanzar posiciones cristalinas.

Dependiendo de los valores relativos de las energías de adsorción, E_{ads} , y la de enlace entre los átomos que forman la capa, E_{enl} , la condensación de los átomos puede ocurrir de manera diferente:

– $E_{ads} > E_{enl} \rightarrow$ los átomos se fijan a la superficie formando una monocapa (*modelo de Frank van der Merwe*).

– $E_{ads} < E_{enl} \rightarrow$ los átomos tienden a condensarse formando pequeños núcleos (*modelo de Volmer-Weber*).

En la Figura 5 se puede observar un esquema de los diferentes modelos de formación películas delgadas.

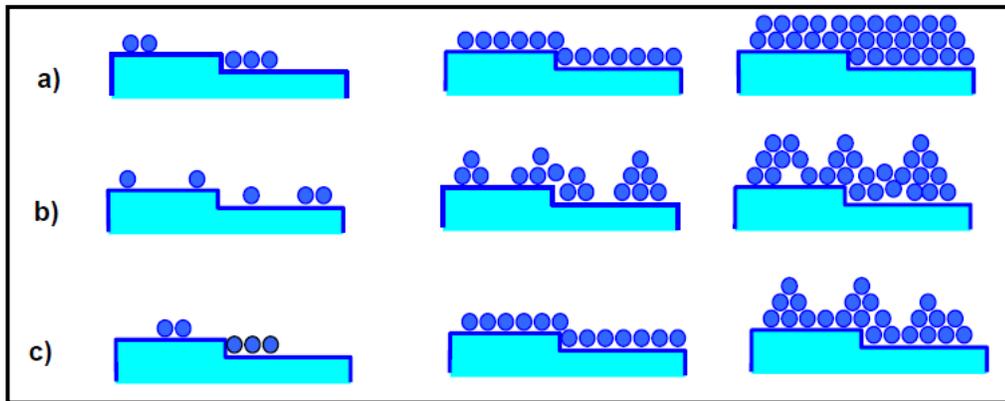


Figura 5. Modelos de formación de películas delgadas. a) modelo de Frank van der Merwe, b) modelo de Volmer-Weber, c) Modelo mixto Stranski-Krastanov (Albella et al., 2010).

Mecanismo de crecimiento de capas en forma de islas:

El mecanismo de Volmer-Weber es el más frecuente en los procesos de deposición de capas. Ocurre cuando la capa y el substrato están formados por materiales disimilares o bien tienen una estructura cristalina diferente. El crecimiento de las islas prevalece cuando los átomos de la película interactúan más entre ellos que con el substrato.

Para el caso $E_{ads} < E_{enl}$ (núcleos de crecimiento, energía de enlace es mayor a la energía de adsorción), se pueden distinguir varias etapas de evolución de la película durante el crecimiento:

a) Nucleación y crecimiento: a partir de los átomos que llegan a la superficie se forman agregados de átomos en posiciones donde la energía de enlace con el substrato es más elevada (dislocaciones, bordes, etc.). La llegada de nuevos átomos da lugar al crecimiento en tamaño de los núcleos.

b) Maduración y coalescencia de núcleos: el crecimiento de los núcleos en la superficie da lugar a un intercambio de material entre ellos, bien sea por adsorción de los pequeños por los más grandes (maduración) o bien por coalescencia (fusión de dos núcleos). El primer caso está determinado por las diferencias de presión de vapor entre núcleos pequeños y grandes, mientras que el segundo está determinado por la reducción en energía superficial del núcleo.

En la Figura 6 se puede observar un esquema del comportamiento de los núcleos en la superficie.

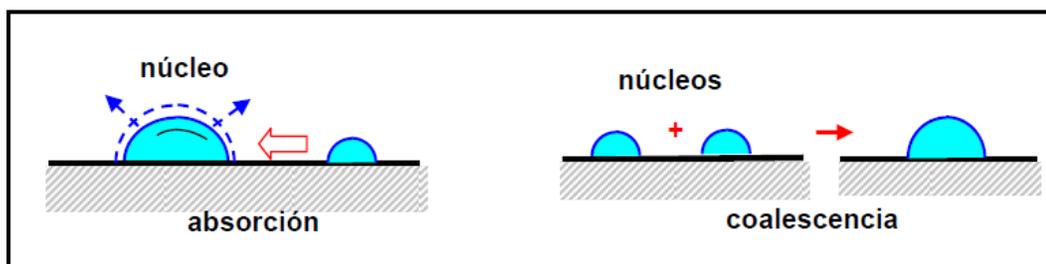


Figura 6. Esquema del comportamiento de núcleos en la etapa de maduración y coalescencia, (Albella et al., 2010).

c) Contacto entre los núcleos y llenado de las vías: a medida que crecen los núcleos llega un momento que entran en contacto formando un entramado con espacios vacíos entre ellos. Estos canales vacíos se van llenando ya que constituyen posiciones de energía de enlace más elevada para los adátomos.

e) Crecimiento de las capas continuas (quinta etapa):

Una vez que las islas coalescen (según el mecanismo de crecimiento de Volmer-Weber), los nuevos átomos que van llegando se incorporan a la microestructura mediante procesos de difusión superficial y de adsorción, igual que ocurre en las etapas iniciales. Pero también se pueden presentar nuevos procesos, como es la difusión a lo largo de las juntas de granos o bien hacia el interior con objeto de llenar los poros y las vías que se han formado. Estos dos últimos procesos generalmente aparecen a temperaturas más altas. Se trata de procesos activados térmicamente, con una dependencia exponencial con la temperatura, determinada por su energía de activación del proceso.

Recubrimientos con Hidroxiapatita

Actualmente una de las aplicaciones más importante de la hidroxiapatita, es en el uso de recubrimientos de sustratos metálicos. Los recubrimientos de HA promueven la formación de tejidos óseos en la interfase implante tejido. Las principales ventajas del uso de recubrimientos de hidroxiapatita en sustratos metálicos para implantes son (Heimann, 2002):

- Previene el encapsulamiento fibroso del tejido conectivo alrededor del implante.
- Aumenta la tasa de formación de tejido óseo sobre el implante, mediante la adsorción preferencial de proteínas.

- Promueve la osteogénesis, lo que se traduce en una interfase continua y fuerte entre el implante y el tejido, capaz de soportar esfuerzos no sólo de compresión, sino de tensión y cizallamiento.
- Reduce la liberación de iones metálicos alrededor del tejido, minimizando el riesgo de una respuesta citotóxica en el organismo.

Estudios como el de Cook, Kay y Jarcho (1987), comparando la histología de implantes de titanio poroso frente a otros recubiertos de hidroxiapatita, demostraron histológicamente que en los primeros, a pesar de que existe un crecimiento óseo hacia el interior de los poros, siempre se observa una fina capa fibrosa separando el metal del hueso. En los recubiertos de hidroxiapatita, en cambio, hay una capa de hueso directamente en contacto con la cerámica. La aplicación de la cerámica a un sustrato metálico combina la fuerza del metal con la biocompatibilidad de la cerámica (Geesink, De-Groot y Klein, 1988).

Técnicas de recubrimiento con hidroxiapatita

El recubrimiento de un metal con hidroxiapatita es un proceso complejo, y de esto depende en gran parte el éxito clínico del implante, ya que la calidad del recubrimiento y la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento dependen de la pureza, tamaño de partícula y composición química del último, espesor de la capa y características superficiales del sustrato. En los últimos años se han desarrollado diversas técnicas de modificación superficial, entre las que se encuentran la pulverización por bombardeo de haz de iones, láser pulsado, métodos dinámicos de mezclado, inmersión en un baño de cerámica, métodos sol-gel, métodos electroforéticos, métodos biomiméticos, prensado isostático en caliente y plasma atmosférico (Fumero, 2008).

A continuación se muestran en la tabla N°7 las ventajas y las desventajas de las diferentes técnicas para depositar hidroxiapatita sobre un sustrato metálico.

Tabla N°7. Ventajas y desventajas de diferentes técnicas para depositar HA (Latorre, 2007; Yang, Yunzhi, Kyo-Han Kim, 2005).

Técnica	Espesor	Ventajas	Desventajas
Pulverización por bombardeo de haz de iones	0,5 - 3 μm	Recubrimientos densos y con espesores uniformes	Tiempos largos, recubrimientos amorfos
Pulverización por láser pulsado	0,05 - 5 μm	Recubrimientos densos, porosos y cristalinos	Técnica en desarrollo
Métodos dinámicos de mezclado	0,05 - 1.3 μm	Alta adherencia entre el recubrimiento y el sustrato	Técnica en desarrollo, recubrimientos amorfos
Inmersión en un baño de cerámica	0,05 - 0,5 mm	Recubre diferentes geometría, es rápido y no es costosa	Altas temperaturas de sinterización, descomposición de la hidroxiapatita
Método Sol-Gel	< 1 μm	Recubre diferente geometrías, temperaturas de procesamiento bajas, económica	Atmósfera controlada, materias primas caras
Pulverización eletrofóretica	0,1 - 2 mm	Recubrimientos con espesores uniformes, recubre diferentes geometrías, velocidad de pulverización rápida	Recubrimientos con fisuras, altas temperaturas de sinterización, descomposición de hidroxiapatita
Recubrimiento biomimético	< 30 μm	Temperatura de procesamiento baja, formación de apatitas similares a las del hueso, recubre diferentes geometrías, posible incorporación de componentes formadores de hueso	Tiempos largos, control del pH de la solución FCS, y su continua regeneración
Prensado isostático en caliente	0,2 - 2 mm	Recubrimientos densos	No recubre diferentes geometrías, desajustes en expansión térmica, diferencias en las propiedades elásticas
Proyección térmica por plasma atmosférico	30 - 200 μm	Recubre diferentes geometrías, relativamente económico, velocidad de pulverización rápida, buena adherencia al sustrato	Descomposición de hidroxiapatita y recubrimientos amorfos, recubrimientos con espesores no uniformes.

En la evaluación de métodos de fabricación de recubrimientos de HA, dos factores tienen una gran importancia (Maxian, Zawadsky, Dunn, 1993; Szivek, Kersey, DeYoung, Ruth, 1994): El primero es que si se cambia la composición y propiedades del material de recubrimiento se puede interferir de manera negativa en su comportamiento *in vivo*, el segundo es que el recubrimiento debe estar fuertemente unido al sustrato para mantener la integridad del implante y también para facilitar la apropiada transmisión de carga del implante a los alrededores del hueso.

Método Biomimético

El método biomimético, simula las condiciones biológicas, dicho método consiste en el crecimiento de una película de hidroxiapatita desde fluido corporal simulado y produce como resultado una capa nanoporosa fuertemente adherida al material y que posee bioactividad (Curtis, Wilkinson, 1998). La utilización de FCS (Fluido Corporal Simulado) en los ensayos de nuevos biomateriales para sustitutos óseos, es un método sencillo y económico, el cual sirve como indicador de la bioactividad de los biomateriales, y para obtener recubrimientos que proporcionen bioactividad al material base.

Fluido Corporal Simulado (FCS)

El fluido corporal simulado es un medio artificial, compuesto por sales inorgánicas en concentraciones similares a las del plasma humano y un tampón biológico que no está presente en el cuerpo humano pero es necesario para alcanzar el pH del plasma. Kokubo y Takadama (2006) en su descripción convencional del plasma simulado, empleaba disoluciones tampón de TRIS y HCl para regular el pH. Desde que se descubrió que las superficies de titanio inducen *in vitro* la formación de hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, y que al colocar estas superficies en fluido corporal simulado la capa que se depositaba era similar a la del hueso natural y estaba fuertemente adherida a la capa de titanio, no han cesado las investigaciones sobre este método. El crecimiento de la capa de hidroxiapatita desde fluidos simulados es lento, tarda varias semanas o hasta meses en crecer sobre titanio. Para aumentar la velocidad se recurre

con frecuencia a disoluciones con mayor grado de supersaturación, lo que permite aumentar la velocidad de nucleación (Pastor, 2008).

En la tabla N°8 se muestra la concentración iónica del plasma sanguíneo y del fluido corporal simulado.

Tabla N°8. Concentración iónica del plasma sanguíneo humano y del fluido corporal simulado, (Kokubo, Takadama, 2006).

Concentración Iónica (mM)	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺	Cl ⁺	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Plasma sanguíneo humano	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
Fluido Corporal simulado	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,2

La formación de fosfatos de calcio sobre titanio desde fluido corporal simulado se puede explicar de la siguiente manera: cuando el titanio está en una solución acuosa, éste se hidroliza formando grupos Ti-OH en su superficie. Los grupos Ti-OH formados en la superficie de titanio luego de la inmersión en FCS están cargados negativamente y por lo tanto se combinan con las cargas positivas de los iones Ca⁺² en el fluido para formar un titanato de calcio. Los iones calcio se acumulan en la superficie, y gradualmente esta va ganando carga positiva, lo que trae como resultado que la superficie cargada positivamente se combine con las cargas negativas de los iones fosfato para formar fosfato de calcio amorfo. El fosfato de calcio espontáneamente se transforma en apatita ya que la apatita es la fase estable en el cuerpo humano (Tung, 1998).

Técnicas de Caracterización de Recubrimientos

Las técnicas de caracterización se utilizarán para la obtención de información sobre la composición, estructura, morfología y propiedades en general del recubrimiento.

Microscopía Óptica (MO)

Para la caracterización por microscopía óptica, se utiliza un microscopio óptico el cual es un instrumento amplificante que consta de dos sistemas: un sistema óptico compuesto por dos lentes convergentes, el ocular (próxima al observador) y el objetivo (próxima al objeto a examinar). Cuando se observa a través del ocular se ve una imagen virtual aumentada de la imagen real. El aumento total del microscopio depende de las longitudes focales de los dos sistemas de lentes. El equipamiento adicional de un microscopio consta de un armazón con un soporte que sostiene el material examinado y de un mecanismo que permite acercar y alejar el tubo para enfocar la muestra. Los MO actuales tienen un poder resolutivo de $0,2\mu\text{m}$, unas mil veces la del ojo humano (Poole, 2003).

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Las principales utilidades del MEB son la alta resolución ($\sim 100\text{\AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de muestras (Anderson, Masconov, Anderson, 2002). El principio de operación del MEB convencional consiste en iluminar la superficie que se desea observar con un haz de electrones, en condiciones de alto vacío (10^{-5} torr). Después que el aire ha sido evacuado, un cañón de electrones emite un haz de electrones de alta energía. Este haz viaja a través de una serie de lentes magnéticas diseñados para enfocar los electrones a un punto muy fino

en el espécimen en estudio. Dado que se debe enfocar el haz de electrones sobre el espécimen en estudio, este debe ser un conductor eléctrico; por tanto, los especímenes que se desean observar que no son conductores eléctricos deben ser cubiertos con una capa muy delgada de un material conductor (oro o carbón). Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra da lugar a una serie de respuestas; que, captadas y analizadas convenientemente, proporcionan diferente información (Abraham, 2000). El MEB permite observar la topografía de una muestra utilizando los electrones secundarios producidos por la interacción del haz de electrones de alta energía con la muestra. Además de la emisión de electrones secundarios, la interacción haz – muestra produce otras señales como: retrodispersión de electrones, producción de rayos X, electrones Auger, cátodo luminiscencia, etc. Los microscopios electrónicos recientes combinan una serie de detectores para analizar las distintas señales que se generan. Para formar la imagen en un MEB, se utiliza la señal de electrones secundarios; que son generados por la interacción inelástica del haz primario con la muestra (Urbina, Rodríguez, Finol, Mérida, Mitsou, 1997).

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión se utiliza para analizar la estructura interna y cristalográfica de un material. Se puede considerar de forma general que un MET está constituido por: a) cañón de electrones, el cual está constituido por: una punta emisora o cátodo, del cual se extraen los electrones, un ánodo hacia donde son acelerados los electrones aplicando una diferencia de potencial y el tercer elemento del cañón de electrones es el cilindro de Wehnelt el cual tiene una abertura central, b) lentes condensadores y c) el sistema formador de la imagen, que está formado por el lente objetivo, sistema de lentes intermedios, sistema de lentes proyectores y pantalla de observación. En el microscopio electrónico de transmisión la imagen se forma con los electrones que atraviesan la muestra y que son recogidos en la pantalla de observación o en una placa fotográfica (Urbina et al, 1997).

Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento amplificante que permite obtener imágenes de superficie con una resolución nanométrica. El funcionamiento de éste microscopio se basa en la interacción local entre una punta y la superficie de una muestra, proporcionando imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Todos los microscopios de fuerza atómica tienen 5 elementos fundamentales: la punta, el escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento de vibración. El microscopio de fuerza atómica trabaja en diferentes modos de operación como “tapping” (modo intermitente), contacto y no contacto. En el barrido de un área seleccionada, la punta barre el área generando una imagen topográfica, midiendo constantemente la deflexión del brazo con un haz de láser. Esta variación de la deflexión del brazo es detectada por un fotodetector que traduce estas variaciones del ángulo de refracción del láser en imágenes tridimensionales (Reséndiz, 2005).

En la Figura 7 se muestra un diagrama general del funcionamiento de un MFA.

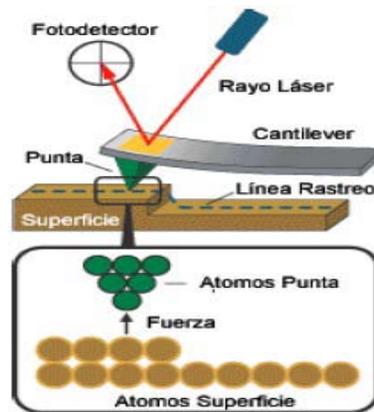


Figura 7. Diagrama esquemático del funcionamiento del microscopio de fuerza atómica (Reséndiz, 2005).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En el presente capítulo se muestra la metodología experimental que se llevo a cabo para cumplir con los objetivos planteados.

En la Figura 8 se muestra el esquema de la metodología experimental seguida en el desarrollo del Trabajo Especial de Grado.

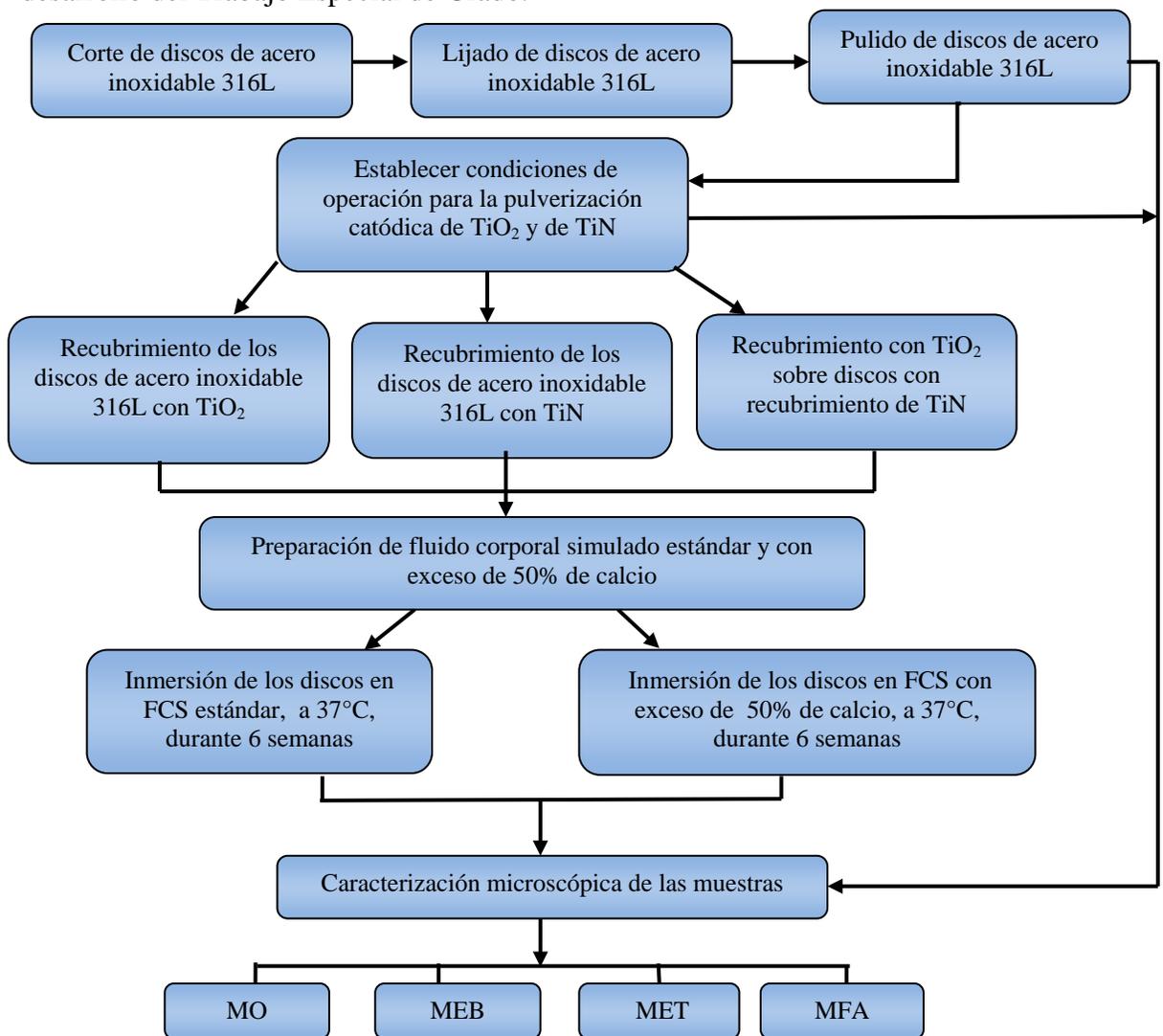


Figura 8. Esquema de la metodología experimental.

A continuación se muestra el desarrollo del esquema de la metodología experimental seguida para cumplir con los objetivos planteados.

Corte de discos de acero inoxidable 316L

Una barra de acero inoxidable 316L (especificación en el apéndice I), se cortó en 16 discos de 1cm de diámetro y 1mm de espesor, utilizando una cortadora de precisión marca BUEHLER ltd., modelo ISOMET 1000.



Figura 9. Cortadora de precisión BUEHLER, ltd., ISOMET 1000.

Lijado de discos de acero inoxidable 316L

Las muestras de acero inoxidable 316L fueron lijadas en un banco manual de lijado siguiendo el orden de grano de papel de carburo de silicio 240, 320, 400 y 600 Grit.

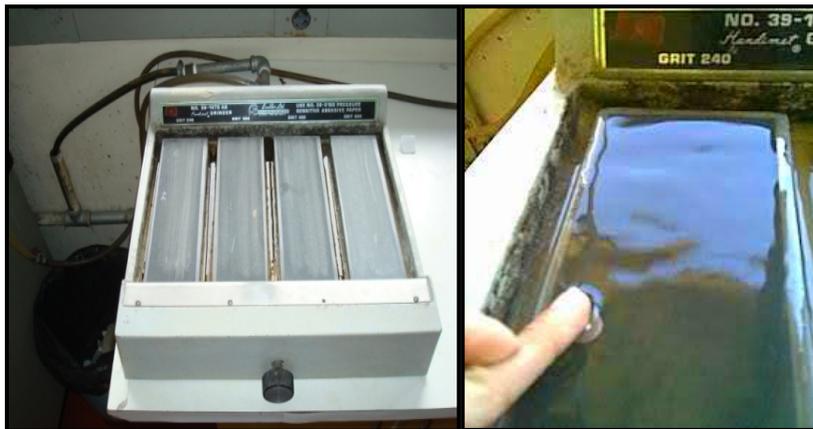


Figura 10. Banco de lijado manual BUEHLER ltd., modelo Handinet Grinder.

Pulido de discos de acero inoxidable 316L

Se pulieron los discos de acero inoxidable 316L en un banco rotatorio de pulido, con 3 paños de pulido marca BUEHLER y soluciones de polvo de alúmina de 1; 0,3 y 0,05 μm . Luego de pulir los discos hasta un acabado especular, se lavaron con agua destilada en un ultrasonido por 15 minutos para retirar restos de polvo de alúmina. Una buena limpieza es esencial para conseguir un recubrimiento sin defectos.



Figura 11. Banco rotatorio de pulido BUEBLER ltd.

Establecimiento de las condiciones óptimas de operación para la pulverización catódica de dióxido de titanio y de nitruro de titanio.

Se utilizó un equipo de pulverización catódica BALZERS UNION FL-9496 con las siguientes características:

- Cámara cilíndrica de vacío: diámetro= 10 cm, largo= 10 cm.
- Blanco circular de titanio (99,99% de pureza), diámetro= 2,5cm.
- Dos imanes: largo: 5cm, ancho: 1,5cm, espesor: 1,5cm.
- Bomba mecánica.

En la Figura 12 se muestra el equipo de pulverización catódica BALZERS UNION FL-9496.

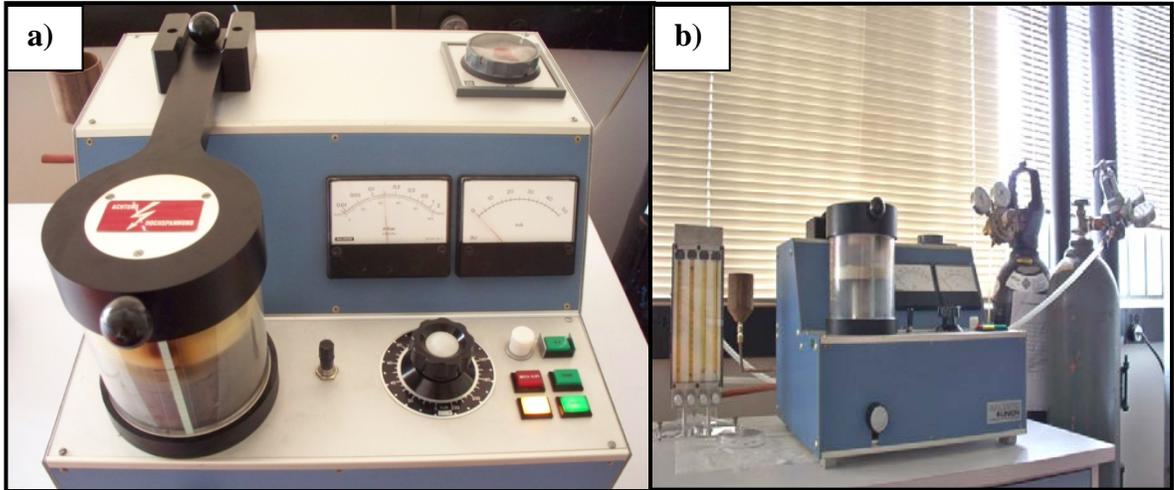


Figura 12. a) Equipo de pulverización catódica BALZERS UNION FL-9496, b) Sistema de pulverización catódica.

En la Figura 13 se puede observar la parte interna de la tapa y de la cámara de deposición del equipo de pulverización catódica.

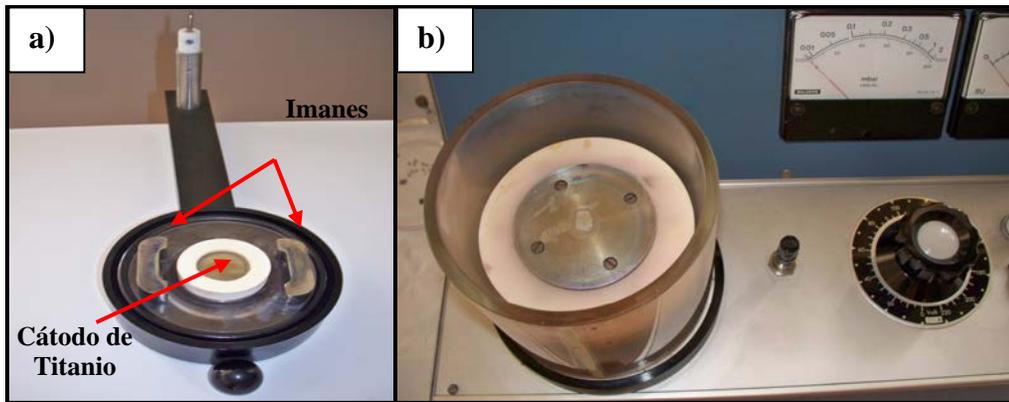


Figura 13. a) Imanes y cátodo de titanio, b) vista interna de la cámara de deposición catódica.

- Gas de bombardeo:

- Argón para la deposición de dióxido de titanio.
- Mezcla de gases: Argón (70%) + Nitrógeno (30%) para la deposición de nitruro de titanio.

El-Hossary, Negm, Abd El-Rahman, Hammad, Templier (2008), encontraron que cuando se utiliza un porcentaje de nitrógeno de 30%, se obtiene la mayor concentración de nitrógeno en la película de TiN depositada mediante pulverización catódica (ver apéndice III).

Para la realización de recubrimientos de nitruro de titanio, se acopló una entrada de gas nitrógeno al equipo de pulverización catódica. El argón y el nitrógeno utilizados no son de alta pureza.

Para la determinación de las condiciones óptimas de operación se introdujo gas argón en la cámara del equipo de pulverización catódica BALZERS UNION FL-9496, y se realizó un estudio de variación de parámetros como que se describe a continuación:

a) Variación de la distancia sustrato cátodo: 2, 3 y 4 cm.

b) Para cada distancia sustrato-cátodo se varió la presión: 0,10; 0,11; 0,12; 0,13; 0,14 y 0,15 mbar.

c) Para una condición de distancia sustrato-cátodo y de presión, se realizó un barrido de voltaje para observar:

- El valor de voltaje en el cual se inicia el plasma (voltaje de ruptura),

- homogeneidad del plasma luego de pasar por el voltaje de ruptura, y

- registrar el máximo voltaje al cual se tiene plasma homogéneo y sin perturbaciones.

En el apéndice IV se pueden observar los datos obtenidos de voltaje de ruptura, rango de voltaje y máximo voltaje de operación del equipo de deposición catódica BALZERS UNION FL-9496.

En la Figura 14 se puede observar la imagen de un plasma homogéneo de color morado. Un plasma homogéneo e intenso indica una ionización adecuada de las moléculas de argón.

La existencia de especies excitadas da lugar a fenómenos de emisión luminosa, originados por procesos continuos de excitación y desexcitación (Albella, 2010).

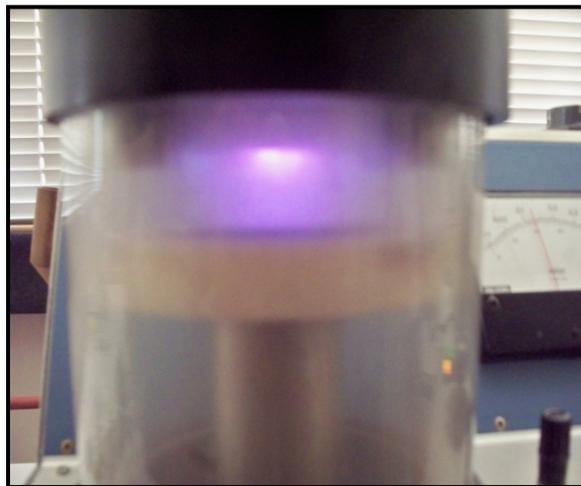


Figura 14. Plasma observado durante la operación del equipo de deposición catódica BALZERS UNION FL-9496.

Para distancias sustrato-cátodo de 2, 3 y 4 cm, se escogieron presiones de 0,10; 0,12 y 0,14 mbar, bajo un voltaje constante de 1300V, con intensidades de corriente de 5, 6 y 7,5mA respectivamente. Posteriormente se realizó pulverización catódica de dióxido de titanio sobre dos sustratos, mica y rejillas de cobre cubiertas con carbón, bajo las condiciones de operación que se muestran en la tabla N°9.

Tabla N° 9. Condiciones de operación del equipo de deposición catódica, para la deposición de TiO₂ sobre rejillas de cobre y mica.

Distancia sustrato-cátodo (cm)	Presión de Operación (mbar) (Tiempo de pulverización catódica: 60min)	Intensidad de Corriente (mA) a 1300V
2	0,10	5
	0,12	6
	0,14	7,4
3	0,10	5
	0,12	6
	0,15	7,5
4	0,10	5
	0,12	6
	0,14	7,5

Se utilizó un voltaje de operación de 1300V, ya que para un valor de presión de operación dado, el valor de la intensidad de corriente a este voltaje tiende a permanecer constante (ver apéndice IV, rango de voltaje de operación para diferentes condiciones de distancia sustrato-cátodo y presión de operación), por lo que se tendrá una descarga sin variaciones que puedan afectar la homogeneidad del plasma.

La deposición de dióxido de titanio sobre mica se realizó para identificar mediante el uso del MFA, cual es la condición de presión y de distancia sustrato- cátodo que permite obtener un recubrimiento uniforme. La deposición sobre rejillas de cobre cubiertas con carbón, se realizó para poder observar las películas delgadas de compuestos de titanio en el microscopio electrónico de transmisión, y obtener información cristalográfica del material depositado a diferentes condiciones de operación del equipo de pulverización catódica.

Con las condiciones de voltaje, distancia sustrato-cátodo catódica y presión de operación escogidas, se realizaron recubrimientos de TiO_2 sobre acero inoxidable 316L a diferentes tiempos de operación (30, 60, 90 y 120 min) para obtener una relación, entre el espesor de la película depositada y el tiempo de pulverización catódica; entonces mediante MFA de fuerza atómica se escogió el recubrimiento que presentó el mayor espesor.

Para recubrimientos de nitruro de titanio se utilizaron las condiciones de operación de pulverización catódica escogidas para recubrimientos de dióxido de titanio, pero adaptando la presión de operación a una mezcla de gases nitrógeno (30%)-argón (70%), para poder obtener el compuesto nitruro de titanio. Se realizó deposición sobre sustratos de acero inoxidable 316L a diferentes tiempos de operación (15, 30, 45 y 60 min) y mediante MFA de fuerza atómica se escogió el recubrimiento que presentó el mayor espesor.

Finalmente se realizó deposición de TiO_2 , TiN y TiN-TiO_2 sobre acero inoxidable 316L, bajo las condiciones óptimas de operación.

Es importante resaltar que en la cámara del equipo de pulverización catódica, 0,07 mbar de presión base corresponden a una mezcla argón y aire (a pesar de que el sistema fue purgado con Ar, es posible que quede un residuo de aire), de la cual no se sabe la proporción de cada uno, y los otros 0,07 mbar de presión es argón que se introdujo a la cámara mediante la válvula dosificadora del equipo de pulverización catódica, obteniéndose finalmente una presión de operación de 0,14mbar.

Recubrimiento de los discos de acero inoxidable 316L con dióxido de titanio

Se realizaron recubrimientos de dióxido de titanio sobre sustratos de acero inoxidable 316L mediante la técnica de pulverización catódica, con un pulverizador catódico marca BALZERS UNION FL-9496, bajo las condiciones óptimas de operación.

Recubrimiento de los discos de acero inoxidable 316L con nitruro de titanio

Se realizaron recubrimientos de nitruro de titanio sobre sustratos de acero inoxidable 316L mediante la técnica de pulverización catódica, con un equipo marca BALZERS UNION FL-9496. Para la deposición se utilizaron las condiciones óptimas de operación.

Recubrimiento con dióxido de titanio sobre discos con recubrimiento de nitruro de titanio

Se realizó la deposición catódica de dióxido de titanio sobre el sustrato acero inoxidable 316L con recubrimiento de nitruro de titanio. Dicho procedimiento se realizó con el equipo de pulverización catódica BALZERS UNION FL-9496.

Luego las muestras de acero inoxidable 316L con los diferentes recubrimientos fueron llevadas a un sistema de inmersión en fluido corporal simulado, con la finalidad de estudiar la bioactividad de los recubrimientos.

Preparación de fluido corporal simulado (FCS) estándar y con exceso de calcio

Para la preparación de FCS estándar y con exceso de calcio, se utilizaron los siguientes materiales:

- Plancha de agitación y calentamiento.
- Beaker de vidrio (PYREX) de 1000mL.
- Matraz aforado de 1000mL.
- pH-metro, CORNING, modelo: pH METER 125.

Se preparó el fluido corporal simulado siguiendo el método propuesto por Kokubo y Takadama (2006). Cada una de las soluciones de fluido corporal simulado estándar y con exceso de 50% de calcio fueron preparadas agregando los reactivos, en el orden que aparece en la tabla N°10, en un beaker de vidrio de 1000mL con 400mL de agua destilada, colocado sobre una plancha de agitación magnética, para mantener un ritmo de agitación constante. Se debe esperar la disolución de un reactivo para la adición

del próximo. Durante la preparación de cada solución se introdujo el electrodo de un pH-metro para garantizar que la solución final tuviera un pH de 7,25.

En la tabla N°10 se encuentran los reactivos necesarios para la preparación de 1L de fluido corporal simulado estándar y fluido corporal simulado con exceso de 50% de calcio.

Tabla N°10. Reactivos para la preparación de fluido corporal simulado (FCS) y fluido corporal simulado con exceso de calcio (FCS-EC), (Kokubo y Takadama, 2006).

Reactivo	Nombre	Cantidad de reactivo (g)		Pureza (%)
		FCS	FCS-EC	
NaCl	Cloruro de Sodio	7,996	7,996	99,5
NaHCO ₃	Carbonato de Sodio	0,350	0,350	99,5
KCL	Cloruro de Potasio	0,224	0,224	99,6
K ₂ HPO ₄	Fosfato de potasio	0,174	0,174	99,8
MgCl ₂ ·6H ₂ O	Cloruro de Magnesio hidratado	0,305	0,305	99
HCl (1N)	Ácido Clorhídrico	40 (mL)	40 (mL)	-
CaCl ₂ ·2H ₂ O	Cloruro de Calcio hidratado	0,372	0,558	99,5
NaSO ₄	Sulfato de Sodio	0,071	0,071	99,5
CNH ₂ (HOCH ₂) ₃	Tris (hidroximetil aminometano)	6,057	6,057	99,5

Luego la solución es llevada a un matraz aforado de 1000mL y se agrega agua destilada hasta la marca del aforo. La solución es almacenada en recipientes de PET (polietileno-tereftalato) y a una temperatura de 10°C, por un tiempo no mayor a 30 días.

Inmersión de las muestras en fluido corporal simulado estándar (FCS) y con exceso de calcio (FCS-EC)

La inmersión en fluido corporal simulado se realizó con la finalidad de observar como es la respuesta de los diferentes recubrimientos (TiO_2 , TiN , y TiN-TiO_2) en presencia de fluido corporal simulado estándar y con exceso de calcio.

Para la inmersión en FCS y en FCS- EC, se utilizaron los siguientes materiales:

- Beaker polimérico de 1000mL.
- Manta de calentamiento.
- Termómetros.
- Reóstatos.
- Cavas de anime.

Se sumergieron en fluido corporal simulado estándar y con exceso de 50% de calcio, muestras de: a) acero inoxidable 316L, b) acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO_2 , c) acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN y d) acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN-TiO_2 .

Las muestras fueron colocadas sobre la base de un beaker polimérico el cual en su exterior tenía una manta de calentamiento conectada a un reóstato, con el fin de mantener la temperatura de la solución en 37°C , la temperatura fue monitoreada con un termómetro el cual estuvo en contacto con la solución durante el tiempo de inmersión, el cual fue de 6 semanas.

En la Figura 15 se puede observar el equipo utilizado para la inmersión en FCS de las muestras de acero inoxidable 316L con los diferentes recubrimientos.

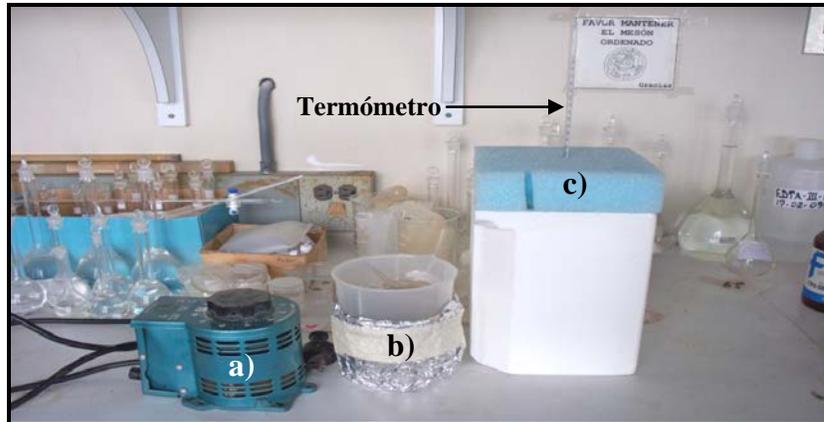


Figura 15. Equipo utilizado para la inmersión de las muestras en FCS. a) Reóstato, b) Beaker polimérico de 1000mL con manta de calentamiento, c) Cava de anime y termómetro.

Se realizó el cambio de las soluciones de fluido corporal simulado estándar y con exceso de calcio cada 7 días, con el fin de evitar que la solución se degradara.

Luego de cumplirse las 6 semanas para cada sistema, las muestras se sacaron del sistema de inmersión y fueron lavadas con agua destilada y secadas con abundante aire para su posterior caracterización.

A continuación se muestra la tabla N°11, donde se puede observar el total de muestras que fueron sumergidas en FCS estándar y con exceso de calcio.

Tabla N°11. Listado de muestras que fueron sumergidas en FCS estándar y en FCS con exceso de 50% de calcio.

MUESTRA N°	CONDICIÓN
1	Acero Inoxidable 316L con acabado especular en FCS estándar, SS316L/FCS
2	Acero Inoxidable 316L con acabado especular en FCS con exceso de calcio, SS316L/FCS/EC
3	Acero Inoxidable 316L con recubrimiento de TiO ₂ en FCS estándar, SS316L/TiO ₂ / FCS
4	Acero Inoxidable 316L con recubrimiento de TiO ₂ en FCS con exceso de calcio, SS316L/TiO ₂ / FCS- EC
5	Acero Inoxidable 316L con recubrimiento de TiN en FCS estándar, SS316L/TiN/ FCS
6	Acero Inoxidable 316L con recubrimiento de TiN en FCS con exceso de calcio, SS316L/TiN/ FCS-EC
7	Acero Inoxidable 316L con recubrimiento de TiN- TiO ₂ en FCS estándar, SS316L/TiN-TiO ₂ /FCS
8	Acero Inoxidable 316L con recubrimiento de TiN- TiO ₂ en FCS con exceso de calcio, SS316L/TiN-TiO ₂ /FCS-EC

Caracterización microscópica de las muestras con recubrimiento

La caracterización microscópica fue fundamental para observar los cambios superficiales de las muestras, luego de los tratamientos superficiales aplicados al acero inoxidable 316L.

Caracterización mediante Microscopía Óptica (MO)

La caracterización se realizó con un microscopio óptico Carl Zeiss modelo Axiovert 25 (Figura 16). Éste equipo se utilizó luego de la etapa de pulido para verificar que las muestras estuvieran exentas de rayas y para la observación de la superficie de los discos de acero inoxidable 316L con sus respectivos recubrimientos.



Figura 16. Microscopio Óptico Carl Zeiss modelo Axiovert 25.

Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis elemental por Dispersión en la Energía de Rayos X (EDX)

Se realizó microscopía electrónica de barrido para obtener información, de la morfología de la superficie de las muestras con recubrimientos y de la composición en peso de las mismas. Para ello se utilizó un microscopio electrónico de barrido HITACHI, modelo S-2400 (Figura 17.a) con voltajes de aceleración de 10kV y 20kV. El EDX permite obtener el análisis químico elemental de la muestra. Las muestras fueron recubiertas con una capa de carbón utilizando un evaporador térmico por calentamiento resistivo marca Balzers modelo BAE 301 (Figura 17.b).

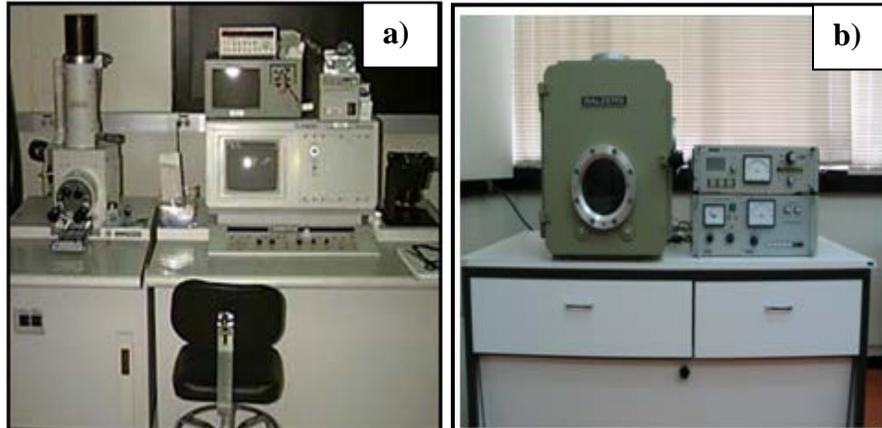


Figura 17. a) Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI, modelo S-2400, b) Evaporador Térmico marca Balzers modelo BAE 301.

Caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 1220 operando a 120KeV, para el análisis microestructural de películas de dióxido de titanio y nitruro de titanio, que fueron depositadas sobre rejillas de cobre (cubiertas con carbón), a diferentes condiciones de operación de deposición catódica.

Luego los patrones de difracción obtenidos fueron caracterizados de la siguiente manera:

- Medición del radio de los aros del patrón de difracción: esta medición se realizó con el programa Crisp2 utilizando como patrón de referencia el patrón de oro. La unidad del valor del radio obtenido en este programa es el píxel; por lo tanto, mediante la Ecuación (1) se transformó el valor de radio en píxel a milímetros.

$$R_2 = \frac{10 * R_1}{126} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

R_1 : valor del radio en píxel.

R₂: valor del radio en milímetros.

Relación: 10mm=126pixels

- Cálculo del espaciamiento d entre los anillos de difracción: el espaciamiento d fue calculado utilizando la Fórmula (1).

$$d_{hkl} = \frac{\lambda * L}{R} \quad \text{Fórmula (1)}$$

Donde:

R: radio del anillo del patrón de difracción (mm).

L: longitud de cámara.

λ : longitud de onda del haz de electrones.

d_{hkl} : espaciado interplanar del anillo (Å).

Para el cálculo de d_{hkl} se consideró el producto $\lambda * L$, como el promedio de los valores de $\lambda * L$ obtenidos a partir del patrón de difracción del oro. Todos los valores obtenidos de d_{hkl} para las películas de TiO₂ y de TiN fueron comparados con los valores reportados en el Joint Committee on Powder Diffraction Standard-International Center for Diffraction Data card (JCPDS-ICDD, copyright PSI Internacional). Mediante el cálculo del valor de d_{hkl} se pudo saber que orientación cristalográfica presentaron las películas obtenidas de dióxido de titanio y de nitruro de titanio.

Caracterización mediante Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

Se llevó a cabo con el uso del microscopio de fuerza atómica AGILENT TECHNOLOGY Modelo 5500, para observar la topografía y el espesor de los diferentes recubrimientos. El equipo se trabajó en modo contacto, se usó un cantiléver de silicio con una constante de fuerza nominal entre 0,02-0,77 N/m.

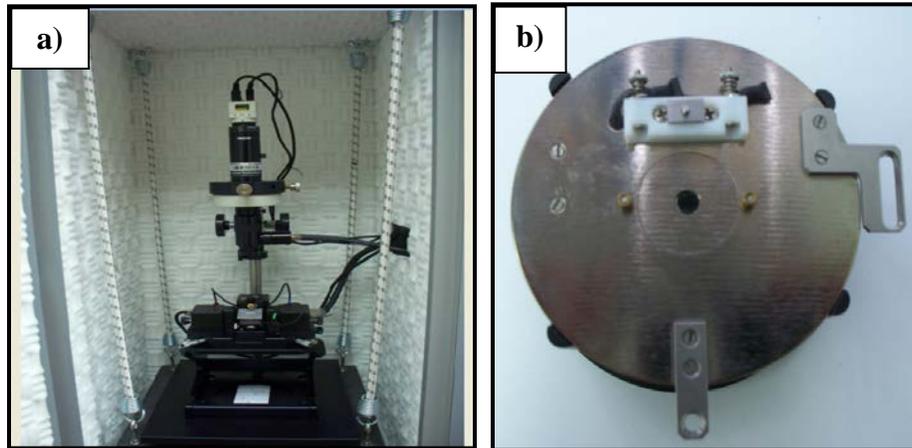


Figura 18. a) microscopio de fuerza atómica AGILENT TECHNOLOGY Modelo 5500,
b) Plataforma donde se coloca la muestra a analizar en el MFA.

Para poder observar los espesores de TiO_2 y de TiN en el microscopio de fuerza atómica, se dibujó una cuadrícula con marcador sobre la muestra de acero inoxidable 316L pulido (comprobándose anteriormente que la tinta es fácil de disolver en etanol o en acetona), luego se realizó el recubrimiento y finalmente se disolvió, la cuadrícula de marcador con recubrimiento, en etanol, quedando al descubierto un patrón definido entre el sustrato de acero y el recubrimiento. En la Figura 19 se puede observar la muestra de acero después del recubrimiento. Para medir el espesor, la punta de cantiléver se posicionó en el límite entre la superficie de acero y el recubrimiento.



Figura 19. Muestra de acero con recubrimiento, acondicionada para medir espesor en MFA.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir del procedimiento experimental. Primero se presentan los resultados obtenidos para el establecimiento de las condiciones óptimas de operación y luego el estudio de la bioactividad del acero inoxidable 316L con los diferentes recubrimientos.

Establecimiento de las condiciones óptimas de operación para la pulverización catódica de TiO_2 y de TiN

En esta sección, primero se presentan los resultados obtenidos para el establecimiento de la distancia sustrato-cátodo y de la presión de pulverización catódica, luego se presentan los resultados para escoger el tiempo de operación.

Establecimiento de la distancia sustrato-cátodo y de la presión de operación para la pulverización catódica de TiO_2

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la caracterización mediante microscopia de fuerza atómica, de recubrimientos de dióxido de titanio realizados a distancias sustrato-cátodo de 2, 3 y 4 cm, y presiones de operación de 0,10; 0,12 y 0,14 mbar; esto con la finalidad de escoger la condición de distancia sustrato- cátodo y presión de operación, que permita obtener un recubrimiento uniforme. Luego se muestra la caracterización mediante microscopia electrónica de transmisión de los diferentes recubrimientos; dicha caracterización permitió observar la microestructura del material depositado a diferentes condiciones de presión de operación y de distancia sustrato- cátodo.

Caracterización por MFA de recubrimientos de TiO_2

En la Figura 20 se pueden observar las imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiO_2 sobre mica, realizado a una distancia sustrato cátodo de 2 cm y presiones de operación de 0,10; 0,12 y 0,14 mbar.

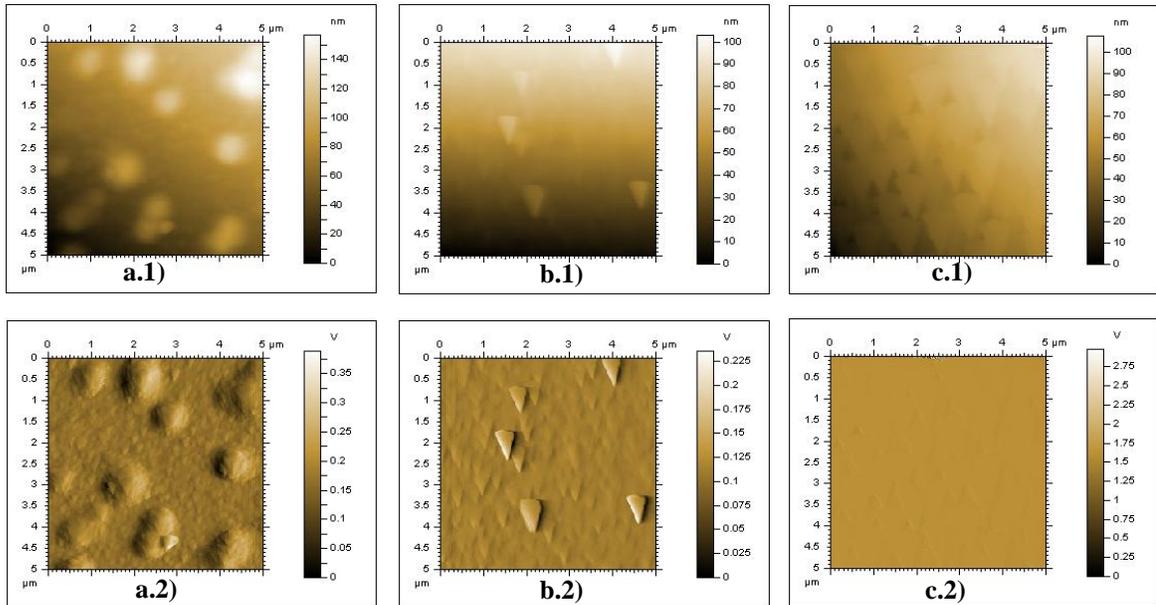


Figura 20. Imagen topográfica y de deflexión (MFA), del recubrimiento de TiO_2 sobre mica, obtenido a una distancia sustrato- cátodo de 2 cm y diferentes presiones de operación. a.1), a.2) 0,10 mbar, b.1), b.2) 0,12 mbar, c.1), c.2) 0,14 mbar.

El microscopio de fuerza atómica permite obtener imágenes topográficas de superficies con una resolución del orden de nanómetros. Las imágenes son obtenidas mediante el barrido de un área seleccionada, la punta barre de derecha a izquierda y genera la imagen topográfica, a través de la medida de la deflexión del cantiléver en el eje Z. La imagen es una convolución entre el radio de la punta y la muestra.

Se observan en la Figura 20, las imágenes obtenidas por MFA de recubrimientos de dióxido de titanio. La Figura 20.a.1) es la imagen de la topografía, generada por la deflexión del brazo (cantiléver) en la zona de estudio. Es posible observar en la escala

superior de dicha figura que el valor de la distancia de barrido es de $5\mu\text{m}$, es decir, para la generación de la imagen se realizó un barrido de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$.

En el lado derecho de la Figura 20.a.2) aparece la escala en voltios (V), esto se debe a la diferencia de la variación de la intensidad del haz del laser debido a la deflexión del cantiléver.

Se puede observar en la Figura 20.a) que el crecimiento de la película empieza con una fina capa de pequeños granos de forma triangular, que luego se van acumulando en sitios preferenciales hasta formarse islas de forma semi-esférica. El crecimiento inicial de una capa delgada puede deberse al fenómeno de fisisorción, el cual, tiene lugar de forma rápida en todos los puntos de la superficie. La posterior formación de agregados aislados es un proceso más lento y ocurre en lugares preferenciales. El crecimiento de las islas prevalece cuando los átomos de la película interaccionan más entre ellos que con el sustrato, es decir, la $E_{\text{ads}} < E_{\text{enl}}$ (Albella et al., 2010).

Este crecimiento de TiO_2 en forma de islas también fue observado por Kim, Choi , Song, Yong Lee, Lee S-J (2002) en su estudio de la influencia de los parámetros de pulverización catódica en la microestructura y morfología de películas delgadas de TiO_2 .

En la Figura 20.b) se aprecia un recubrimiento relativamente uniforme con la presencia de partículas aisladas, y en la Figura 20.c) se puede observar un recubrimiento uniforme, compuesto con granos en forma de V, más grandes que aquellos formados en las películas obtenidas a una menor presión de operación. Esto indica que, al aumentar la presión a una distancia sustrato-cátodo constante, el tamaño de grano del material tiende a aumentar.

El crecimiento competitivo de los cristales hace que tengan forma de V, alargándose a medida que aumenta el espesor. Ha sido reportado (Albella et al., 2010), que capas con esta morfología presentan buenas propiedades mecánicas.

Se puede observar el perfil de alturas (Figura 21) de la superficie de los recubrimientos de TiO₂ realizados a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm y presión de operación de 0,10; 0,12 y 0,14 mbar.

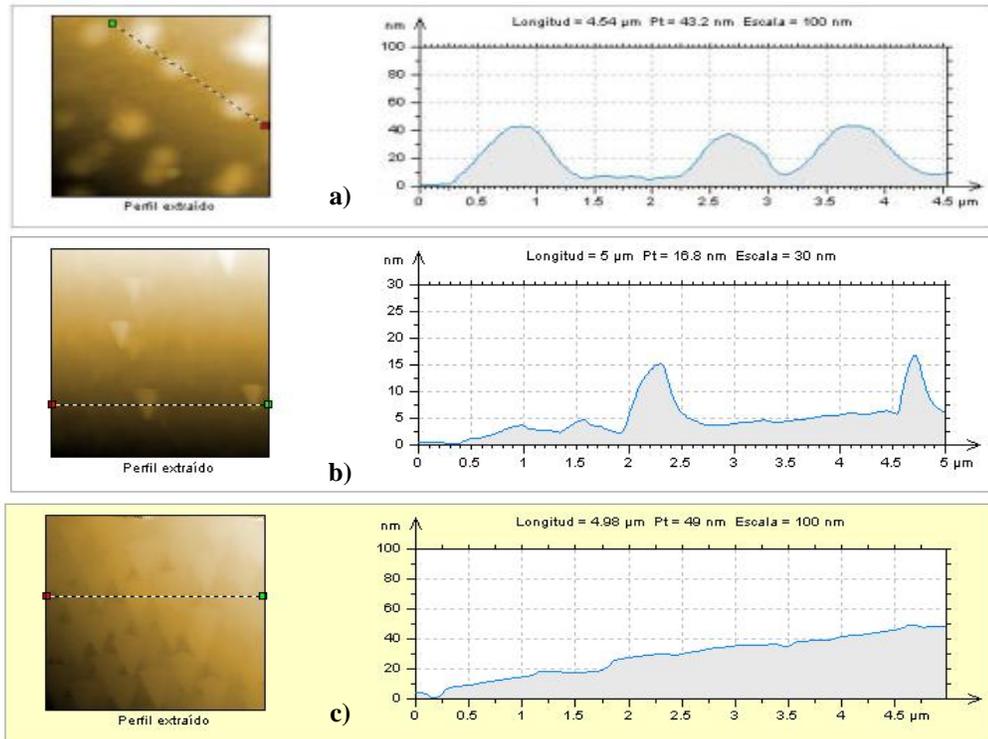


Figura 21. Perfil de altura de núcleos de crecimiento del recubrimiento de TiO₂ realizado a una distancia sustrato- cátodo de 2 cm y a diferentes presiones de operación. a) 0,10 mbar, b) 0,12 mbar, c) 0,14 mbar.

En la Figura 21.a) se muestra el perfil de alturas de los aglomerados de partículas del recubrimiento obtenido a 0,10mbar, el valor de altura para tres de los cúmulos de partículas resultó ser constante y con un valor aproximado de 40nm. La Figura 21.b) muestra que la altura de las partículas aisladas es de aproximadamente 15nm y en la Figura 21.c) se observa un perfil de altura uniforme, sin la presencia de aglomerados que sobresalgan de la superficie del recubrimiento. La formación de esta capa uniforme (Fig. 20.c) puede explicarse mediante el modelo propuesto por Volmer-Weber, donde la $E_{ads} < E_{enl}$. A partir de los átomos que llegan a la superficie se forman agregados de átomos en posiciones donde la energía de enlace con el sustrato es más elevada; la llegada de nuevos átomos da lugar al crecimiento de los núcleos,

dicho crecimiento en la superficie, produce un intercambio de material entre ellos y a medida que crecen los núcleos llega un momento que entran en contacto, formando un entramado con espacios vacíos entre ellos; estos canales vacíos se van llenando hasta obtenerse una capa uniforme (Albella et al., 2010).

Se muestran en la Figura 22 las imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiO_2 sobre mica, realizado a una distancia sustrato cátodo de 3 cm y presiones de operación de 0,10; 0,12 y 0,15 mbar.

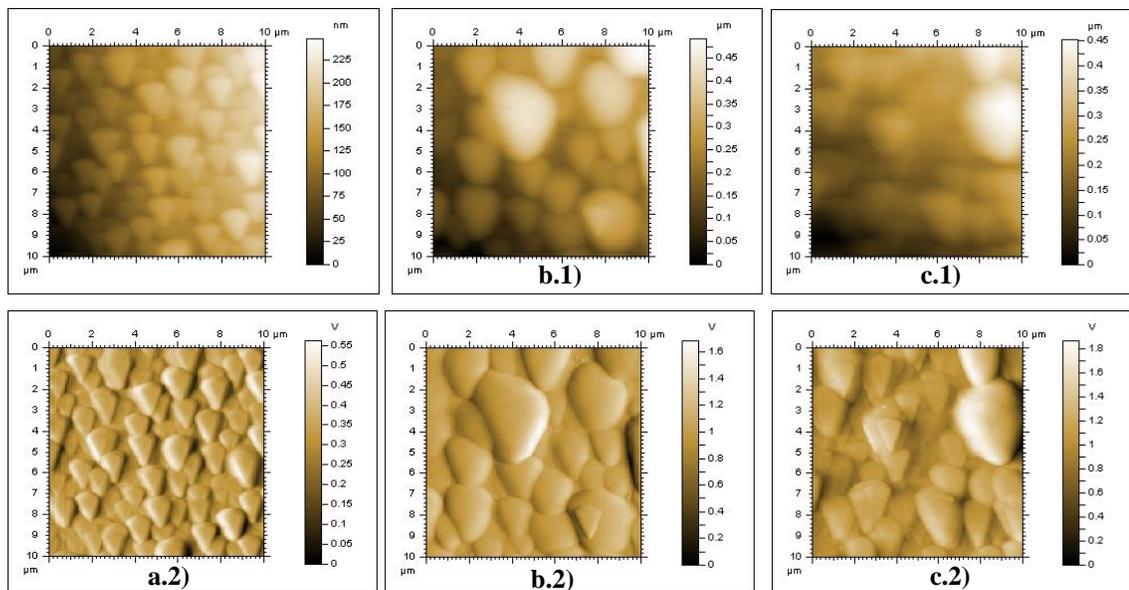


Figura 22. Imagen topográfica y de deflexión (MFA), del recubrimiento de TiO_2 sobre mica, obtenido a una distancia sustrato- cátodo de 3 cm y diferentes presiones de operación. a.1), a.2) 0,10 mbar, b.1), b.2) 0,12 mbar, c.1), c.2) 0,15 mbar

En general, para una distancia sustrato-cátodo de 3cm se pueden observar granos con un tamaño mayor al obtenido a una distancia de 2cm. El tamaño de los granos es ahora mayor, debido probablemente al fenómeno de maduración y coalescencia entre núcleos (Albella, 2010). La Figura 22.a) muestra granos bien definidos en forma de V y con tamaños semejantes entre sí. Al aumentar la presión se observan granos con forma de V y con diferentes dimensiones para las condiciones de presión de 0,12 y 0,15 mbar (Figuras 22.b) y c). Para las condiciones de operación empleadas, parece

que el aumento de la presión de operación favorece el fenómeno de maduración y coalescencia de núcleos de formación de dióxido de titanio.

En la Figura 23 se encuentra el perfil de alturas de la superficie de los recubrimientos de TiO_2 realizados a una distancia sustrato-cátodo de 3 cm y presión de operación de 0,10; 0,12 y 0,15 mbar.

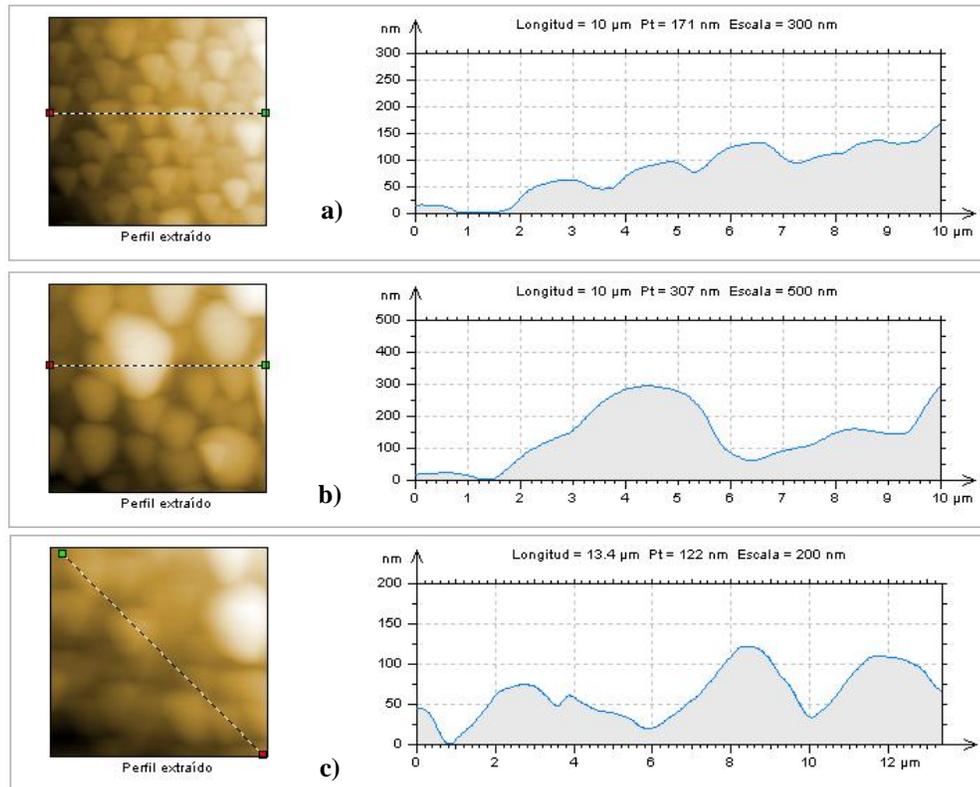


Figura 23. Perfil de altura de núcleos de crecimiento del recubrimiento de TiO_2 realizado a una distancia sustrato- cátodo de 3 cm y a diferentes presiones de operación. a) 0,10 mbar, b) 0,12 mbar, c) 0,15 mbar.

Se observa en la Figura 23.a) un tamaño regular de partículas con una altura alrededor de 50nm, mientras que en las Figuras 23.b) y c) se tienen tamaños irregulares de partículas, entre 50, 100 y 300nm, obteniéndose como resultado recubrimientos de TiO_2 no uniformes. También se puede decir que a medida que aumenta la presión, el tamaño de grano tiende a aumentar.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiO_2 sobre mica (Figura 24), realizado a una distancia sustrato cátodo de 4 cm y presiones de operación de 0,10; 0,12 y 0,14 mbar.

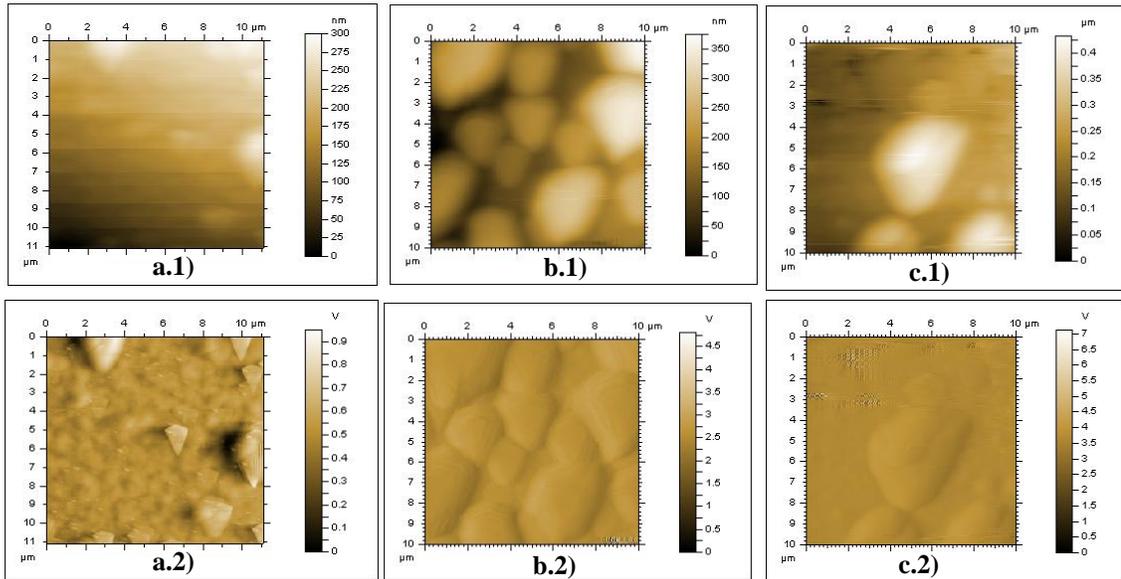


Figura 24. Imagen topográfica y de deflexión (MFA), del recubrimiento de TiO_2 sobre mica, obtenido a una distancia sustrato- cátodo de 4 cm y diferentes presiones de operación. a.1), a.2) 0,10 mbar, b.1), b.2) 0,12 mbar, c.1), c.2) 0,14 mbar

En la Figura 24 se puede observar que todos los recubrimientos presentan partículas de diferentes tamaños creciendo desde la superficie del recubrimiento. En la Figura 24.a) las partículas crecen aisladamente, mientras que en las Figuras 24.b) y c) se observa que las partículas van creciendo juntas, debido posiblemente al fenómeno de coalescencia.

Se puede observar el perfil de alturas (Figura 25) de la superficie de los recubrimientos de TiO_2 realizados a una distancia sustrato-cátodo de 4 cm y presión de operación de 0,10; 0,12 y 0,14 mbar; se aprecia que los núcleos de crecimiento presentan diferentes tamaños, dando como resultado superficies no uniformes.

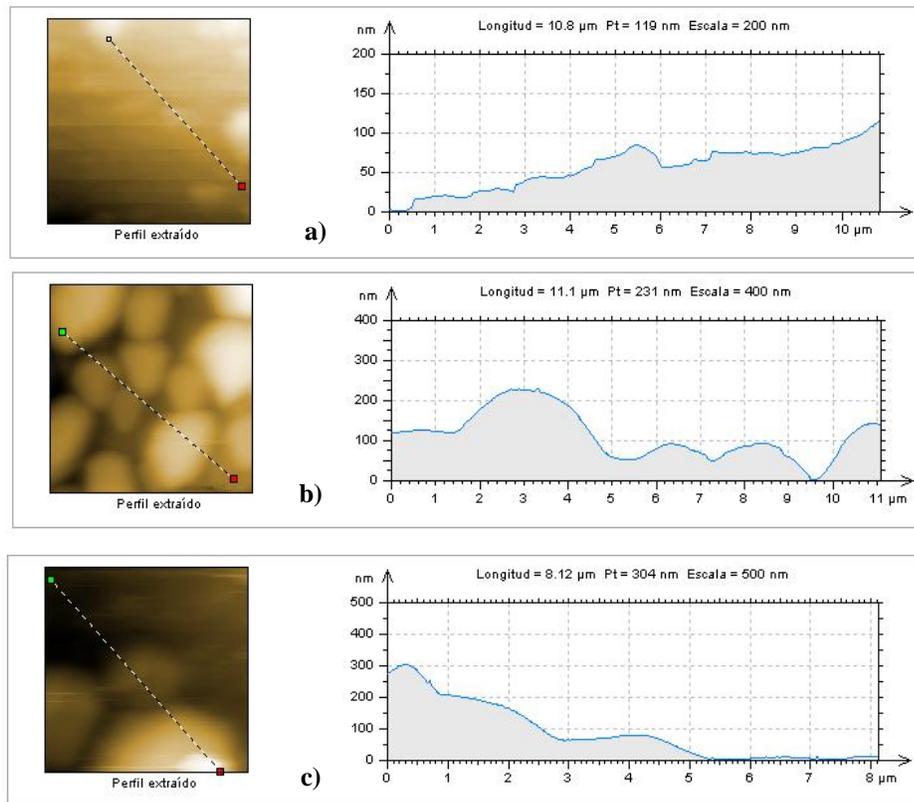


Figura 25. Perfil de altura de núcleos de crecimiento del recubrimiento de TiO_2 realizado a una distancia sustrato- cátodo de 4cm y a diferentes presiones de operación. a) 0,10 mbar, b) 0,12 mbar, c) 0,14 mbar.

De los resultados obtenidos mediante microscopia de fuerza atómica, de recubrimientos de TiO_2 depositados a diferentes condiciones de distancia sustrato-cátodo y presión de operación, se puede apreciar que a medida que aumenta la distancia sustrato cátodo en el equipo de pulverización catódica para la obtención de películas delgadas de TiO_2 , aumenta el tamaño de las partículas que forman la capa depositada. Esto se fundamenta con lo reportado por Barnes, Gerson, Sunil y Hwang

(2003), a distancias sustrato- cátodo cortas la densidad de carga en la cámara del “sputtering” es mucho mayor, resultando granos de menor tamaño.

Con respecto a la influencia de la presión de operación, se observa que el tamaño de grano tiende a aumentar, con el aumento de la presión del gas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la condición de distancia sustrato-cátodo y de presión de operación escogida para realizar la pulverización de TiO_2 sobre acero inoxidable 316L, fue 2cm y 0,14mbar, respectivamente. Se escogió esta condición, ya que el recubrimiento obtenido a estas condiciones resultó ser una capa uniforme (Fig. 20.c). En la Figura 26 se muestra la imagen 3D de dicha capa uniforme de TiO_2 .



Figura 26. Imagen 3D de la superficie del recubrimiento de TiO_2 obtenido a una distancia sustrato-cátodo de 2cm y presión de operación de 0,14mbar.

En la siguiente sección se muestran los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión, esta técnica de caracterización permitió estudiar cómo cambia la microestructura del material depositado según la condición de presión de operación y de distancia sustrato- cátodo empleada.

Caracterización por MET de recubrimientos de TiO₂

A continuación se muestran las imágenes de campo claro y los patrones de difracción de recubrimientos de TiO₂ realizados a distancias sustrato-cátodo de 2 y 3cm, y diferentes presiones de operación.

En la Figura 27 se pueden observar las imágenes obtenidas mediante MET de recubrimientos de TiO₂, realizados a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm y presión de operación de 0,10; 0,12 y 0,14 mbar.

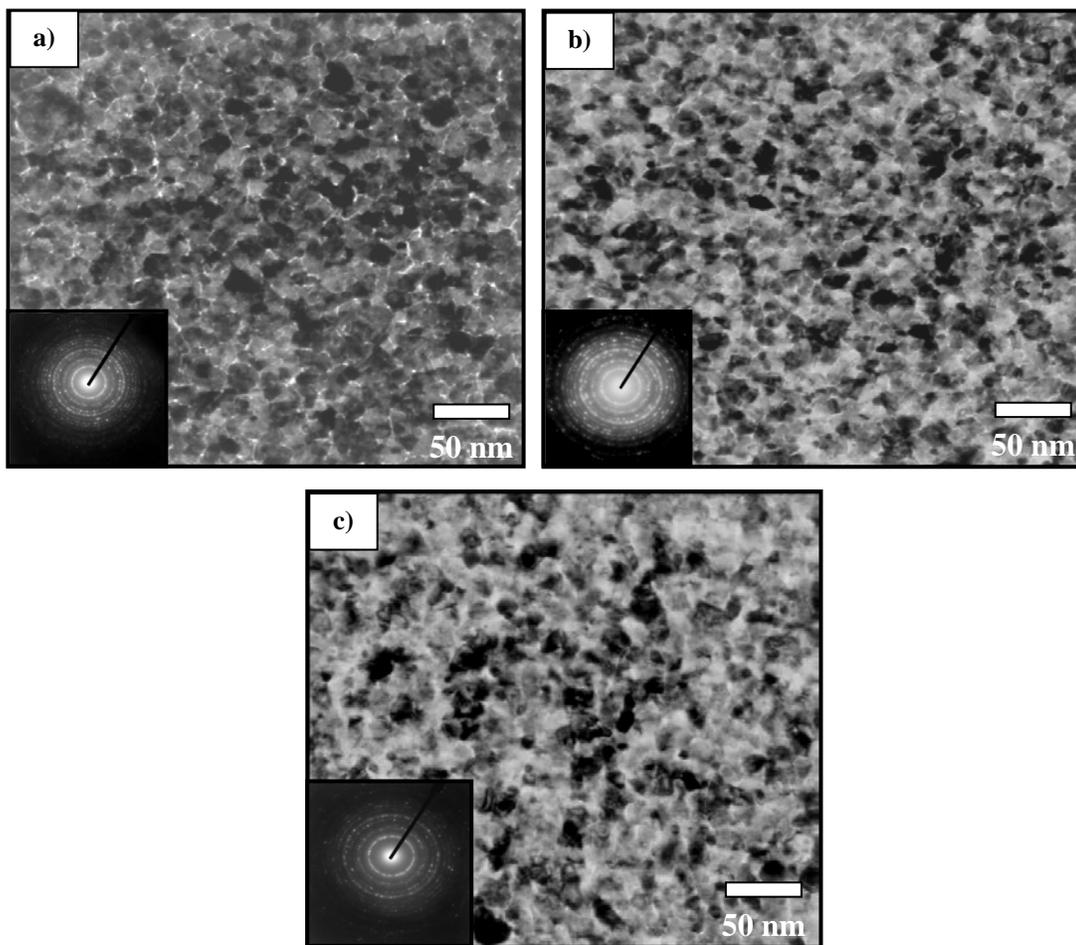


Figura 27. Imagen de campo claro y patrón de difracción, de películas de TiO₂ obtenidas a una distancia sustrato cátodo de 2 cm y diferentes condiciones de presión de operación.
a) 0,10mbar b) 0,12mbar c) 0,14mbar.

Las imágenes obtenidas mediante MET para muestras de TiO_2 , depositadas a una distancia sustrato cátodo de 2 cm y diferentes condiciones de presión de operación (Figura 27. a, b y c), muestran una película con estructura similar (tamaño de grano aproximado entre 10 y 25nm). También se puede apreciar, que a medida que aumenta la presión de operación se tiene una película más homogénea; obteniéndose la película más homogénea para la condición de 0,14mbar (Figura 27.c). Los patrones de difracción de la Figura 27, indican que para los tres casos se tienen muestras policristalinas (ya que el patrón de difracción es un conjunto de anillos concéntricos con el punto central).

Las imágenes obtenidas mediante MET de recubrimientos de TiO_2 , realizados a una distancia sustrato-cátodo de 3 cm y presión de operación de 0,10; 0,12 y 0,15 mbar, se muestran en la Figura 28.

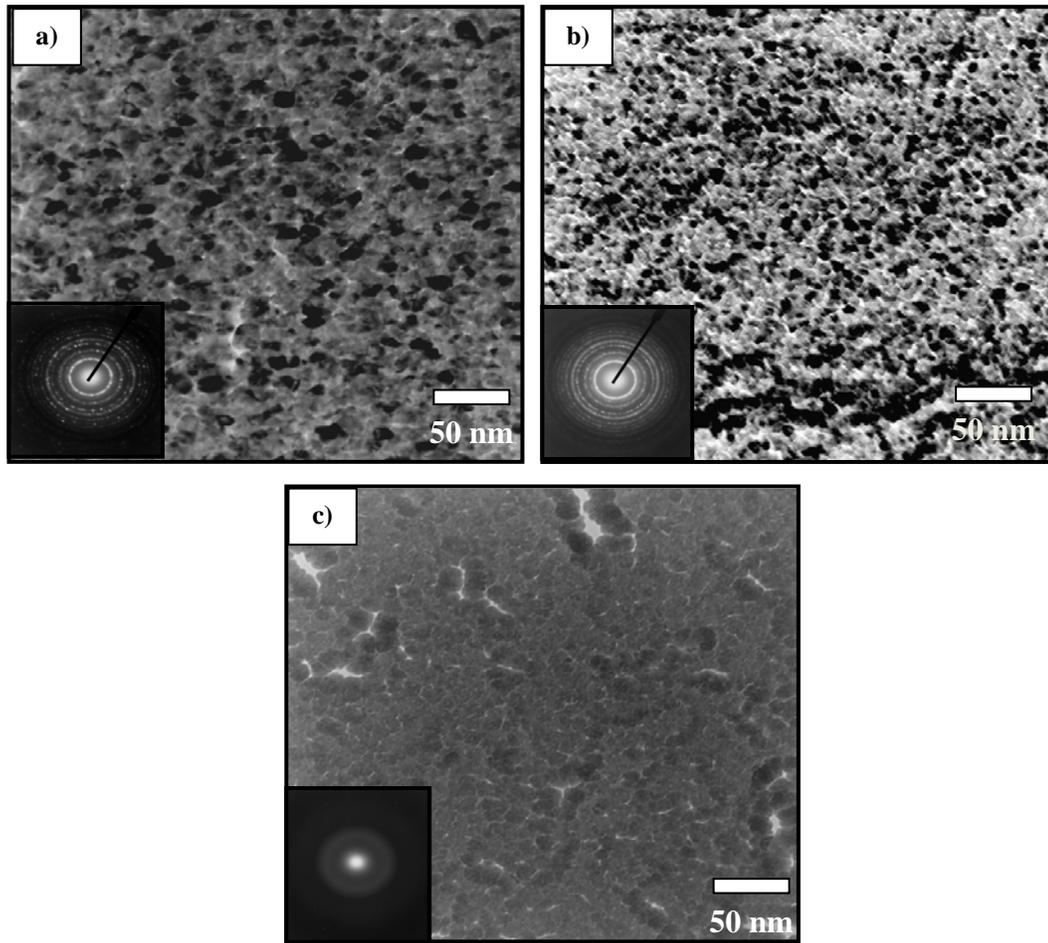


Figura 28. Imagen de campo claro y patrón de difracción, de películas de TiO_2 obtenidas a una distancia sustrato cátodo de 3 cm y diferentes condiciones de presión de operación.
a) 0,10 mbar b) 0,12 mbar c) 0,15 mbar.

Se puede observar que las Figuras 28.a) y b) muestran películas con una microestructura uniforme y patrones de difracción de anillos, entonces las películas obtenidas a una distancia sustrato cátodo de 3 cm y presión de operación de 0,10 mbar y 0,12mbar son policristalinas, mientras que el patrón de difracción de la Figura 28.c) muestra un patrón de difracción difuso, indicando esto que la película obtenida a 0,15mbar posee una estructura amorfa. Por lo tanto si se desea obtener películas policristalinas de TiO_2 a una distancia sustrato-cátodo de 3 cm, no se recomienda emplear una presión de operación de 0,15 mbar. La tendencia observada en los recubrimientos de óxidos de titanio obtenidos a 3cm también se obtuvo para aquellos obtenidos a 4cm.

Los patrones de difracción de anillos, confirman la existencia de rutilo en los recubrimientos obtenidos a 2cm y diferentes presiones de operación (Apéndice V). Okimura, Shibata, Maeda, Tashibana, Nogushi, Tsuchida (1995) asumieron que resulta anatasa de la reacción entre titanio (Ti) neutro y O₂ o O⁻ mientras que el rutilo es formado por la reacción de Ti⁺ con O₂⁺.

En este trabajo, se obtuvieron películas policristalinas con la menor distancia sustrato-cátodo, la cual fue de 2cm, mientras que para distancias sustrato-cátodo mayores de 3 y 4 cm, se obtuvieron películas policristalinas y amorfas dependiendo de la condición de presión de operación. La obtención de películas policristalinas con la menor distancia sustrato-cátodo, coincide con el estudio de Barnes, Gerson, Sunil y Hwang (2003) en el cual concluyeron que se obtiene gran cristalinidad en las películas delgadas depositadas a una distancia bastante cercana al cátodo.

En la Tabla N° 12 se pueden observar las condiciones óptimas de operación para la pulverización catódica de dióxido de titanio y nitruro de titanio.

Tabla N°12. Condiciones óptimas de operación para la pulverización de TiO₂ y de TiN sobre acero inoxidable 316L.

Condiciones	TiO ₂	TiN
Gas de bombardeo	Argón	30%Nitrógeno, 70%Argón
Prevacío, mbar	0,07	0,07
Distancia, cm	2	2
Presión, mbar	0,14	0,14
Voltaje, V	1300	1300
Corriente, mA	7,4	7,4

Luego de escoger las condiciones óptimas de presión de operación y distancia sustrato-cátodo, se realizó deposición de TiO₂ y de TiN sobre sustratos de acero inoxidable 316L bajo las condiciones mostradas en la Tabla N°12 y a diferentes tiempos de pulverización catódica. Al sustrato de acero se le realizó tratamiento

mecánico (lijado y pulido), con la finalidad de acondicionar la superficie para los recubrimientos.

Caracterización de la superficie del acero inoxidable 316L

A continuación se presenta la caracterización mediante microscopía óptica y microscopía de fuerza atómica del acero inoxidable 316L, luego de la preparación superficial para la pulverización de TiO_2 y TiN .

En la Figura 29 se puede observar la imagen obtenida por microscopía óptica de la superficie del acero inoxidable 316L desbastado a 600 Grit y con acabado especular. Se observa la superficie del acero desbastado a 600 Grit (Figura 29.a) con surcos paralelos, distribuidos uniformemente en toda la superficie, resultado del desbaste con papel de carburo de silicio.

Se puede apreciar en la Figura 29.b) la superficie con acabado especular, exenta de rayas, proveniente de la etapa de pulido. La caracterización con el microscopio óptico se utilizó con el fin de garantizar superficies totalmente pulidas antes de realizar los recubrimientos delgados de TiO_2 y de TiN . El acabado especular de la superficie de acero, garantiza que la superficie del sustrato no tenga efecto sobre la topografía del recubrimiento.

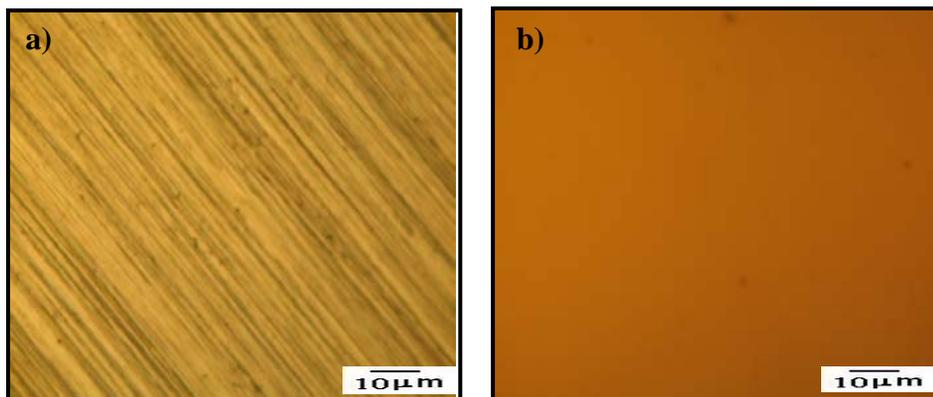


Figura 29. Micrografía obtenida por MO de la superficie del Acero Inoxidable 316L. a) Desbastado 600 Grit, b) Acabado especular.

En la Figura 30 se muestra la imagen topográfica y de deflexión, de la superficie de acero inoxidable 316L (SS 316L) pulido, obtenida mediante MFA.

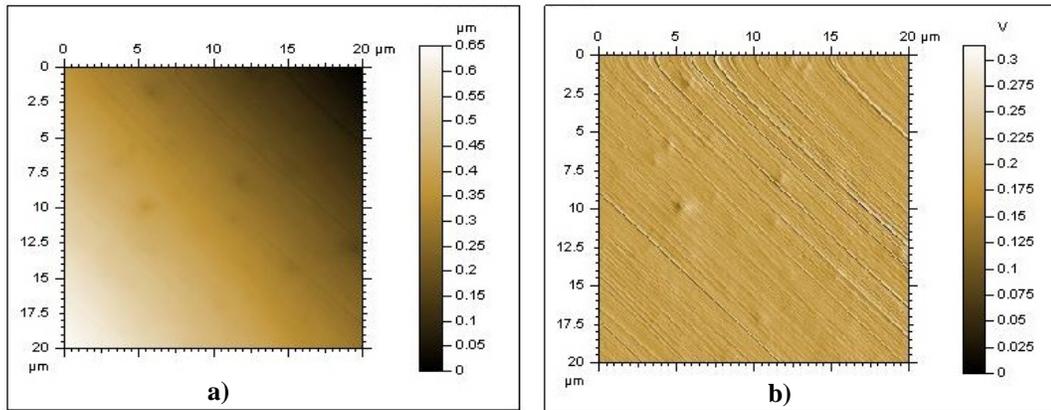


Figura 30. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión, del acero inoxidable 316L (SS316L) pulido.

Se aprecia en la Figura 30.a) una diferencia de color entre el extremo inferior izquierdo y el superior derecho, esto se debe a que la plataforma donde se coloca la muestra posee una leve inclinación, la cual se puede apreciar claramente en la Figura 31.a); la diferencia de color no tiene relación con el valor de la rugosidad superficial de la muestra. En la Figura 31.b) este error en la inclinación fue corregido, y los valores presentados son exclusivamente de la rugosidad debido a la presencia de surcos paralelos generados durante el pulido de la superficie; también se detallan algunas protuberancias de unos pocos nanómetros que pueden ser defectos propios del material, los cuales no tienen una influencia significativa en el acabado final. Del perfil de rugosidad (Figura 31.b) de la superficie de acero inoxidable 316L pulido; se considera como valor aproximado de la rugosidad al valor de “medida de profundidad”, cuyo promedio para este caso fue de $0,011\mu\text{m}$ (11nm), dicho valor es bastante similar al obtenido en otros estudios de modificación superficial del acero inoxidable 316L (Chacón, 2007; Figueira, 2009).

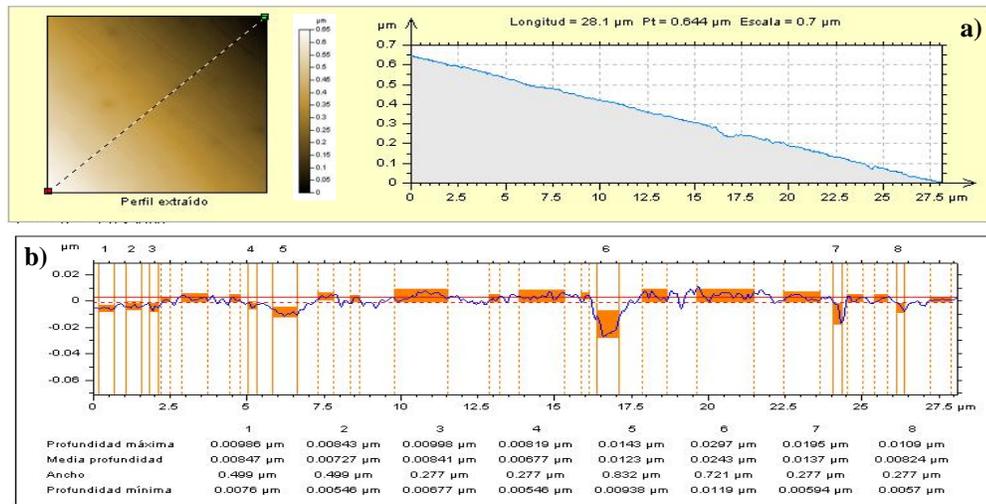


Figura 31. a) Perfil de altura, b) perfil de rugosidad, del acero inoxidable 316L (SS316L) pulido.

Luego de tener los sustratos de acero inoxidable 316L pulidos, se realizó pulverización catódica de TiO_2 y TiN a diferentes tiempos. A continuación se muestra la caracterización mediante microscopía óptica, microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido de dichos recubrimientos.

Establecimiento del tiempo de operación para la pulverización catódica de TiO_2 y de TiN sobre el sustrato de acero inoxidable 316L

Caracterización por MO de recubrimientos de TiO_2 y de TiN , depositados a diferentes tiempos de pulverización catódica

En esta sección se presentan las imágenes obtenidas por MO de los recubrimientos de TiO_2 y de TiN , depositados a diferentes tiempos de operación.

En la Figura 32 se encuentran las imágenes de la superficie de los recubrimientos de TiO_2 , realizados en el pulverizador catódico (BALZERS UNION FL-9496) a diferentes tiempos de operación (30, 60, 90 y 120 min)

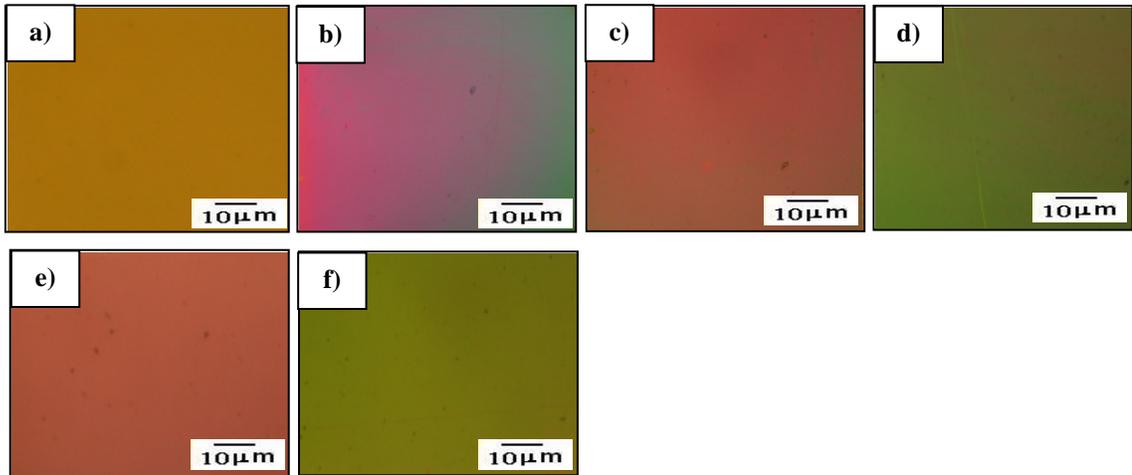


Figura 32. Micrografía obtenida por MO de la superficie de recubrimientos de TiO_2 . Tiempos de pulverización catódica: a) 30min, b) 60min, c) y d) 90min, e) y f) 120min.

Se pueden observar en la Figura 33 imágenes de las muestras de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO_2 .



Figura 33. Fotografía de muestras de Acero Inoxidable 316L con diferentes espesores de película de TiO_2 (Espesores de izq. a der.: 100, 150, 350 y 400nm).

En los recubrimientos de TiO_2 que se muestran en las Figuras 32 y 33, se puede apreciar un color dorado tenue para la muestra con espesor de 100nm y un recubrimiento multicolorado para espesores entre 150 y 400nm. El aspecto multicolorado de la película de TiO_2 coincide con lo reportado por Zumeta, Espinosa y Ayllon (2002). Los óxidos de titanio van desde el TiO hasta el Ti_7O_{12} , cada uno de los cuales muestran una gradación diferente, y para capas delgadas, muestran una superficie multicolorada (Pino J., 2008). El aspecto multicolorado de las capas de TiO_2 también puede deberse a un espesor no uniforme. Es conocido que diferentes espesores dispersan la luz a diferentes longitudes de onda, por lo cual es posible cualitativamente inferir diferencias de espesor a través de las propiedades ópticas (Chacón J., 2007).

En la Figura 34 se encuentran las imágenes de la superficie de los recubrimientos de TiN, realizados en el pulverizador catódico a diferentes tiempos de operación (15, 30, 45 y 60 min)

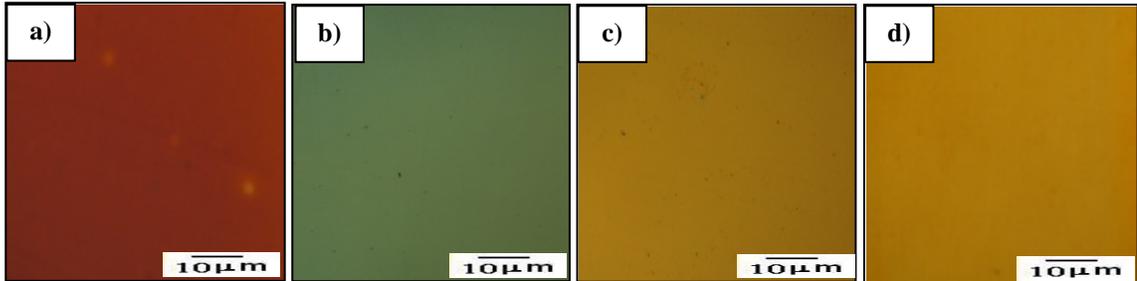


Figura 34. Micrografía obtenida por MO de la superficie de recubrimientos de TiN. Tiempos de pulverización catódica: a) 15min, b) 30min, c) 45min, d) 60min.

Es posible observar (Figura 34) que los recubrimientos de TiN presenta un color homogéneo para cada condición. Según lo reportado por Vera, Ares, Lamas y Schvezov (2008), un color de película homogéneo implica un espesor uniforme.

La Figura 35 muestra los diferentes colores que reflejan los recubrimientos de TiN para espesores de 25, 50, 100 y 140 nm, dichos colores son morado, azul, plateado y dorado intenso, en orden creciente de espesor. El color dorado obtenido para la muestra de 140nm, es característico de las películas de TiN. En los estudios de pulverización catódica de películas delgadas de nitruro de titanio, Jeyachandran, Narayandass, Mangalaraj, Areva, Mielczarski (2007) y Borah, Pal, Bailung, Chutia (2008), obtuvieron películas estequiométricas de TiN de color dorado.



Figura 35. Fotografía de muestras de Acero Inoxidable 316L con diferentes espesores de película de TiN (Espesores de izq. a der.:25, 50, 100 y 140nm).

Caracterización por MFA y MEB con análisis elemental por Dispersión en la Energía de Rayos X (EDX) de recubrimientos de TiO_2 y de TiN , depositados a diferentes tiempos de pulverización catódica

La caracterización por microscopía de fuerza atómica se realizó con el fin de obtener el valor del espesor y la topografía de los recubrimientos de TiO_2 y de TiN sobre acero inoxidable 316L. La caracterización mediante microscopia electrónica de barrido y EDX permitió obtener información de la composición elemental (% en peso) de los recubrimientos.

MFA y MEB de Recubrimientos de TiO_2

En la Figura 36 se observa las imagen topográfica y de deflexión de la superficie de acero inoxidable 316L y del recubrimiento de TiO_2 , realizado en un tiempo de pulverización catódica de 30min.

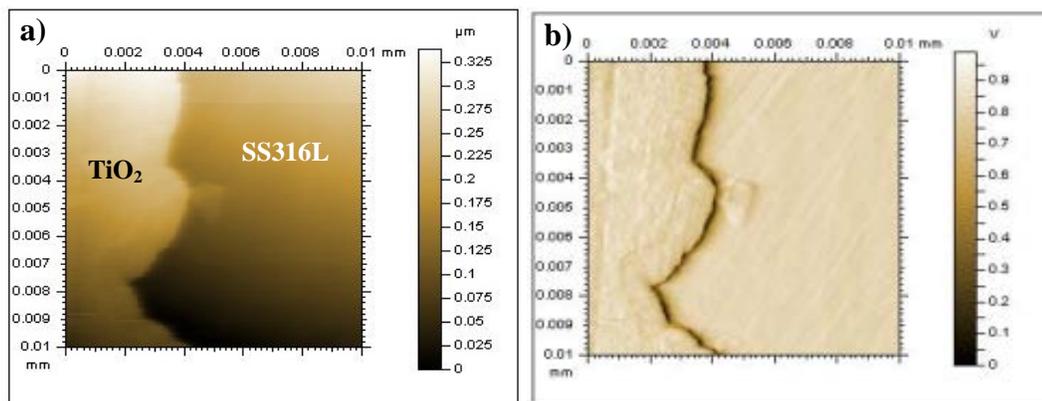


Figura 36. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiO_2 sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 30min. a) Imagen topográfica, b) imagen de deflexión.

Se aprecia (Figura 36) una capa densa y homogénea de TiO_2 . El espesor de las películas fue determinado mediante la medición de la altura del escalón formado entre el depósito cerámico y el sustrato de acero inoxidable 316L. Esta medición se puede observar en la Figura 37, obteniéndose que el espesor del recubrimiento de TiO_2 para un tiempo de pulverización de 30 min es uniforme y con un valor aproximado de 100nm.

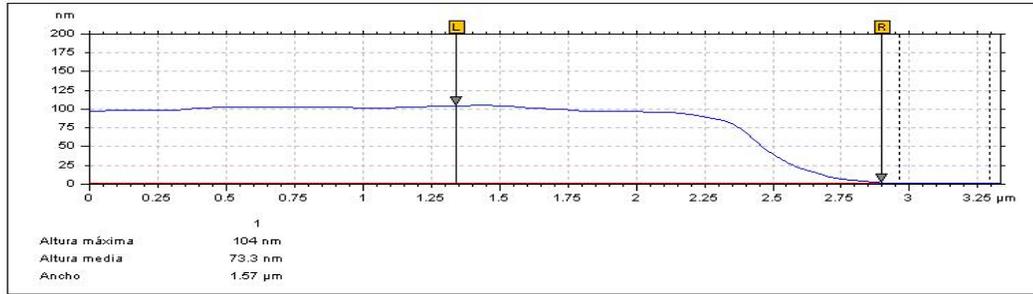


Figura 37. Espesor del recubrimiento de TiO_2 , para un tiempo de pulverización catódica de 30min.

Las imágenes de la Figura 38 corresponden a la superficie del recubrimiento y al análisis químico elemental de la superficie del recubrimiento de TiO_2 . La imagen 38.a) corrobora la homogeneidad observada en la imagen de MFA (Figura 36.a).

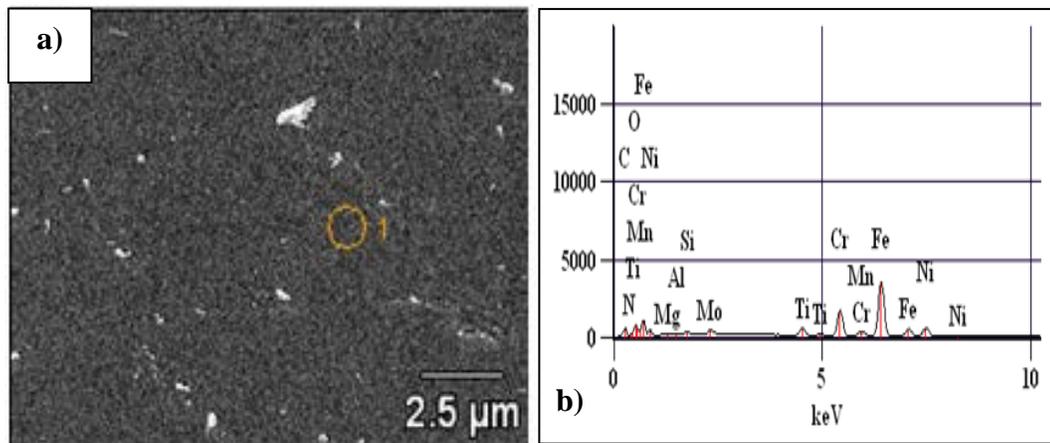


Figura 38. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiO_2 sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 30min, espesor: 100nm, voltaje: 20kV, b) análisis elemental (EDX).

En la Tabla N°13 se puede observar la composición en peso del titanio y el oxígeno, como era de esperar; también se encuentran presentes los elementos del acero inoxidable 316L.

Tabla N°13. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de Acero inoxidable 316L-TiO₂ con espesor de 100nm.

Condición	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
% en peso Ti O ₂ 30min_pt1	4,40	0,51	0,44	0,79	3,93	16,56	1,64	56,26	12,62	2,50

pt1: zona 1 de la Fig. 38.a.

Se puede observar en la Figura 39 las imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiO₂, el cual se obtuvo en un tiempo de pulverización catódica de 60min.

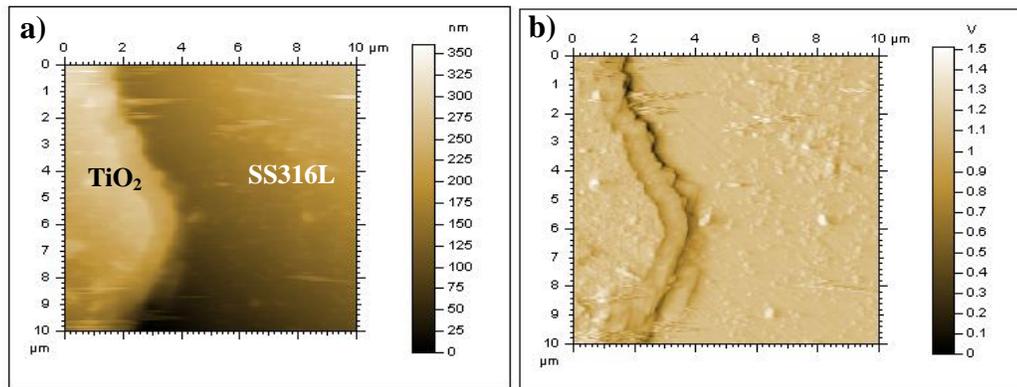


Figura 39. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiO₂ sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 60min. a) Imagen topográfica, b) imagen de deflexión.

Se aprecia que este recubrimiento es denso y homogéneo (Figura 39). Según lo observado en la Figura 40, el recubrimiento presenta un espesor aproximado de 150nm.

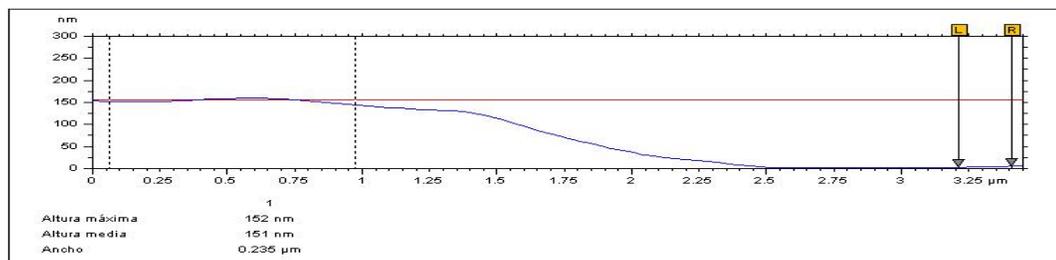


Figura 40. Espesor del recubrimiento de TiO₂, para un tiempo de pulverización catódica de 60min

En la Figura 41 se muestra la imagen MEB y el EDX de la superficie del recubrimiento de TiO_2 , se puede apreciar que este es uniforme.

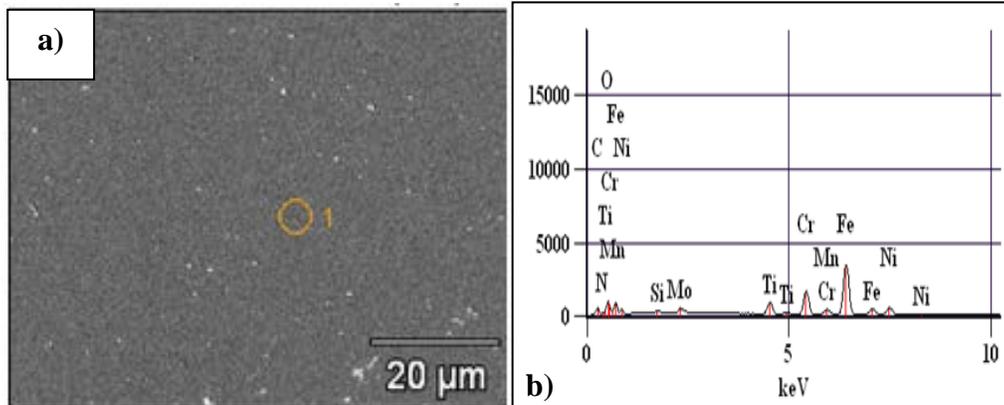


Figura 41. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiO_2 sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 60min, espesor: 150nm, voltaje: 20kV, b) análisis elemental (EDX).

Se puede observar en la Tabla N°14 que el contenido en peso de oxígeno aumentó de 4,40% a 6,41% y el de titanio aumentó de 3,93% a 6,44%, ya que se trata de una película de mayor espesor (Tablas N°13 y 14).

Tabla N°14. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de TiO_2 - Acero inoxidable 316L con espesor de 150nm.

Condición	O	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
% en peso <i>TiO₂ 60min_pt1</i>	6,41	0,77	6,44	16,06	1,76	54,04	12,02	2,50

pt1: zonal de la Fig. 41.a.

En la Figura 42 se puede observar la imagen obtenida por MFA del recubrimiento de TiO_2 , el cual fue sintetizado en un tiempo de pulverización catódica de 90min.

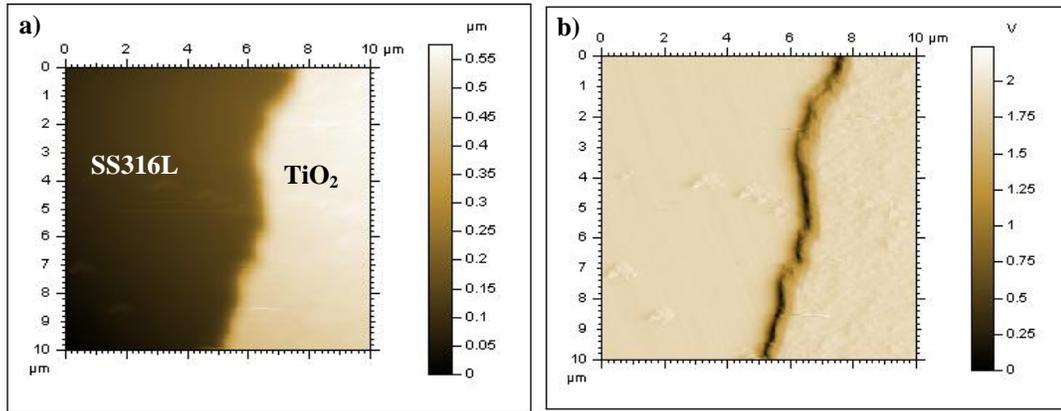


Figura 42. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiO_2 sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 90min. a) Imagen topográfica, b) imagen de deflexión.

Se puede observar (Figura 42) que se obtuvo una capa densa y homogénea de TiO_2 , con un espesor aproximado de 300nm (Figura 43).

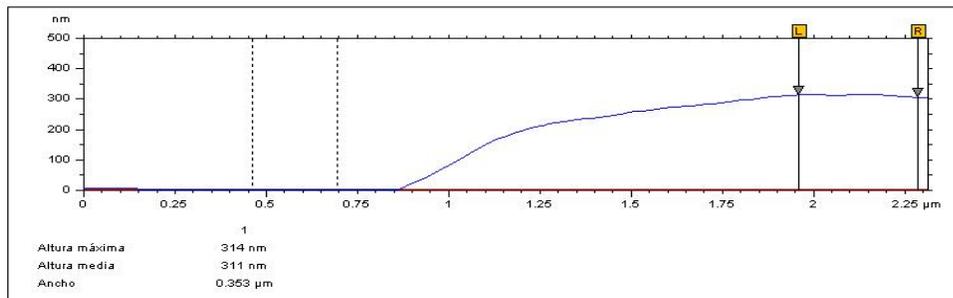


Figura 43. Espesor del recubrimiento de TiO_2 para un tiempo de pulverización catódica de 90min.

En la Figura 44 se muestra la imagen MEB y el EDX de la superficie del recubrimiento de TiO₂, obtenido durante un tiempo de 90min.

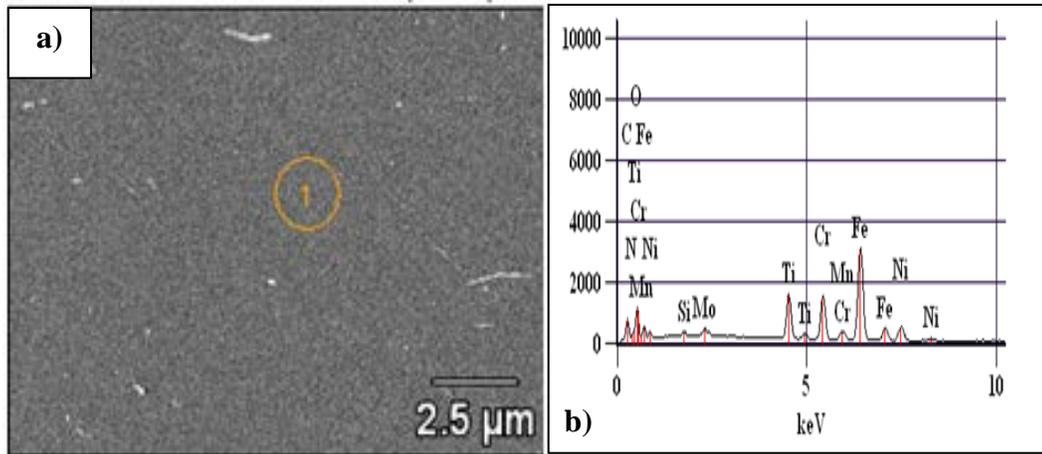


Figura 44. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiO₂ sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 90min, espesor: 300nm, voltaje: 20kV, b) análisis elemental (EDX).

Puede observarse en la Tabla N°15 que el contenido de titanio es casi el doble que en el caso anterior (Tabla N°14), esto va en concordancia con el aumento en el espesor de la película, el cual es casi el doble del valor anterior

Tabla N°15. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de TiO₂- Acero inoxidable 316L con espesor de 300nm.

Condición	O	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
% en peso Ti O ₂ 90min_pt1	9,73	0,81	11,99	14,53	1,55	48,33	10,64	2,42

pt1: zona 1 de la Fig. 44.a.

Se puede observar en la Figura 45 la imagen obtenida por MFA del recubrimiento de TiO_2 , obtenido luego de 120min de pulverización catódica.

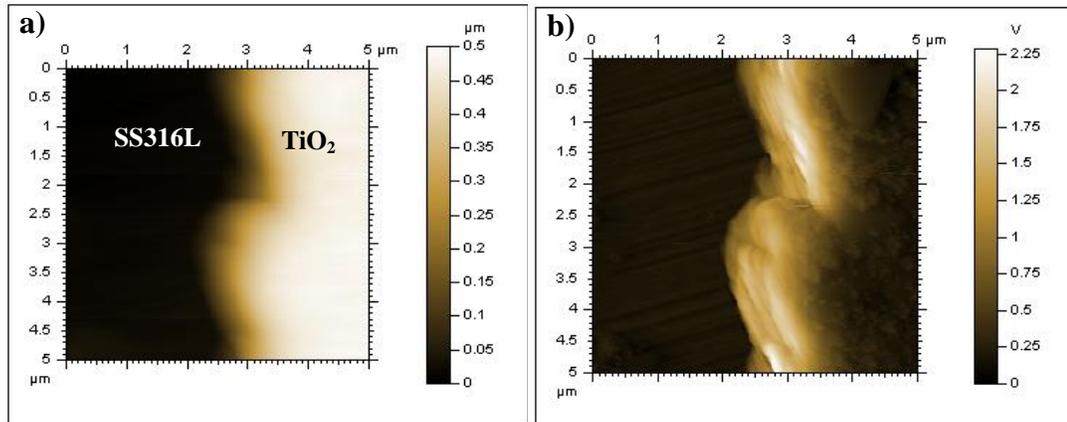


Figura 45. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiO_2 sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 120min. a) Imagen topográfica, b) imagen de deflexión.

Para un tiempo de pulverización catódica de 120 min se obtuvo un recubrimiento bastante denso (Figura 45), con un espesor aproximado de 400nm (Figura 46).

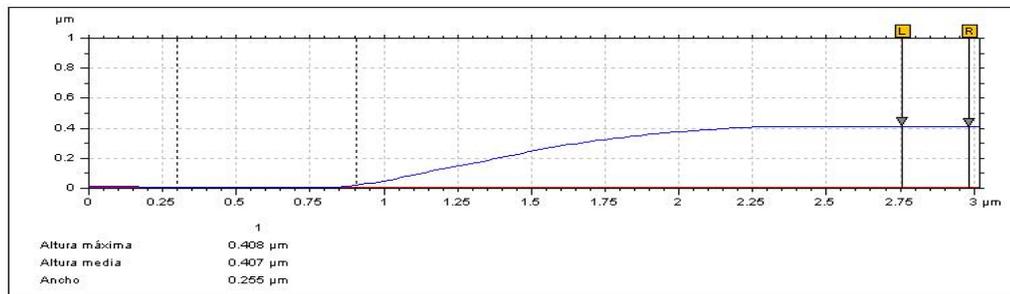


Figura 46. Espesor del recubrimiento de TiO_2 , para un tiempo de pulverización catódica de 120min.

Se puede afirmar, que para las condiciones de operación utilizadas se obtienen recubrimientos densos y homogéneos de TiO_2 .

En la Figura 47 se muestra la imagen MEB y el análisis EDX del recubrimiento uniforme de TiO₂, obtenido luego de un tiempo de pulverización catódica de 120min.

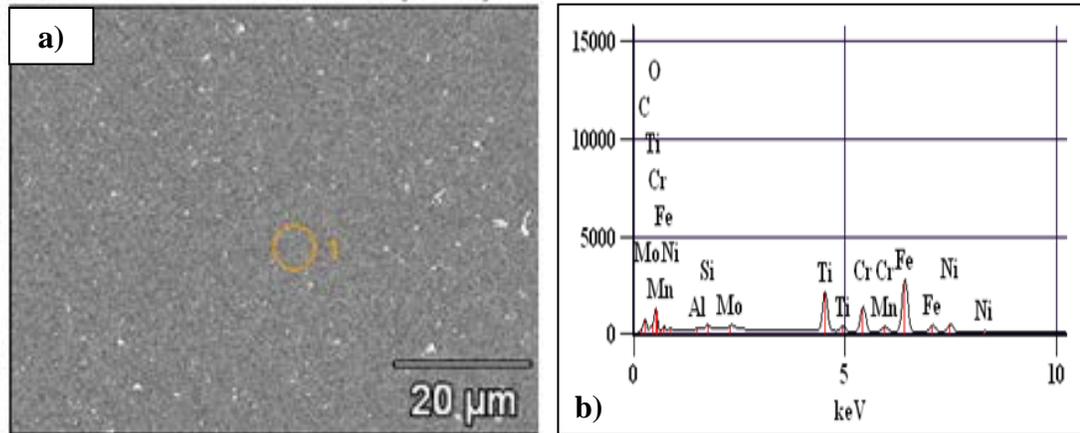


Figura 47. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiO₂ sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 120min, espesor: 400nm, voltaje: 20kV, b) análisis elemental (EDX).

Se puede observar en la Tabla N°16 que la cantidad de titanio y de oxígeno es mayor que en los casos anteriores, con 16,99% y 12,30% en peso de Ti y O, respectivamente. Esto debido al mayor espesor del recubrimiento; también se puede apreciar que los valores de los elementos del acero inoxidable 316L se ven atenuados.

Tabla N°16. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de TiO₂- Acero inoxidable 316L con espesor de 400nm.

<i>Condición</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>
<i>% en peso Ti O₂ 120min_pt1</i>	12,30	0,43	0,98	16,99	13,22	1,27	43,29	9,47	2,05

pt1: zona 1 de la Fig. 47.a.

El contenido de oxígeno en las películas, se debe a la presencia de oxígeno residual en la cámara del “sputtering”. Está reportado que el titanio incorpora muy fácilmente oxígeno a su estructura, cuando existe un residual de oxígeno incluso en condiciones de ultra- alto vacío (menor que 10⁻⁷mbar) (Siva R., Sun Y., 2011). En el caso de este

trabajo experimental, el vacío de la cámara es de 0,14mbar, el cual es considerado un vacío medio (Urbina et al., 1997).

De las imágenes MEB obtenidas de la superficie del recubrimiento de TiO_2 para diferentes tiempos de pulverización, en general se puede decir que los recubrimientos obtenidos son uniformes. Se podría decir que el mecanismo de crecimiento de las películas de dióxido de titanio corresponde al modelo de Frank van der Merwe, donde la energía de adsorción es mayor que la energía de enlace ($E_{\text{ads}} > E_{\text{enl}}$) y por lo tanto los átomos se fijan a la superficie formando una capa uniforme sin presencia de aglomerados.

Del análisis de dispersión en la energía de rayos X (EDX) realizado a los recubrimientos, se obtuvo que a medida que aumenta el tiempo de pulverización, aumenta el porcentaje de oxígeno y de titanio en las muestras; dichos resultados son coherentes con el hecho de que al aumentar el tiempo de pulverización aumenta el espesor del recubrimiento, entonces al tener una mayor cantidad de material depositado, el porcentaje en peso de titanio y de oxígeno es mayor.

En la Tabla N°17 se encuentran un resumen de los valores de espesor de película de TiO_2 sobre acero inoxidable 316L para diferentes tiempos de pulverización catódica.

Tabla N°17. Valores de espesor de película de TiO_2 para diferentes tiempos de pulverización catódica.

Tiempo, min	Espesor, nm
30	100
60	150
90	300
120	400

Con los valores que se muestran en la Tabla N°17 se elaboró el gráfico N°1, en el cual se puede observar la relación de espesor vs. tiempo, obtenida para la deposición de TiO_2 sobre acero inoxidable 316L.

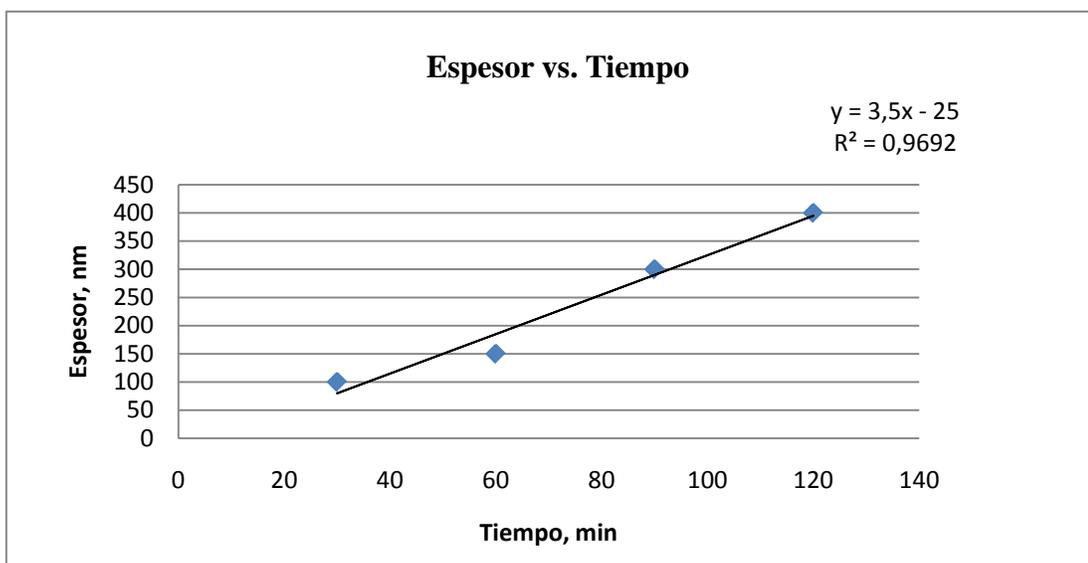


Gráfico N°1. Relación espesor-tiempo de recubrimientos de TiO_2 .

Se puede observar (Gráfico N°1, Tabla N°17), que a medida que aumenta el tiempo de pulverización, aumenta el espesor de la película de TiO_2 , entonces se puede decir que el comportamiento del crecimiento de las películas de TiO_2 fue lineal. Según la pendiente de la curva de espesor-tiempo, se tiene que la tasa de deposición de TiO_2 fue de 3,5nm/min, para las condiciones de operación empleadas.

MFA y MEB de Recubrimientos de TiN

A continuación se mostraran las imágenes obtenidas mediante MFA de los recubrimientos de TiN realizados sobre acero inoxidable 316L a diferentes tiempos de pulverización catódica. En la Figura 48 se puede observar la imagen obtenida por MFA del recubrimiento de TiN, el cual fue obtenido por pulverización catódica con un tiempo de operación de 15min.

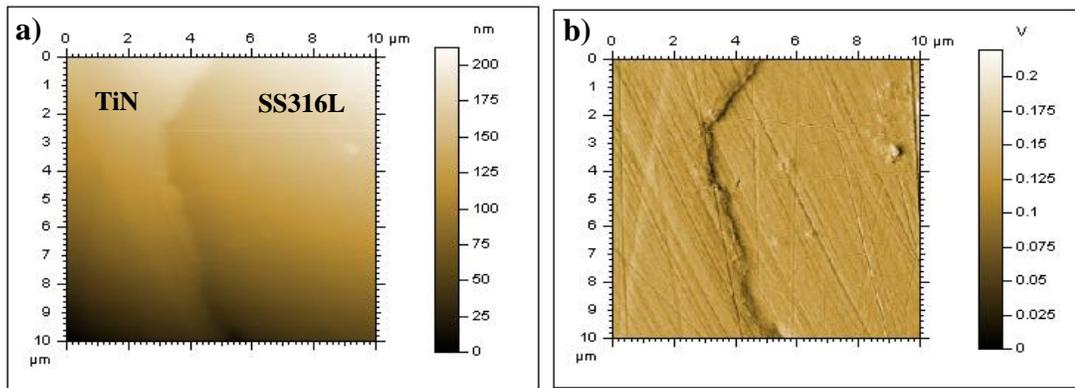


Figura 48. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 15min. a) Imagen topográfica, b) imagen de deflexión.

Se puede apreciar en la Figura 48 una fina capa de nitruro de titanio, la cual resultó ser bastante uniforme, sin embargo se observan rayas superficiales en ambas superficies, nitruro y acero, esto se debe al tratamiento realizado para poder observar el espesor del recubrimiento en el microscopio de fuerza atómica.

En la Figura 49 se puede observar el espesor de la película de TiN luego de un tiempo de pulverización catódica de 15 min, es de 25nm aproximadamente.

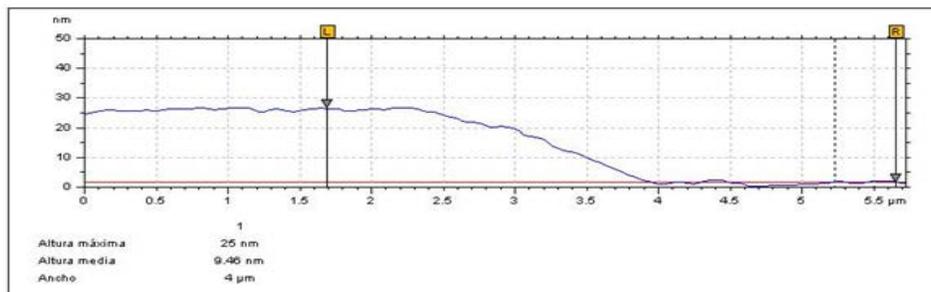


Figura 49. Espesor del recubrimiento de TiN para un tiempo de pulverización catódica de 15min.

En la Figura 50.a), se puede observar la superficie uniforme del recubrimiento de TiN, luego de un tiempo de pulverización catódica de 15min.

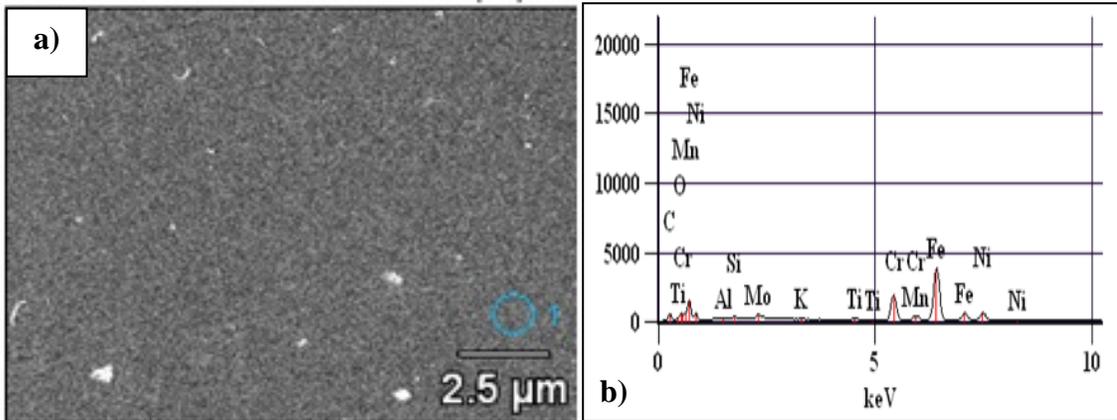


Figura 50. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 15min, espesor: 25nm, voltaje: 20kV, b) análisis elemental EDX.

En la Tabla N°18 se encuentran los valores de porcentaje en peso de los elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN.

Tabla N°18. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de TiN- Acero inoxidable 316L con espesor de 25nm.

<i>Condición</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>
<i>% en peso Ti N 15min_pt1</i>	1,75	0,45	0,72	1,11	17,46	1,81	60,82	13,05	2,79

pt1: zona 1 de la Fig. 50.a.

Se puede observar en la Figura 51 la imagen obtenida por MFA del recubrimiento de TiN, obtenido luego de un tiempo de pulverización catódica de 30min.

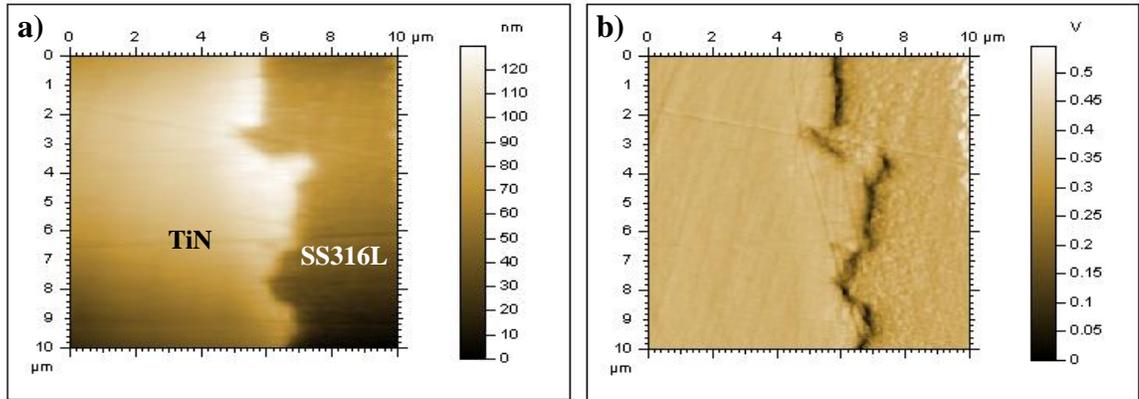


Figura 51. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 30min. a) Imagen topográfica, b) imagen de deflexión.

Se aprecia en la Figura 51 que la capa de TiN es uniforme y según la Figura 52, esta capa presenta un espesor aproximado de 40nm.

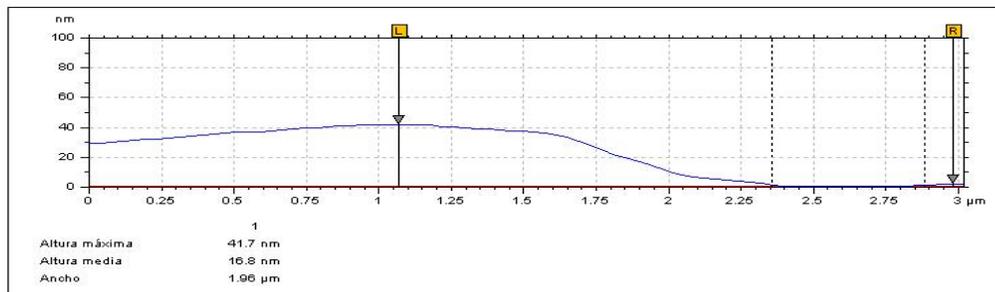


Figura 52. Perfil de espesores de TiN para un tiempo de pulverización catódica de 30min.

En la Figura 53, se puede observar la imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiN, obtenido luego de un tiempo de pulverización catódica de 30 min.

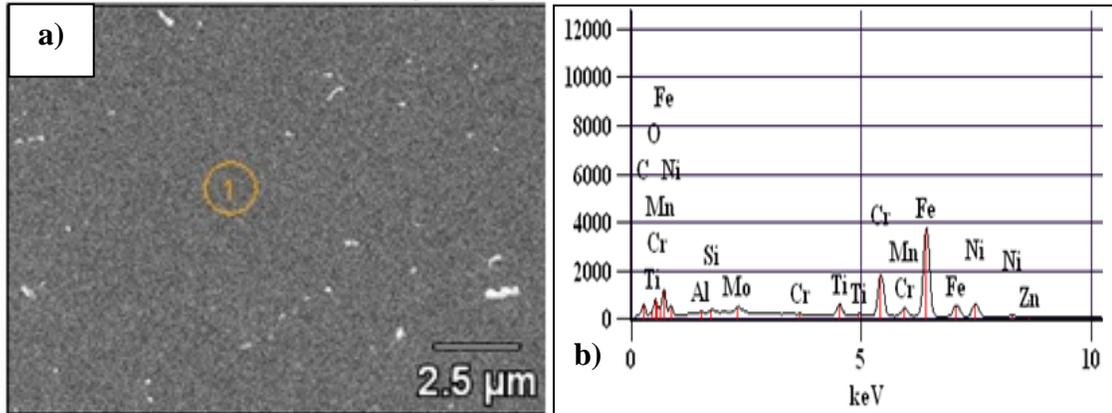


Figura 53. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 30min, espesor: 40nm, voltaje: 20kV, b) análisis elemental EDX.

Los porcentajes en peso de los elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN, se pueden ver en la Tabla N°19.

Tabla N°19. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de TiN- Acero inoxidable 316L con espesor de 40nm.

Condición	O	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
% peso Ti N 30min_pt1	2,81	0,48	0,80	2,08	16,93	1,64	59,98	12,76	2,53

pt1: zonal de la Fig. 53.a.

Se puede observar la imagen obtenida por MFA (Figura 54) del recubrimiento de TiN, el cual fue obtenido por pulverización catódica en un tiempo de 45min.

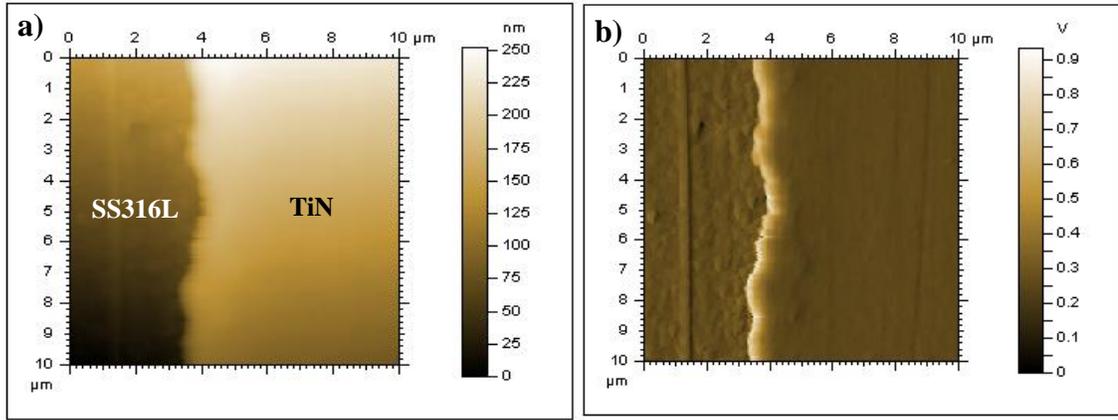


Figura 54. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 45min. a) Imagen topográfica, b) imagen de deflexión.

En la Figura 54 se puede observar una capa homogénea y uniforme de nitruro de titanio, la cual según la Figura 55 tiene un espesor aproximado de 100nm.

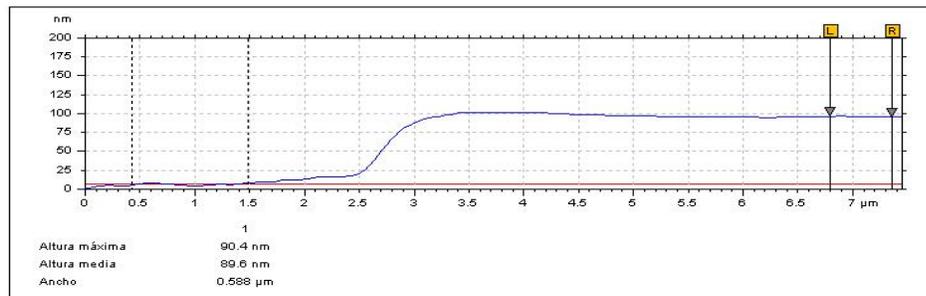


Figura 55. Perfil de espesores de TiN para un tiempo de pulverización catódica de 45min.

Se puede observar en la Figura 56 la imagen MEB y el análisis EDX de la superficie del recubrimiento de TiN, luego de la pulverización catódica por 45min.

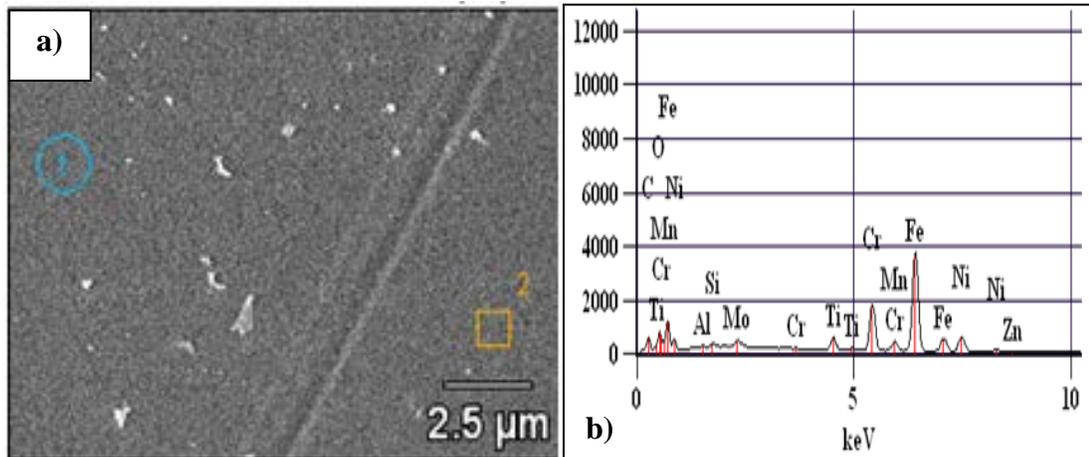


Figura 56. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 45min, espesor: 100nm, voltaje: 20kV, b) análisis elemental EDX.

Los valores de porcentaje en peso de los elementos presentes en la muestra con recubrimiento de TiN se pueden observar en la Tabla N°20.

Tabla N° 20. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de TiN- Acero inoxidable 316L con espesor de 100nm.

<i>Condiciones</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>
<i>% en peso Ti N 45min_pt1</i>	4,19	0,47	0,76	3,36	16,69	1,73	57,06	12,50	2,59
<i>% en peso Ti N 45min_pt2</i>	4,18	0,51	0,84	3,42	16,48	1,65	57,79	12,22	2,73

pt1: zonal, pt2:zona 2 de la Fig. 56.a.

Se puede observar en la Figura 57 la imagen obtenida por MFA del recubrimiento de TiN, el cual se obtuvo por pulverización catódica en un tiempo de 60min.

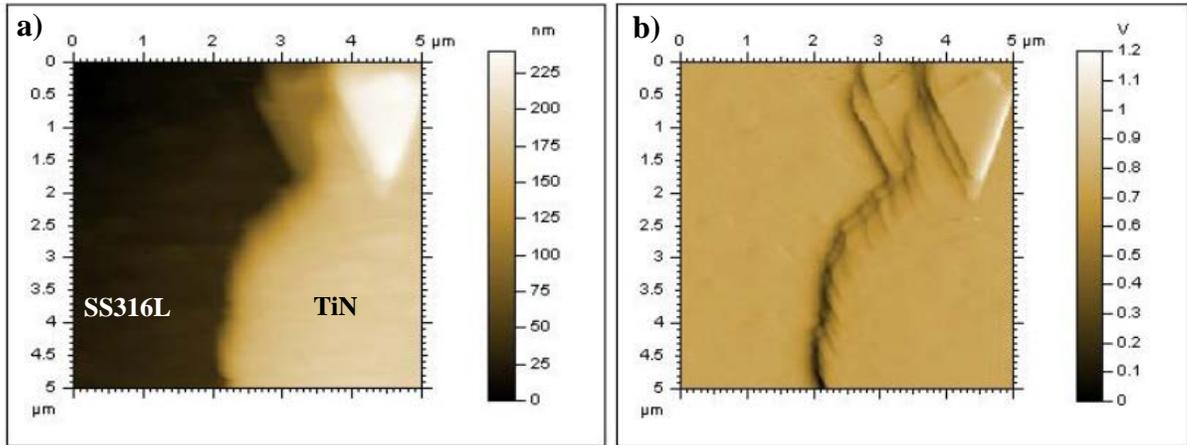


Figura 57. Imágenes obtenidas por MFA del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L (SS316L), para un tiempo de pulverización catódica de 60min. a) Imagen topográfica, b) imagen de deflexión.

En la Figura 57.b) se puede observar que la película de TiN crece paralela al sustrato, y está formada por capas superpuestas de material. Cuando la energía de llegada de los átomos a la superficie es alta, los átomos adsorbidos alcanzan posiciones que pueden corresponder por ejemplo, a un mayor ordenamiento cristalino (escalones y entrantes en terrazas) (Albella et al., 2010).

De acuerdo a la Figura 58, para un tiempo de pulverización de 60min se obtiene un espesor aproximado de 140nm

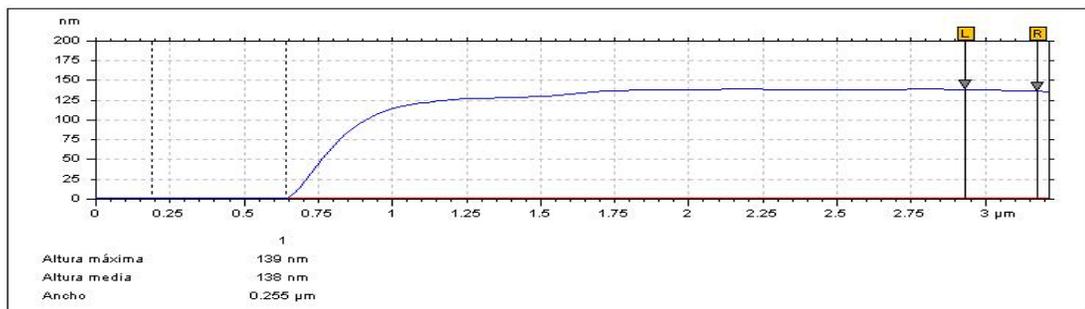


Figura 58. Perfil de espesores de TiN para un tiempo de pulverización catódica de 60min.

El valor del espesor de la película de TiN, depositada bajo un tiempo de pulverización de 60min, fue similar al obtenido por Jeyachandran, Narayandass, Mangalaraj, Areva, Mielczarski (2007), este grupo de investigadores, aunque trabajaron a una distancia sustrato-cátodo y presión de operación diferente a la empleada en este trabajo de investigación, obtuvieron un espesor aproximado de 160nm para un tiempo de pulverización de 80min y un porcentaje de nitrógeno de 34%; la superficie del recubrimiento obtenido resultó ser uniforme, para sus condiciones de operación.

Se puede observar en la Figura 59 la imagen MEB de la superficie de recubrimiento de TiN obtenido luego de 60min de pulverización catódica.

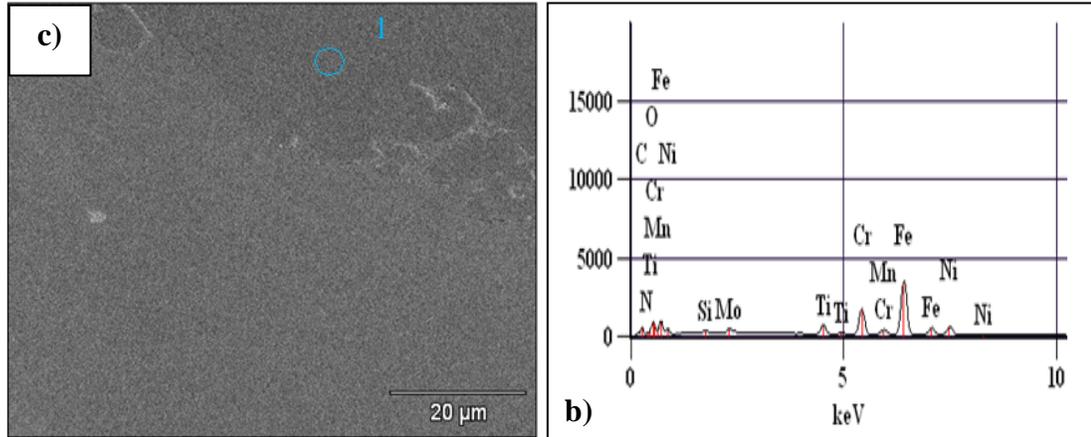


Figura 59. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiN sobre acero inoxidable 316L, tiempo de pulverización catódica: 60min, espesor: 140nm, voltaje: 20kV, b) análisis elemental EDX.

Los valores de porcentaje en peso y atómico de los elementos presentes en la muestra con recubrimiento de TiN luego de la pulverización catódica durante 60 min, se encuentran en la Tabla N°21.

Tabla N°21. Porcentaje en peso y atómico de elementos presentes en la muestra de TiN- Acero inoxidable 316L con espesor de 140nm.

<i>Condición</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>
<i>% en peso Ti N 1h_pt1</i>	5,78	1,00	4,74	16,35	1,57	55,16	12,44	2,70

En la Tabla N°22 se encuentran los valores de espesor de película de TiN sobre acero inoxidable 316L para diferentes tiempos de pulverización.

Tabla N°22. Valores de espesor de película de TiN para diferentes tiempos de pulverización catódica.

Tiempo, min	Espesor, nm
15	25
30	40
45	100
60	140

Con los valores que se muestran en la Tabla N°22 se elaboró el gráfico N° 2, en el cual se puede observar la relación de espesor vs. tiempo, obtenida para la pulverización de TiN sobre acero inoxidable 316L.

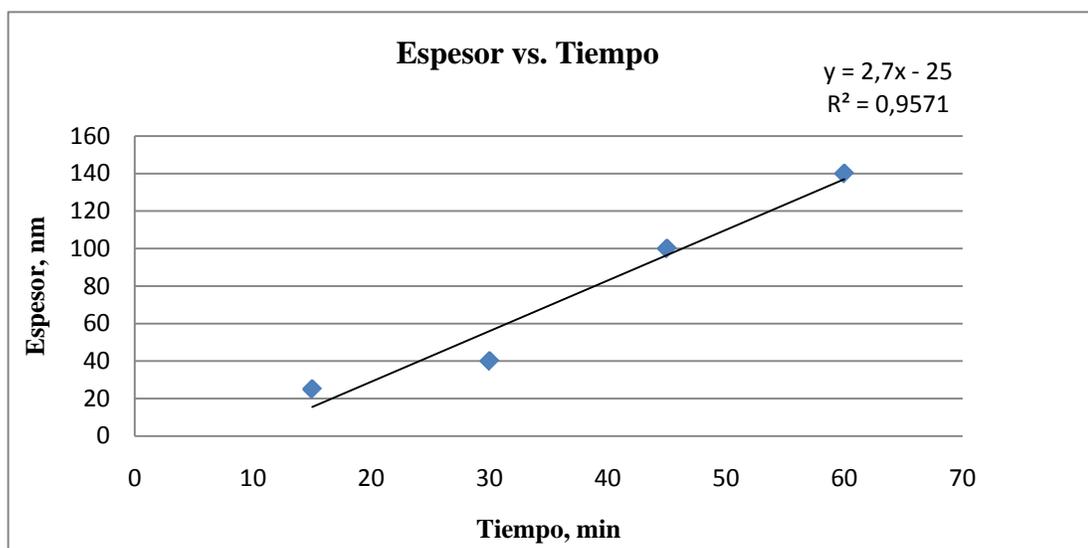


Gráfico N°2. Relación espesor-tiempo de recubrimientos de TiN.

En la Tabla N°22 y en el gráfico N°2 se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de pulverización aumenta el espesor de la película depositada, obteniéndose entonces un comportamiento lineal del crecimiento de película de nitruro de titanio. Según la pendiente de la curva de calibración, se tiene que la tasa de deposición de nitruro de titanio es de 2,7nm/min. Dicha tasa de deposición es menor que la del dióxido de titanio, ya que al tener una proporción significativa de gas reactivo (N_2) se puede tener un efecto de formación de compuesto sobre el cátodo dando lugar a una disminución del ritmo de pulverización, coincidiendo esto con lo reportado en estudios precedentes (Sánchez, J., 2006).

Luego de estudiar la relación espesor-tiempo, se escogió el mayor tiempo de operación para la deposición catódica de TiO_2 y TiN, ya que a un mayor tiempo de operación, se obtiene un mayor espesor de la película depositada sobre acero inoxidable 316L (Tablas N° 17 y 22). El mayor espesor de recubrimiento obtenido de dióxido de titanio fue de 400nm y el de nitruro de titanio fue de 140nm, con tiempos de operación de 120min y 60min respectivamente.

Diferentes trabajos, entre ellos, el de Staia, Braganti, Suárez, Cruz, Campillos (2003) han reportado que a medida que el espesor del recubrimiento aumenta, la probabilidad de la existencia de defectos que se interconectan disminuye y el fluido corrosivo encuentra una mayor resistencia a su penetración o difusión a través de su espesor, contribuyendo así a la disminución de la velocidad de corrosión. Por esta razón, aunque en este trabajo de investigación no se estudia la corrosión, se escogió el mayor espesor para cada recubrimiento.

De las imágenes MEB obtenidas de la superficie del recubrimiento de TiN para diferentes tiempos de pulverización, en general se puede decir que los recubrimientos obtenidos son homogéneos. Del análisis EDX realizado a los recubrimientos, se obtuvo que a medida que aumenta el tiempo de pulverización, aumenta el porcentaje de oxígeno y de titanio en las muestras; dichos resultados son coherentes con el hecho de que al aumentar el tiempo de pulverización aumenta el espesor del recubrimiento, entonces al tener una mayor cantidad de material depositado, el porcentaje en peso de titanio y de oxígeno es mayor.

Se realizó la purga del sistema con gas argón varias veces para minimizar la presencia de gas residual en la cámara de vacío del “sputtering”. Sin embargo, se observó la presencia de oxígeno en el análisis EDX para las muestras de TiN, esto indica que posiblemente se formó una capa de oxinitruro de titanio, debido probablemente a la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno en el gas residual que queda en el equipo de pulverización catódica. La presión base antes de operar el equipo fue de 0,07mbar, a dicha presión es posible que exista la presencia de oxígeno en la cámara de vacío del equipo; además se debe tomar en cuenta la alta reactividad que tiene el titanio por el oxígeno. En un estudio de deposición de TiN (Vargheese, Rao, Balasubramanian, Kumar, 2001) se concluyó que a bajas presiones de operación del “sputtering”, incluso una baja presión parcial de oxígeno puede jugar un rol bastante significativo.

Del análisis EDX de todas las muestras, también se puede observar como disminuye la señal del sustrato (Fe y Cr) al aumentar el espesor de cada recubrimiento, esta disminución se debe a que el haz de electrones que interacciona con la muestra penetra menos en el acero, a medida que aumenta el espesor del recubrimiento. Esto se comprueba al realizar la simulación de la penetración del haz de electrones en cada muestra, utilizando el programa de Monte Carlo (*David Joy Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis*). En la Figura 60 se observan las simulaciones para las muestras con recubrimientos de TiO_2 . Las simulaciones para recubrimientos de TiN se pueden observar en el apéndice VI.

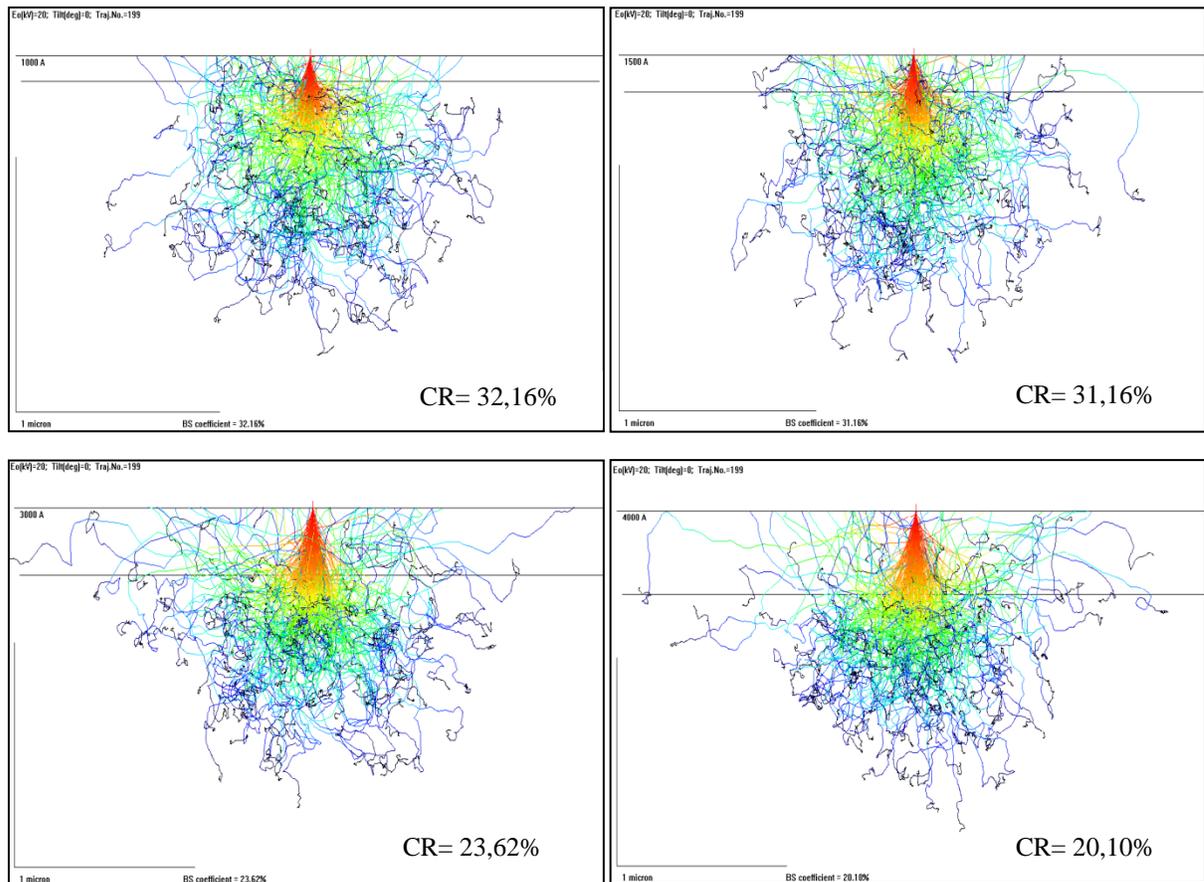


Figura 60. Simulaciones de la interacción entre el haz de electrones (MEB) y la muestra con diferentes espesores de TiO_2 .

Se puede observar en la Figura 60, las simulaciones Monte-Carlo del haz de electrones con una energía de 20kV, incidiendo sobre una muestra de acero inoxidable con diferentes espesores de recubrimiento de TiO₂; el color rojo indica mayor energía del haz y luego va en degrade a través de la capa, hasta llegar a la mínima energía representada por el color verde. Por lo tanto, se puede decir que si se dirige un haz de electrones a una muestra con cierto espesor, compuesta por varias capas, cada capa disminuye la energía del haz. Entonces, el coeficiente de retrodispersión (CR) disminuye al aumentar el espesor de la capa, a la vez que disminuye la señal de los elementos del sustrato de acero (Fe y Cr).

En la tabla N°23 se puede observar un resumen del porcentaje en peso del titanio y del oxígeno de los recubrimientos. No se observó la presencia de nitrógeno en las muestras de nitruro de titanio.

Tabla N°23. Porcentaje en peso de titanio y de oxígeno en muestras de de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO₂ y de TiN.

Muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento	Tiempo de deposición catódica/ espesor de recubrimiento	% en peso de Titanio	% en peso de oxígeno
TiO₂	30min/100nm	4,12	4,40
	60min/150nm	6,44	6,41
	90min/300nm	11,99	9,73
	120min/400nm	16,99	12,30
TiN	15min/25	1,11	1,75
	30min/40	2,08	2,81
	45min/100	3,42	4,18
	60min/140	4,74	5,78

No es posible obtener la cuantificación de nitrógeno por el análisis EDX, en un compuesto que tenga Ti y N, ya que la diferencia ($L_{\alpha} - K_{\alpha} = 0,06\text{kV}$) entre los valores de energía característica de transición del titanio ($L_{\alpha} = 0,452\text{kV}$) y el nitrógeno ($K_{\alpha} = 0,392\text{kV}$), se encuentra por debajo de la resolución del detector (150V).

Debido a la dificultad en la identificación del nitrógeno en un compuesto de TiN, se realizó espectroscopía de electrones de Auger a la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN-TiO₂.

Espectroscopía de Electrones Auger (AES, *Auger Electron Spectroscopy*)

Este análisis fue realizado decapando la muestra mediante bombardeo de argón cada minuto, con el fin de observar el cambio en la composición, con el espesor de la muestra. En la Figura 61 se puede observar la huella de decapado final del recubrimiento multicapa, luego de 20min de bombardeo.

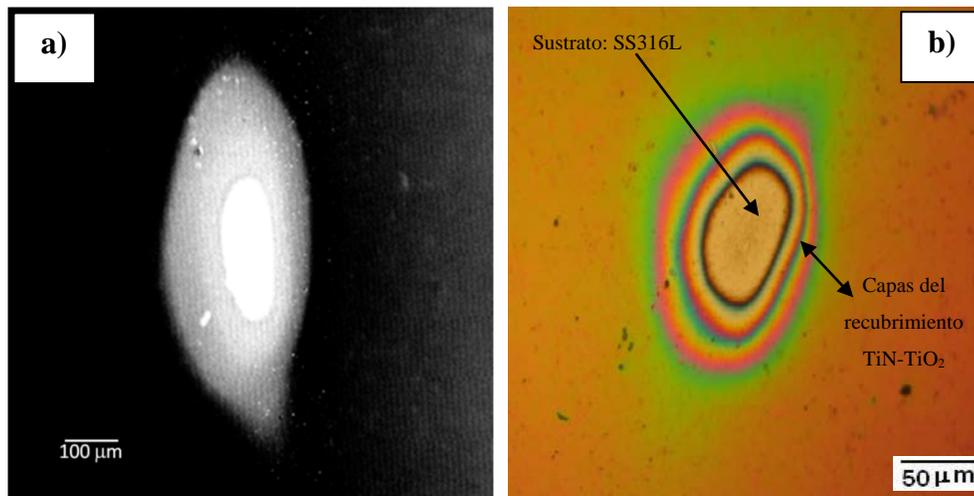


Figura 61. Imagen de huella de decapado de la muestra SS316L/TiN-TiO₂ obtenida mediante

a) AES, b) MO.

En el centro de la Figura 61 se observa el sustrato de acero; los anillos de colores corresponden al recubrimiento multicapa TiN-TiO₂.

A continuación se presentan algunos de los espectros Auger obtenidos durante el decapado de la muestra multicapas TiN-TiO₂. La energía de transición de la capa LMM, del titanio es 383eV y la de nitrógeno es 381eV (Apéndice VII), por lo tanto, ambas se solapan. Entonces para determinar la contribución del nitrógeno en un compuesto de titanio, se puede calcular la relación de intensidades entre los picos de los elementos de interés (I_{Ti+N}/I_{Ti}).

Se puede observar el espectro Auger diferencial (Gráfico N°3) luego de un tiempo de decapado (T_d) de 3,5 min; el cual es equivalente a decapar aproximadamente 100nm de película (inicialmente la muestra tenía una fina capa de carbón).

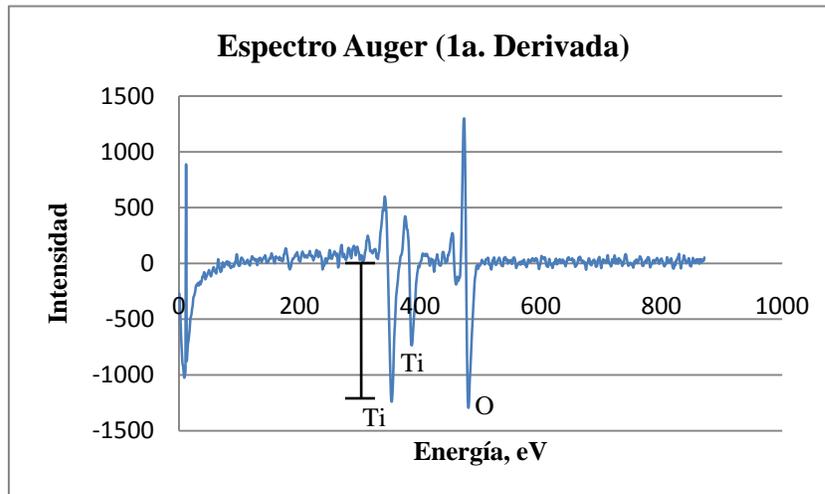


Gráfico N°3. Espectro Diferencial Auger de la muestra multicapas TiN-TiO₂ ($T_d= 3,5\text{min}$).

En esta etapa (Gráfico N°3), suponemos que se tiene la película de TiO₂. Se calculó la relación de intensidades entre el pico de oxígeno y del titanio (381eV), obteniéndose un valor de 1,71.

En el Gráfico N°4 se observa el espectro Auger diferencial luego de un tiempo de decapado de 9 min, se puede observar que el pico correspondiente a la transición de 381eV va aumentando, y por lo tanto al calcular la relación de intensidades entre el pico de Ti +N y de Ti, se obtiene un valor de 1,89.

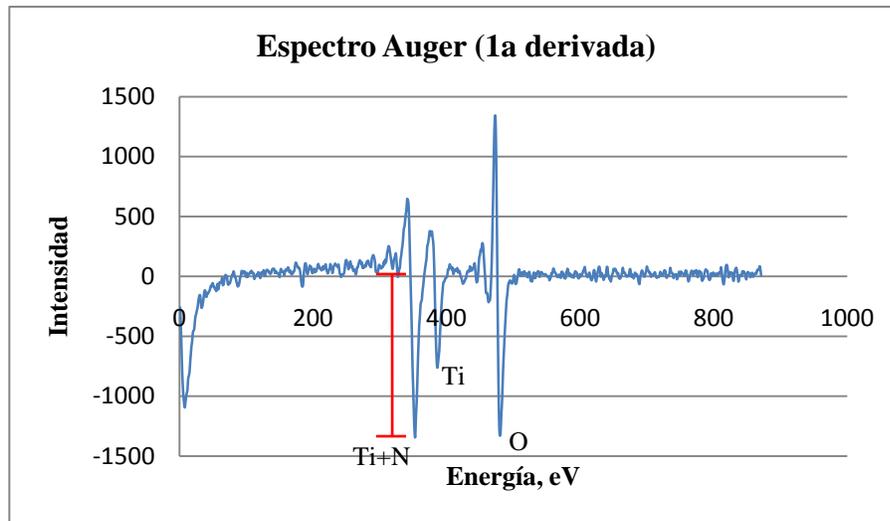


Gráfico N°4. Espectro Diferencial Auger de la muestra multicapas TiN-TiO₂ (T_d= 9 min).

La máxima relación entre el pico de Ti+N y Ti se obtiene para el caso mostrado en el Gráfico N°5, en el cual se observa el espectro Auger diferencial luego de un tiempo de decaído de 13 min. El valor de la relación I_{Ti+N}/I_{Ti} fue de 1,99.

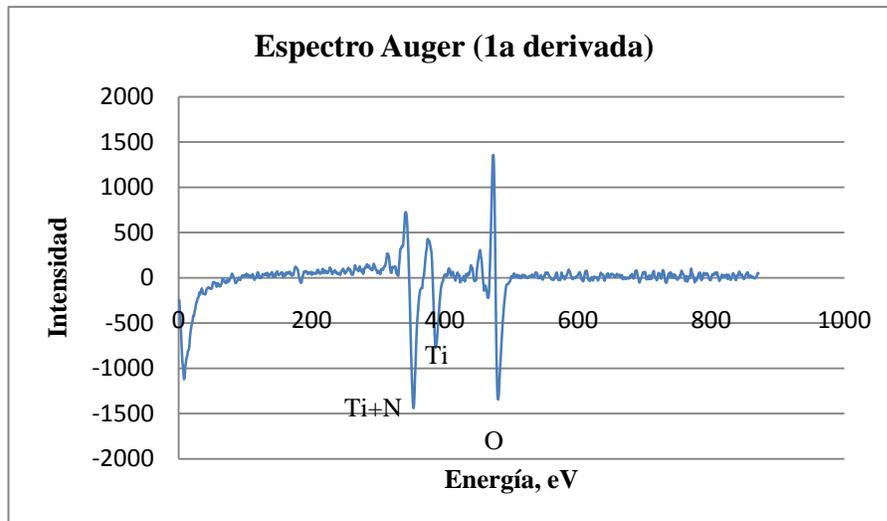


Gráfico N°5. Espectro Diferencial Auger de la muestra multicapas TiN-TiO₂ (T_d= 13 min).

Se puede decir que el aumento en la relación de los picos de Ti+N y Ti verifica la presencia de nitrógeno en la capa de TiN depositada mediante pulverización catódica.

En el gráfico N°6, se observa el espectro Auger diferencial luego de un tiempo de decapado de 19 min, este espectro corresponde al sustrato de acero inoxidable 316L

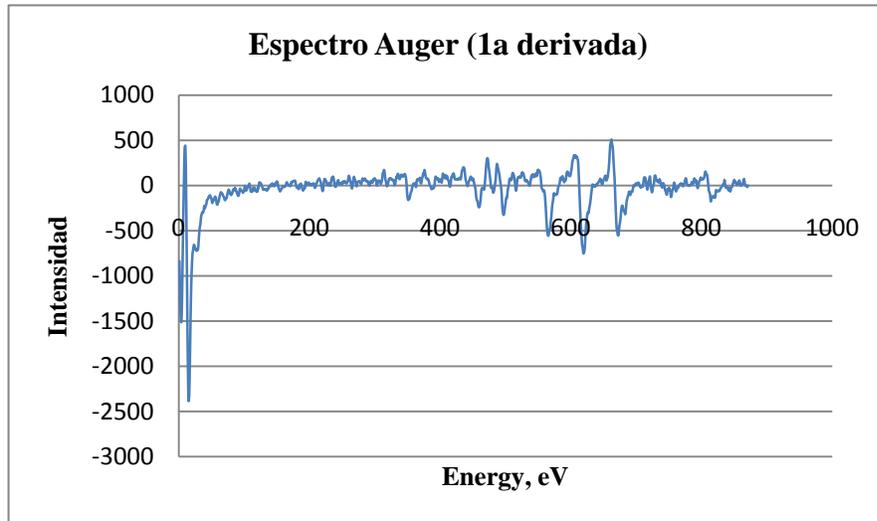


Gráfico N°6. Espectro Diferencial Auger de la muestra de acero inoxidable 316L luego de un tiempo de decapado de 19 min.

En un estudio realizado por Burrow et al. (1986), se pudo observar que el pico de titanio LMM a 381eV es mucho menor que el representado para el $TiN_{1,2}$ (Figura 62.a), concluyéndose que al existir nitrógeno en la muestra, se produce un incremento en la intensidad del pico del material compuesto. Estos investigadores también encontraron que la intensidad del pico de titanio es menor que la del dióxido de titanio (Figura 62.b). En la Figura 62.c) se observan dos métodos utilizados para calcular la intensidad del nitrógeno, el primero fue propuesto por Sundgren et al. (1983) y el segundo por Dawson y Tzatzov (1985). El primer método consiste en medir la altura del pico positivo de Ti+N para obtener la intensidad del nitrógeno y el pico negativo de Ti para obtener la intensidad de Ti; el segundo método obtiene la intensidad de nitrógeno midiendo la altura pico a pico de Ti+N y resta a este valor la altura pico a pico del Ti.

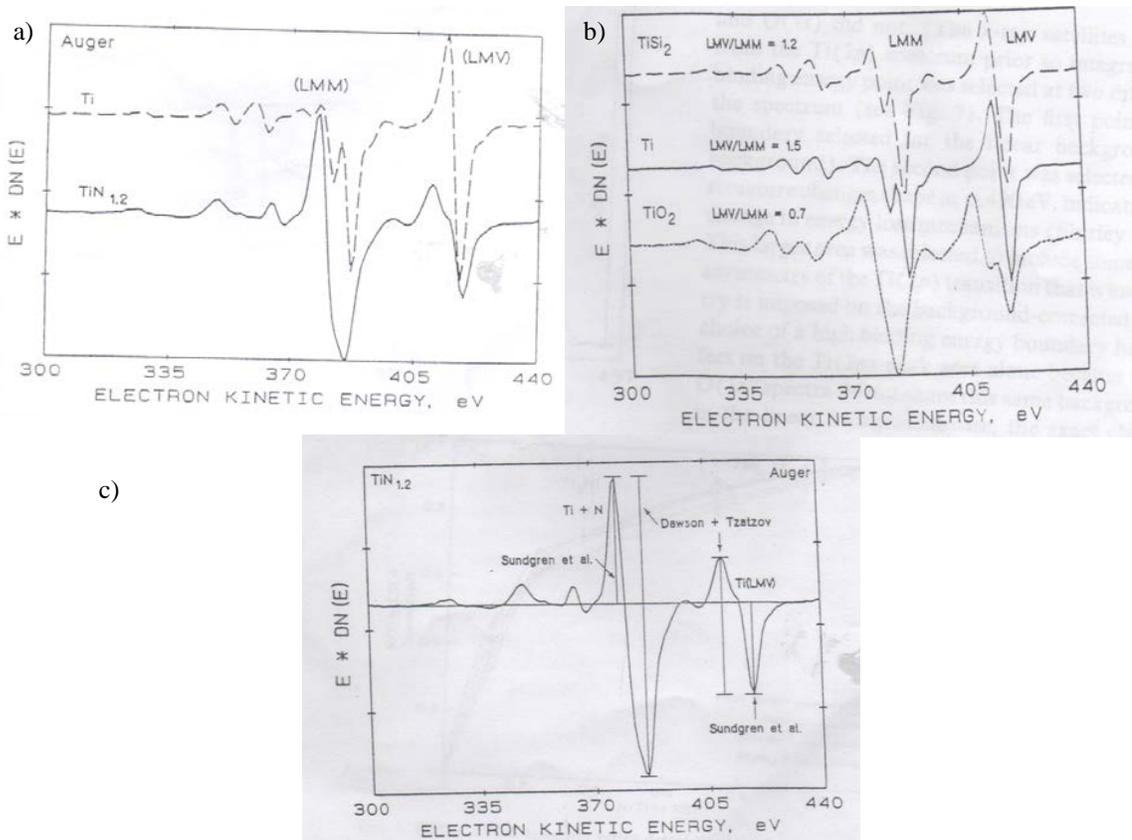


Figura 62. Métodos para calcular la intensidad relativa de nitrógeno (Burrow et al., 1986).

Utilizando los dos métodos propuestos, se calcularon las intensidades relativas de nitrógeno correspondientes a los espectros Auger, obtenidos en el presente trabajo de investigación. En la tabla N°24 se observa como aumenta la intensidad de nitrógeno para cada método, al ir aumentando el tiempo de decapado.

Tabla N°24. Intensidades de nitrógeno, calculadas a partir de los métodos propuestos por Sundgren et al. (1983) y Dawson et al. (1985)

Método	Relación de Intensidades
Primer método	0,70 para $T_d=9$ min y 0,80 para $T_d=13$ min
Segundo método	0,45 para $T_d=9$ min y 0,46 para $T_d=13$ min

A continuación se muestra la caracterización de recubrimientos de TiO_2 y de TiN , obtenidos bajo las condiciones óptimas de operación catódica.

Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión de recubrimientos de TiO_2 y de TiN obtenidos bajo las condiciones óptimas de pulverización catódica

Los imágenes obtenidas mediante MET de recubrimientos de TiO_2 y de TiN obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 2cm, presión de operación de 0,14mbar y tiempo de pulverización catódica de 120min para el TiO_2 y 60min para TiN , se encuentran en la Figura 63.

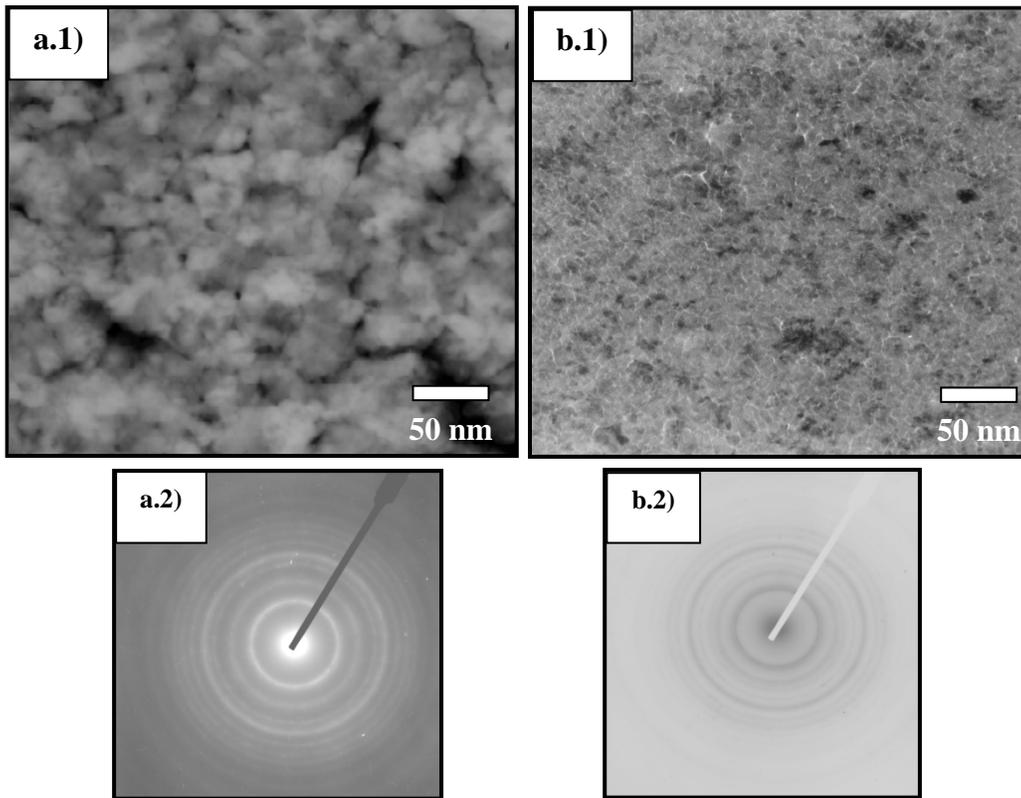


Figura 63. Imagen de campo claro y patrón de difracción. a) recubrimiento de TiO_2 , b) recubrimiento de TiN .

Se puede apreciar (Figura 63) que ambos recubrimientos son bastante densos y homogéneos, y según los patrones de difracción, los recubrimientos obtenidos son policristalinos y fueron identificados como dióxido de titanio y oxinitruro de titanio (Apéndice V).

Estudio de la bioactividad de recubrimientos de TiO₂, TiN y TiN-TiO₂

El estudio de bioactividad de los recubrimientos de TiO₂, TiN y TiN- TiO₂ se realizó con la finalidad de observar la respuesta de los diferentes recubrimientos en soluciones de fluido corporal simulado (FCS). El análisis de las muestras (Tabla N°11) se llevó a cabo mediante MO, MEB y MFA.

MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L luego de 6 semanas de inmersión en FCS (muestra N°1).

En la Figura 64, se puede observar la micrografía obtenida mediante microscopía óptica (MO), de la superficie del acero inoxidable 316L luego de la inmersión en fluido corporal simulado estándar.

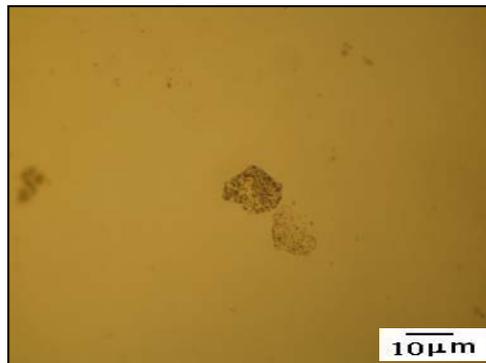


Figura 64. Micrografía obtenida por MO de la superficie de acero inoxidable 316L luego de la inmersión en FCS estándar, por un período de 6 semanas.

Se puede observar la formación dispersa de un fosfato de calcio en forma de aglomerado (Figura 64), el cual presenta un tamaño aproximado de 10μm.

Para obtener un análisis más específico acerca de la superficie de la muestra N°1, se realizó la caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) y dispersión en la energía de rayos X (EDX).

En la Figura 65 se puede observar la imagen MEB de la superficie del acero inoxidable 316L y el análisis químico (EDX) de la muestra N°1.

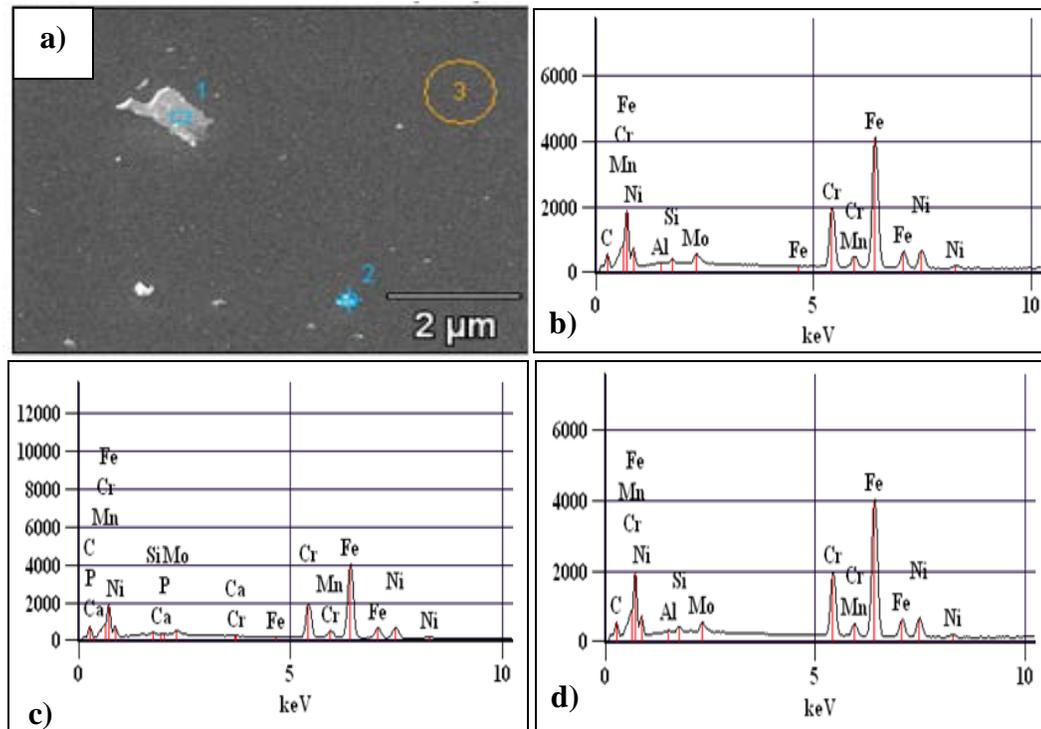


Figura 65. a) Imagen MEB de la superficie de acero inoxidable 316L luego de la inmersión en FCS por 6 semanas, 20kV, b) análisis EDX del punto 1, c) análisis EDX del punto 2, d) análisis EDX de la zona 3.

En la Tabla N°25 se encuentran los valores de porcentaje en peso de los elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L luego de la inmersión en FCS estándar, por un tiempo de 6 semanas; tales valores son equivalentes a la Figuras 65.b), c) y d).

Tabla N°25. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L luego de la inmersión en FCS estándar, por un período de 6 semanas.

<i>Condición</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>Ca</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>
<i>SS 316L, FCS_pt1</i>	0,65	0,90	-	-	17,72	1,76	62,52	13,38	3,07
<i>SS 316L, FCS_pt2</i>	-	1,02	0,41	0,04	17,90	1,64	62,55	13,43	3,00
<i>SS 316L, FCS_pt3</i>	0,54	0,84	-	-	17,72	1,79	62,81	13,49	2,80

Se puede observar en la Figura 65 y en la Tabla N°25, que la presencia de calcio y de fósforo es muy pequeña, obteniéndose solamente un aglomerado que presentó un porcentaje en peso de calcio de 0,04% y 0,41% de fósforo.

Para analizar con mejor detalle la topografía de la muestra, se puede observar la Figura 66. Esta es la imagen obtenida mediante MFA de la superficie del acero inoxidable 316L luego de la inmersión en fluido corporal simulado estándar.

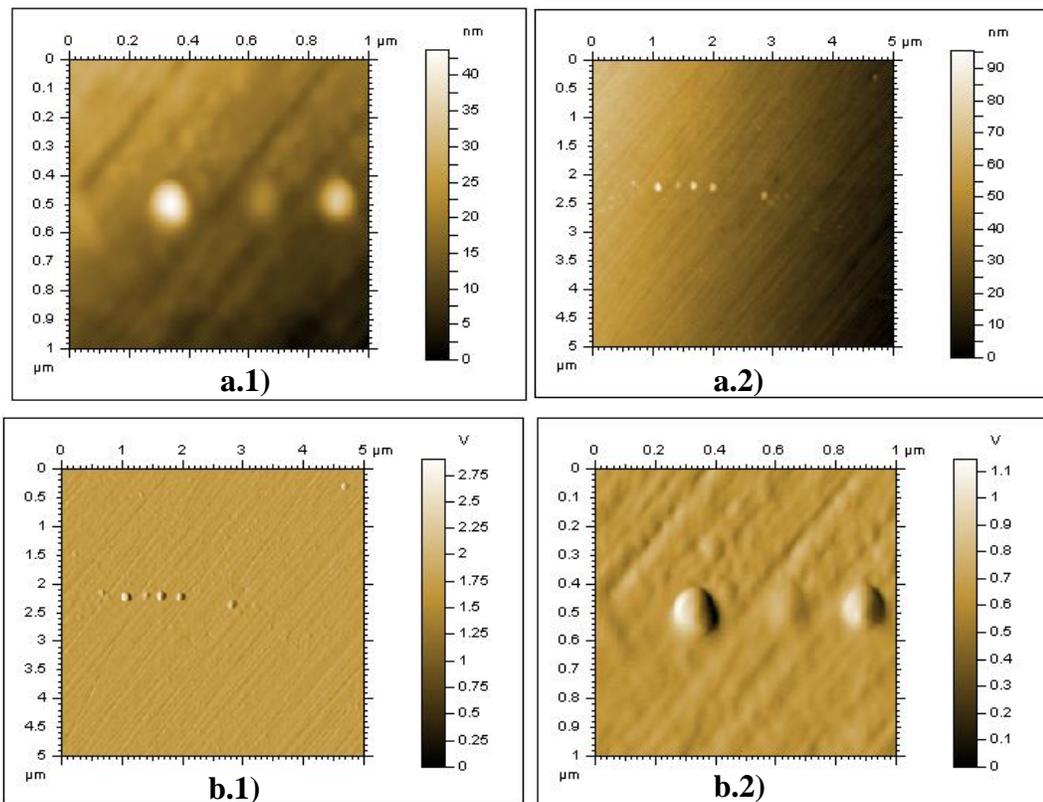


Figura 66. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L (SS316L), luego de la inmersión en FCS estándar por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.

Se observa en la Figura 66 el crecimiento pobre y aislado, de aglomerados semi-esféricos de fosfato de calcio en la superficie de acero inoxidable 316L pulido. En el perfil de altura (Figura 67) se pueden observar los aglomerados de fosfato de calcio

que se formaron durante de la inmersión de la muestra de SS 316L con acabado especular, en FCS estándar por un período de 6 semanas. Estos aglomerados presentaron un diámetro aproximado de $0,15\mu\text{m}$ y una altura que oscila entre 20 y 35nm.

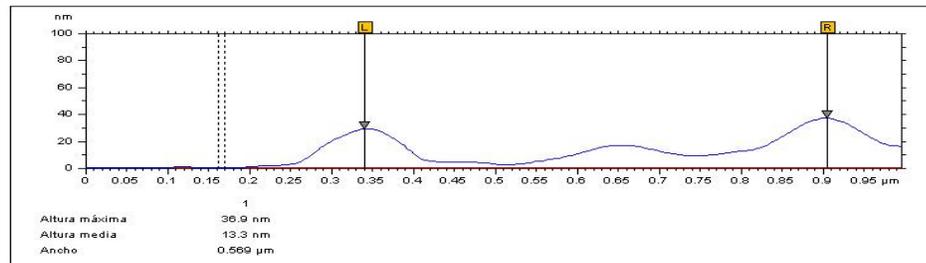


Figura 67. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con acabado especular, luego de la inmersión en FCS estándar por un periodo de 6 semanas.

MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L luego de 6 semanas de inmersión en FCS-EC (muestra N°2).

En la Figura 68, se puede observar la micrografía obtenida mediante microscopía óptica (MO), de la superficie del acero inoxidable 316L luego de la inmersión en fluido corporal simulado con exceso de calcio.

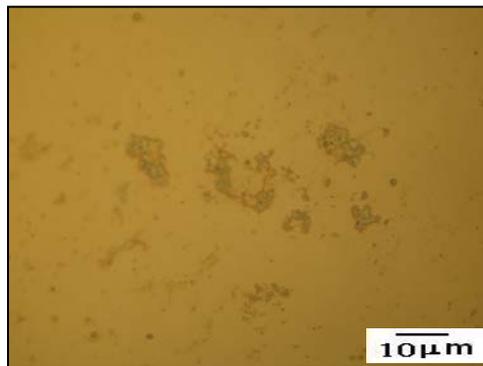


Figura 68. Micrografía obtenida por MO de la superficie de acero inoxidable 316L luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio, por un período de 6 semanas.

Se puede observar en la Figura 68 la formación de mayor cantidad de aglomerados de fosfato de calcio en la superficie de la muestra N°2, estos aglomerados presentan un tamaño aproximado entre $5-10\mu\text{m}$. Mediante microscopía óptica se puede apreciar claramente que la muestra N°2, presenta una mayor formación de fosfatos de calcio

en su superficie que la muestra N°1, debido al exceso de calcio en la solución de fluido corporal simulado.

La imagen obtenida mediante MEB y el análisis EDX de los aglomerados formados en la superficie de la muestra N°2, se encuentra en la Figura 69.

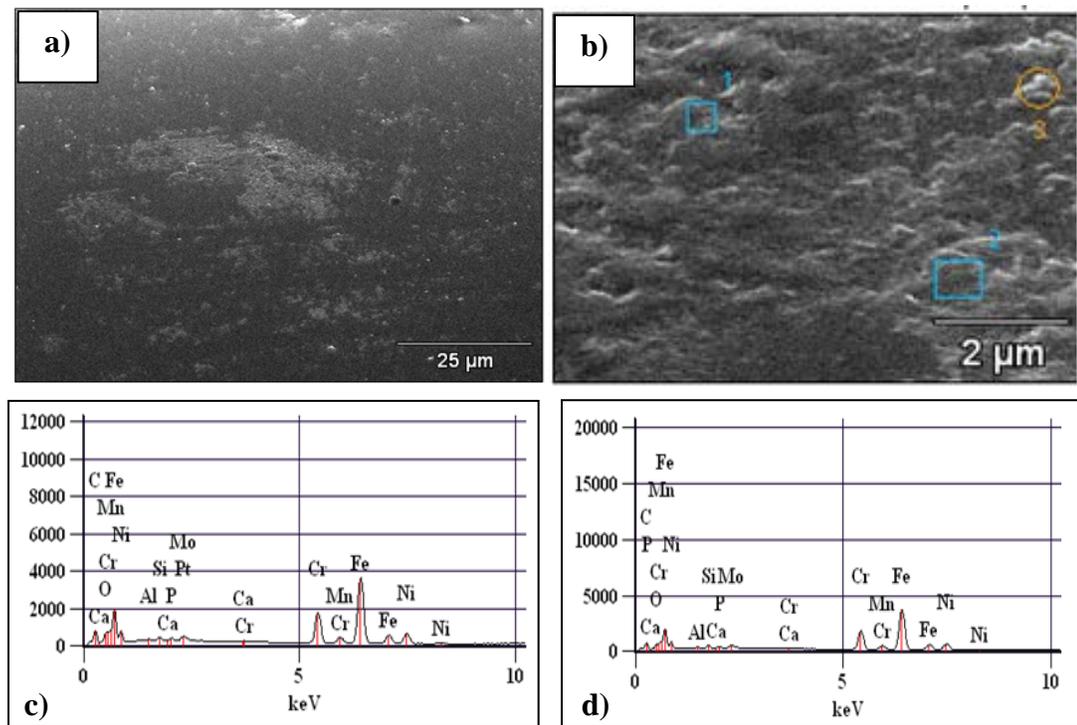


Figura 69. a) y b) Imágenes MEB de la superficie de acero inoxidable 316L luego de la inmersión en FCS-EC por 6 semanas, 20kV, c) análisis EDX de la zona 2, d) análisis EDX de la zona 3.

Se pueden observar en la tabla N°26 los porcentajes en peso obtenidos en cada zona analizada, obteniéndose la mayor cantidad de fósforo y calcio en la zona 1, con 1,26% de fósforo y 0,56% de calcio. Se observa un menor porcentaje de fósforo y de calcio en las zonas 2 y 3 (zona2= 0,32%P, 0,22%Ca; zona3= 0,51%P, 0,11%Ca), por lo tanto la cantidad de Ca y P presentes en la muestra, no es homogénea.

Tabla N°26. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L luego de la inmersión en FCS estándar, por un período de 6 semanas.

<i>Condiciones</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>	<i>Ca</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>
<i>SS 316L, FCS-EC_pt1</i>	3,58	1,20	1,26	0,56	16,53	1,77	57,85	13,05	2,95
<i>SS 316L, FCS-EC_pt2</i>	2,07	0,33	0,32	0,22	16,71	1,34	57,05	12,27	2,97
<i>SS 316L, FCS-EC_pt3</i>	0,73	0,83	0,51	0,11	17,49	1,53	61,00	13,66	3,02

En la Figura 70, se puede observar la imagen obtenida mediante MFA de los aglomerados de fosfato de calcio formados en la muestra N°2. Mediante esta técnica de caracterización se pudo observar con mejor detalle la forma de las partículas que forman el aglomerado de fosfato de calcio.

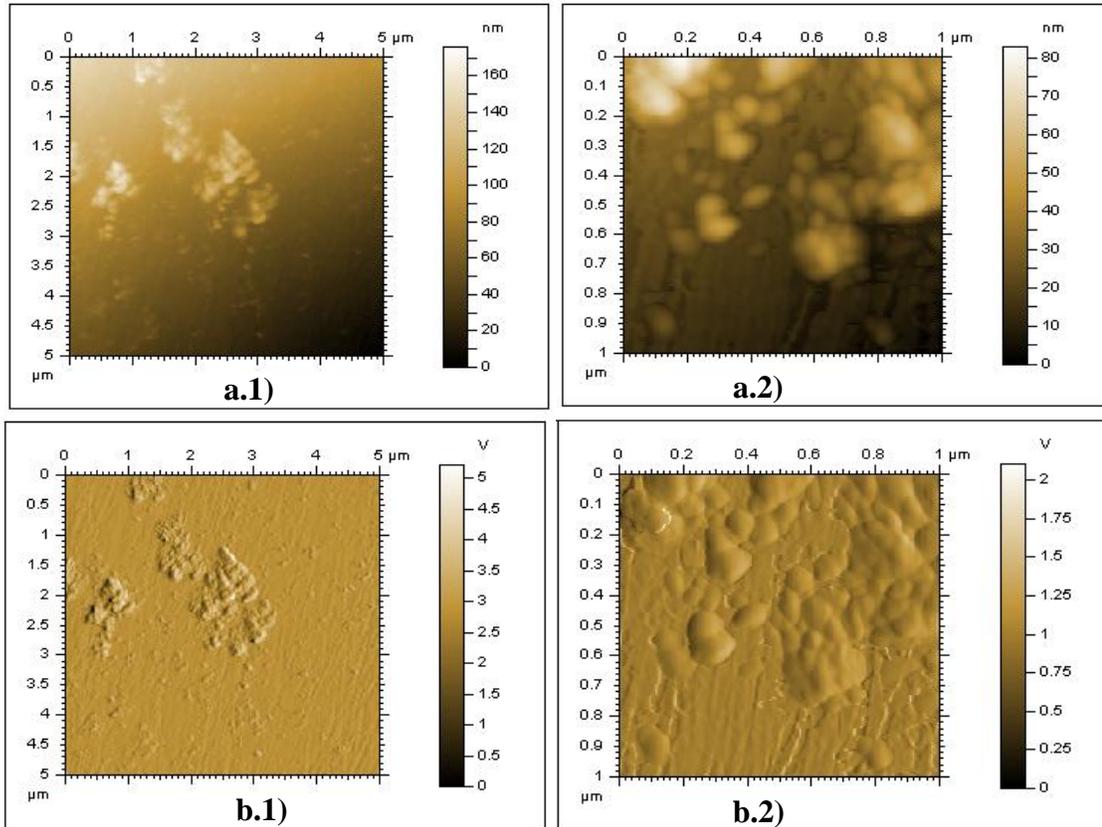


Figura 70. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L (SS316L), luego de la inmersión en FCS-EC por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.

Se observan en la Figura 70 los fosfatos de calcio formados en la superficie del acero, estos aglomerados semi-esféricos crecieron en diferentes lugares de la muestra. Se puede apreciar claramente (Figuras 66 y 70), que mejora la formación de fosfato de calcio al sumergir la muestra de acero pulido en FCS con exceso de calcio.

En la Figura 71 se muestra el perfil de altura del fosfato de calcio que se formó sobre la muestra de SS 316L con acabado especular, luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio. Los aglomerados presentaron una altura aproximada de 40nm.

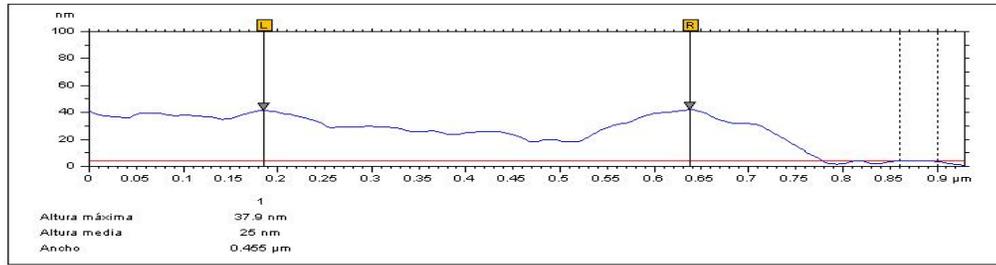


Figura 71. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con acabado especular, luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un periodo de 6 semanas.

MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO₂ luego de 6 semanas de inmersión en FCS (muestra N°3).

Se puede observar en la Figura 72 la micrografía óptica de la superficie del recubrimiento de dióxido de titanio luego de la inmersión en fluido corporal simulado estándar.

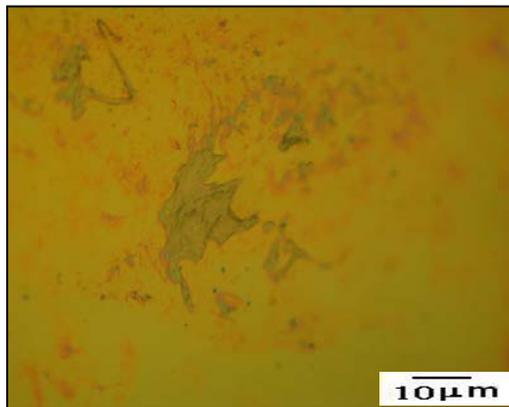


Figura 72. Micrografía obtenida por MO de la superficie del recubrimiento de TiO₂ luego de la inmersión en FCS estándar, por un período de 6 semanas.

Se observa que en la superficie del recubrimiento de TiO₂ se formó un fosfato de calcio (Figura 72), el cual forma agregados de diferentes tamaños que oscilan entre 5 y 15μm aproximadamente.

La imagen MEB del recubrimiento de TiO_2 y el análisis químico luego de la inmersión en FCS, se observan en la Figura 73.

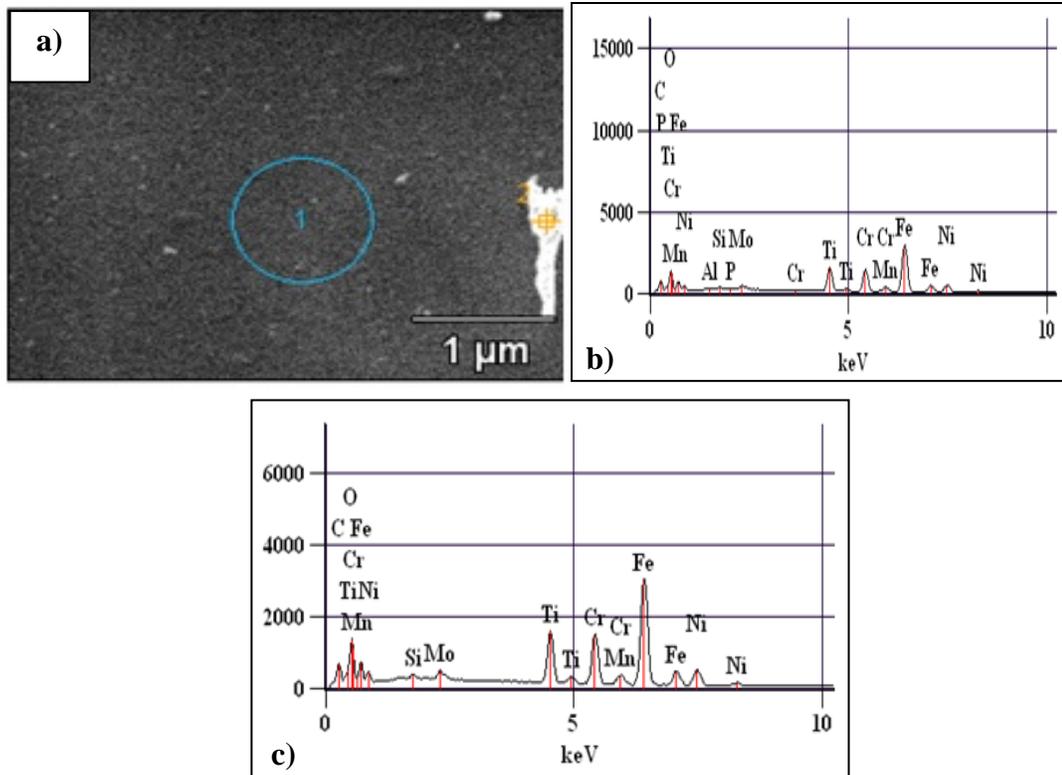


Figura 73. a) Imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiO_2 luego de la inmersión en FCS por 6 semanas, 20kV b) análisis EDX de la zona 1, c) análisis EDX de la zona 2.

En la Tabla N°27 se encuentran los valores de porcentaje en peso de los elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO_2 luego de la inmersión en FCS; tales valores son equivalentes a la Figuras 71.b) y c).

Tabla N°27. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO_2 luego de la inmersión en FCS estándar por un tiempo de 6 semanas.

Condiciones	O	P	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
<i>Ti O₂ FCS_pt1</i>	8,66	0,34	9,22	15,03	1,57	50,69	11,11	2,49
<i>Ti O₂ FCS_pt2</i>	9,11	-	9,70	14,82	1,33	50,05	10,93	2,57

En la Figura 73, no se observa la presencia de aglomerados de fosfato de calcio en la superficie de TiO_2 ; según el análisis EDX (Tabla 27) sólo está presente el fósforo con un porcentaje de 0,34%. Esto se debe probablemente a que se realizó el análisis en una zona pobre en fosfatos de calcio; sin embargo, en la Figura 74 se puede observar la imagen obtenida mediante MFA, la cual presenta la formación característica (aglomerados semi-esféricos) de fosfatos de calcio, en lugares preferenciales de la superficie del recubrimiento de TiO_2 .

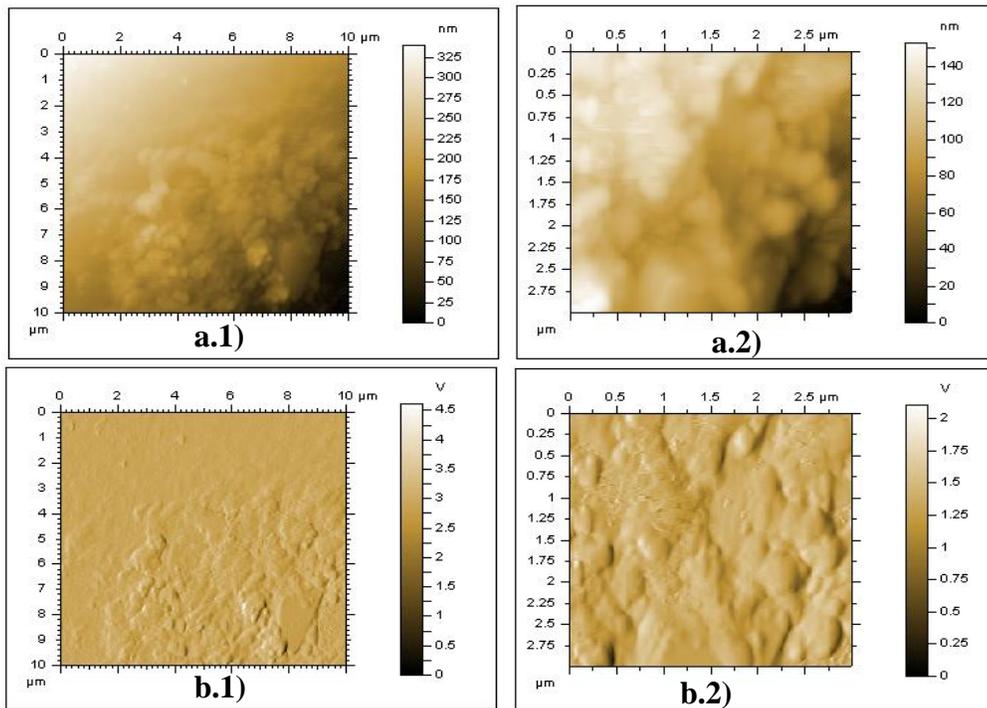


Figura 74. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie del recubrimiento de TiO_2 , luego de la inmersión en FCS estándar por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.

Se puede apreciar en la Figura 75 el perfil de altura del fosfato de calcio que se depositó sobre la muestra de SS 316L con recubrimiento de TiO_2 , durante la inmersión en FCS estándar. Del perfil, se tiene que el aglomerado de fosfato de calcio presenta una altura aproximada de 100nm.

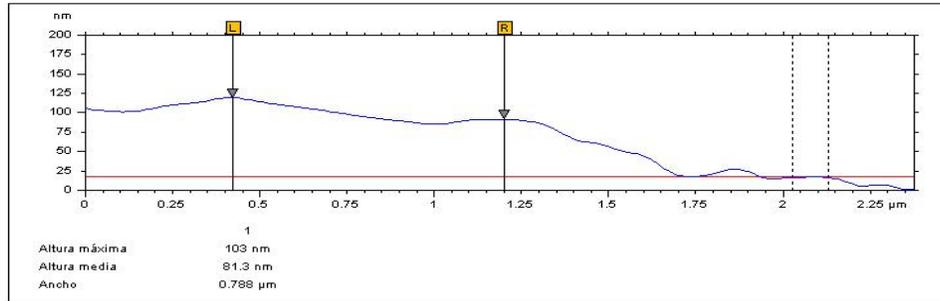


Figura 75. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con recubrimiento de TiO_2 , luego de la inmersión en FCS estándar por un periodo de 6 semanas.

MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO_2 luego de 6 semanas de inmersión en FCS-EC (muestra N°4)

En la Figura 76, se puede observar la micrografía óptica de la superficie del recubrimiento de dióxido de titanio luego de la inmersión en fluido corporal simulado con exceso de calcio.

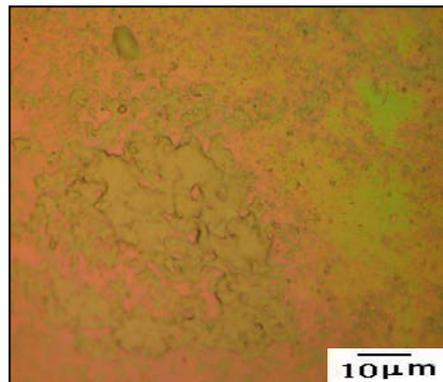


Figura 76. Micrografía obtenida por MO de la superficie del recubrimiento de TiO_2 luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio, por un período de 6 semanas.

Se puede observar una mayor formación de fosfato de calcio, que aquella observada en el recubrimiento de TiO_2 sumergido en FCS estándar. El recubrimiento de fosfato de calcio observado en la Figura 76 presenta agregados con un tamaño mayor a los obtenidos en las muestras anteriores; los agregados de fosfato de calcio para esta condición, presentan un tamaño que oscila entre los 30 y 50 μm .

La imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiO_2 y el análisis químico luego de la inmersión en FCS con exceso de 50% de calcio, se observan en la Figura 77.

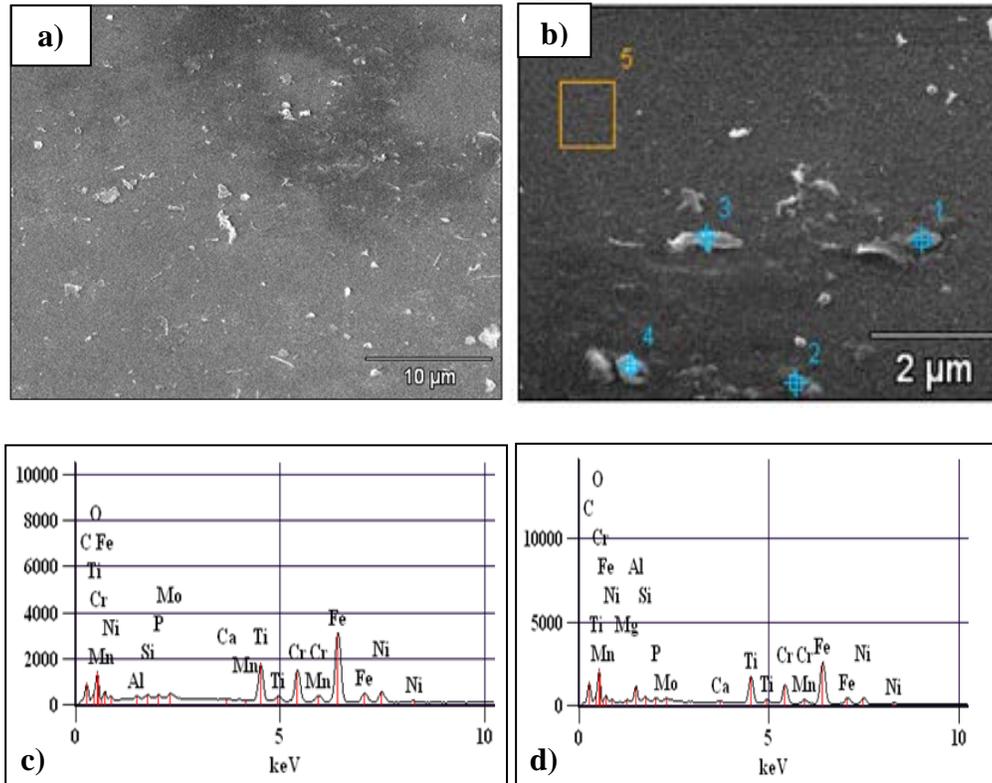


Figura 77. a) y b) Imágenes MEB de la superficie del recubrimiento de TiO_2 luego de la inmersión en FCS-EC por 6 semanas, 20kV, c) análisis EDX del punto 1, d) análisis EDX del punto 2.

Se puede apreciar en la Figura 77 la presencia de partículas de fosfato de calcio (puntos 1, 2, 3 y 4). En la Tabla N° 28, se pueden encontrar los porcentajes en peso, de fósforo y calcio, de los aglomerados de fosfato de calcio presentes en la superficie del dióxido de titanio, dichos valores varían de acuerdo a la zona en estudio, sin la detección de P y Ca para la zona 5. De acuerdo a los valores mostrados en las Tablas N° 27 y 28, se aprecia claramente que el exceso de calcio en la solución de fluido corporal simulado, estimula el crecimiento de fosfato de calcio en la superficie del material estudiado.

Tabla N°28. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO₂ luego de la inmersión en FCS- EC por un tiempo de 6 semanas.

<i>Condiciones</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>
<i>Ti O₂ FCS- EC _pt1</i>	11,02	0,63	0,56	0,21	12,59	13,80	1,40	46,65	10,09	2,19
<i>Ti O₂ FCS- EC _pt2</i>	11,25	0,79	0,80	0,37	12,50	13,73	1,36	46,39	9,80	2,22
<i>Ti O₂ FCS- EC _pt3</i>	10,00	0,54	0,47	0,13	12,40	14,05	1,29	47,51	10,22	2,09
<i>Ti O₂ SBF2 - 2(2)_pt4</i>	18,55	4,28	1,23	0,57	12,83	11,44	1,03	37,74	7,82	2,16
<i>Ti O₂ SBF2 - 2(2)_pt5</i>	10,79	0,44	-	-	12,19	14,22	1,37	47,62	10,47	2,23

En la Figura 78, se puede observar la imagen obtenida mediante MFA de la superficie del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiO_2 luego de la inmersión en fluido corporal simulado con exceso de calcio.

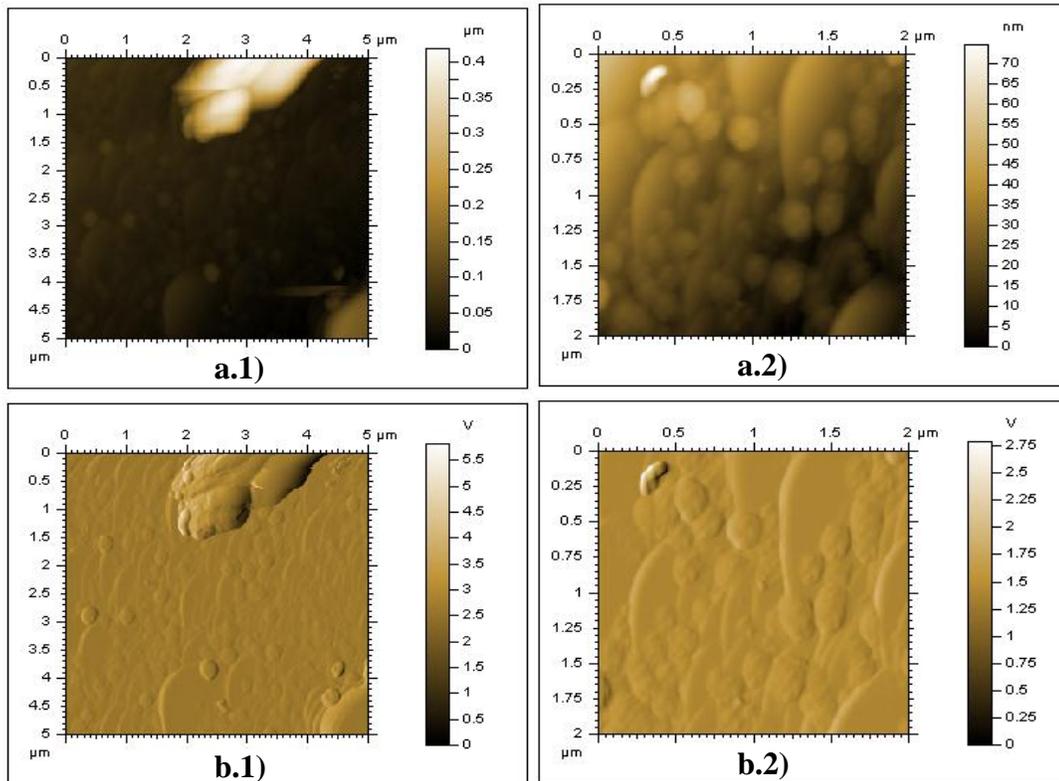


Figura 78. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L (SS316L) con recubrimiento de TiO_2 , luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.

Se aprecia el crecimiento relativamente uniforme de una capa de fosfato de calcio (Figura 78), caracterizada por granos circulares con un diámetro aproximado de $0,25\mu\text{m}$; además se observa el crecimiento de cúmulos de mayor tamaño de aproximadamente $2\mu\text{m}$.

Se puede observar el perfil de altura de un aglomerado de fosfato de calcio (Figura 79) que se formó sobre la muestra de SS 316L con recubrimiento de TiO_2 durante la

inmersión en FCS con exceso de calcio. Dicho aglomerado presentó una altura aproximada de 360nm.

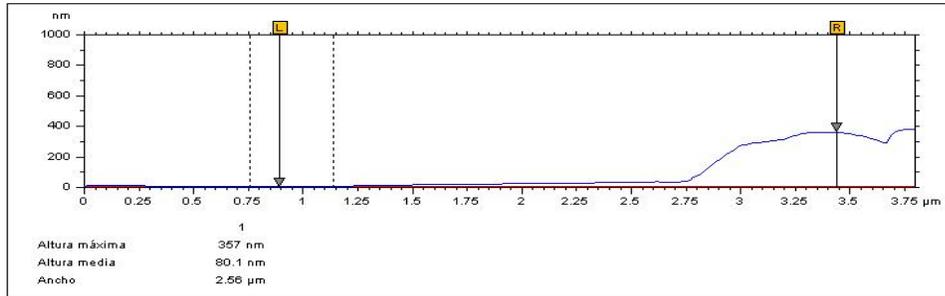


Figura 79. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con recubrimiento de TiO₂, luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un periodo de 6 semanas.

MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN luego de 6 semanas de inmersión en FCS (muestra N°5)

En la Figura 80, se muestra la micrografía óptica de la superficie del recubrimiento de nitruro de titanio luego de la inmersión en fluido corporal simulado estándar.

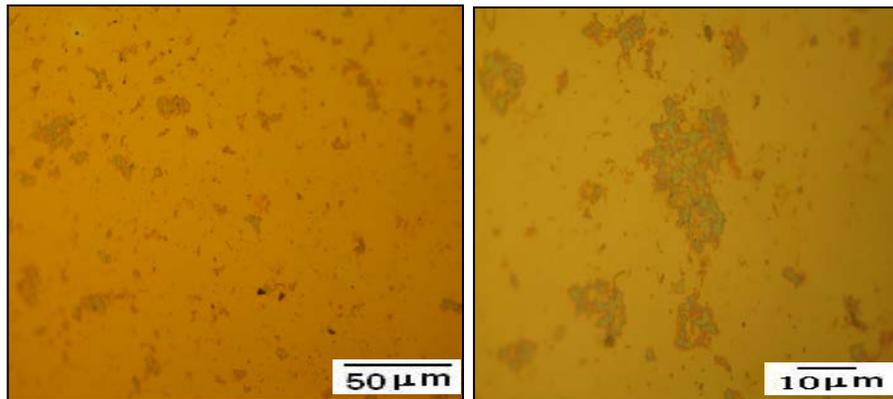


Figura 80. Micrografías obtenidas por MO de la superficie del recubrimiento de TiN luego de la inmersión en FCS convencional, por un periodo de 6 semanas.

Se puede observar en la Figura 81 la imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiN y el análisis químico luego de la inmersión en FCS.

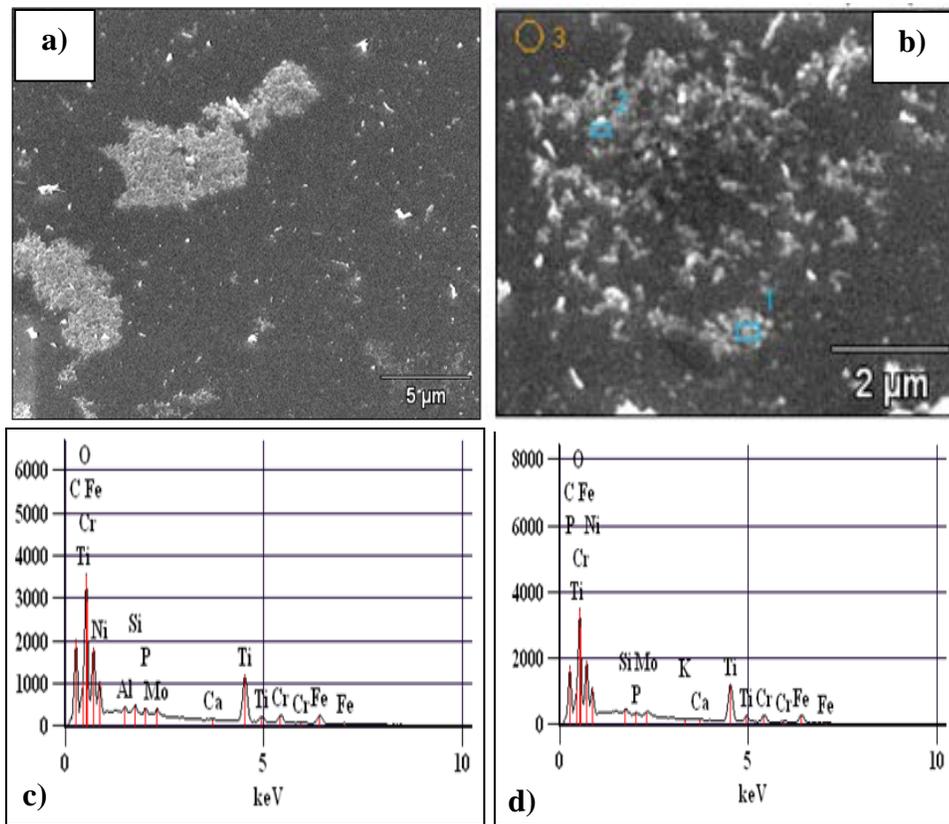


Figura 81. a) y b) Imágenes MEB de la superficie del recubrimiento de TiN luego de la inmersión en FCS por 6 semanas, 10kV, c) análisis EDX de la zona 2, d) análisis EDX de la zona 3.

Se puede observar con claridad en la Figura 81 la formación de aglomerados de un fosfato de calcio en la superficie del nitruro de titanio, comprobándose mediante el análisis EDX, la existencia de fósforo y calcio en toda la superficie analizada. Los valores de fósforo y calcio para cada zona se muestran en la Tabla N°29, observándose un mayor porcentaje de estos elementos en los aglomerados correspondientes a las zonas 1 y 2.

Tabla N°29. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN luego de la inmersión en FCS por un tiempo de 6 semanas.

<i>Condiciones</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>
<i>Ti N FCS_pt1</i>	21,33	0,43	0,94	-	0,61	31,99	9,41	21,94	10,50	2,09
<i>Ti N FCS_pt2</i>	20,59	0,37	0,82	-	0,52	32,17	9,99	22,01	10,88	1,92
<i>Ti N FCS_pt3</i>	19,40	-	0,34	0,10	0,31	32,11	10,04	24,46	10,72	1,90

En la Figura 82, se puede observar la imagen obtenida mediante MFA de la superficie del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN luego de la inmersión en fluido corporal simulado estándar.

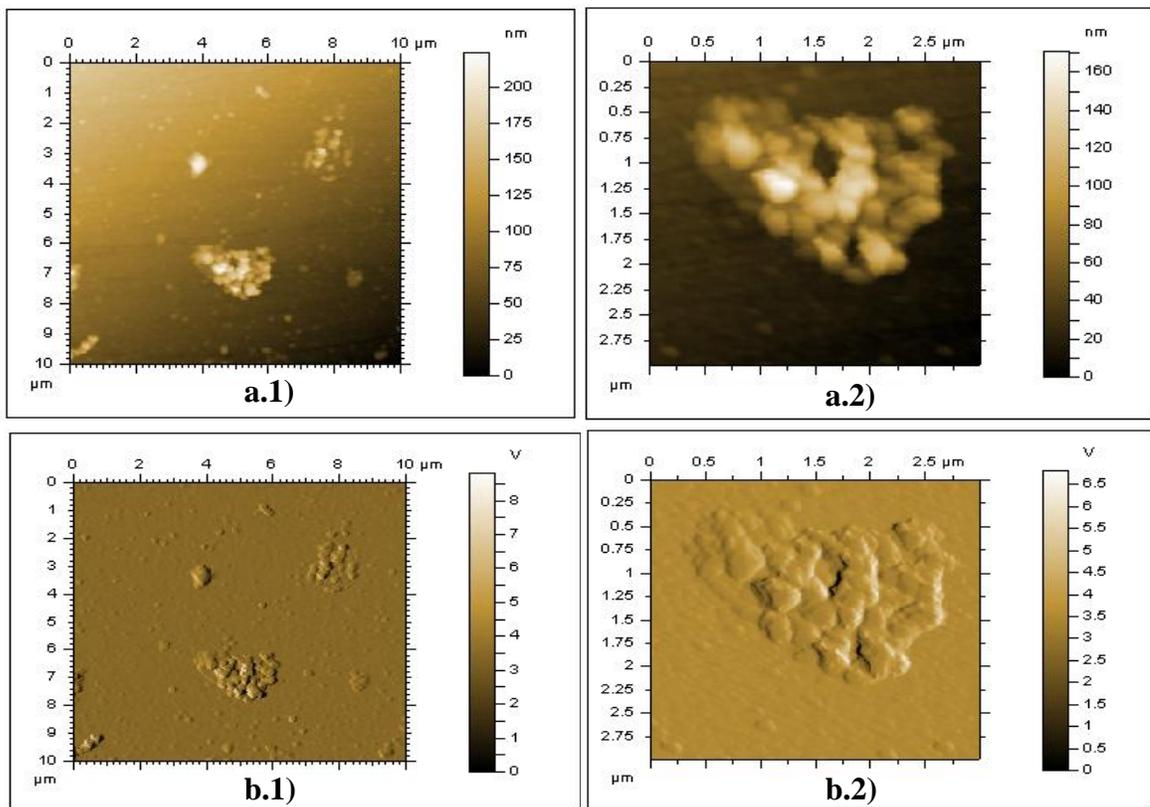


Figura 82. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L (SS316L) con recubrimiento de TiN, luego de la inmersión en FCS estándar por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.

Se aprecia con mayor detalle (Figura 82) la forma de las partículas y aglomerados de fosfato de calcio que crecieron sobre la superficie de nitruro de titanio.

El perfil de altura de los aglomerados de fosfato de calcio que crecieron sobre la muestra de SS 316L con recubrimiento de TiN, luego de la inmersión en FCS estándar, se puede observar en la Figura 83. La altura de los aglomerados formados sobre TiN, oscila entre 75 y 130nm.

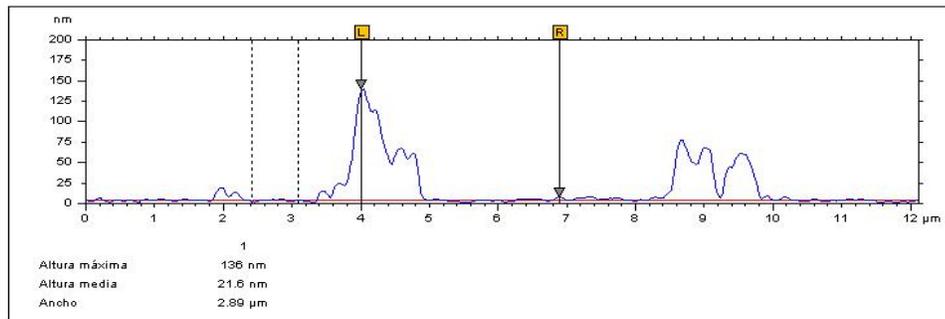


Figura 83. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con recubrimiento de TiN, luego de la inmersión en FCS estándar por un periodo de 6 semanas.

MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN luego de 6 semanas de inmersión en FCS-EC (muestra N°6)

En la Figura 84, se puede observar la micrografía óptica de la superficie del recubrimiento de nitruro de titanio luego de la inmersión en fluido corporal simulado con exceso de calcio.

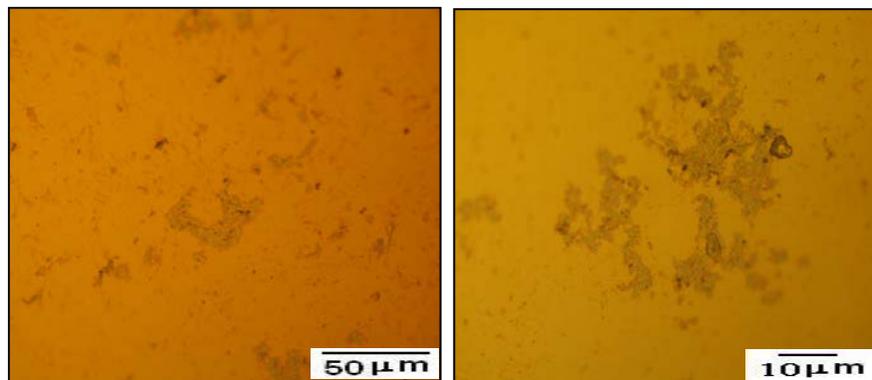


Figura 84. Micrografía obtenida por MO de la superficie del recubrimiento de TiN luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio, por un período de 6 semanas.

Se aprecia (Figura 84) la formación de fosfato de calcio en la superficie del recubrimiento de nitruro de titanio. La imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiN y el análisis químico luego de la inmersión en FCS-EC, se muestra en la Figura 85

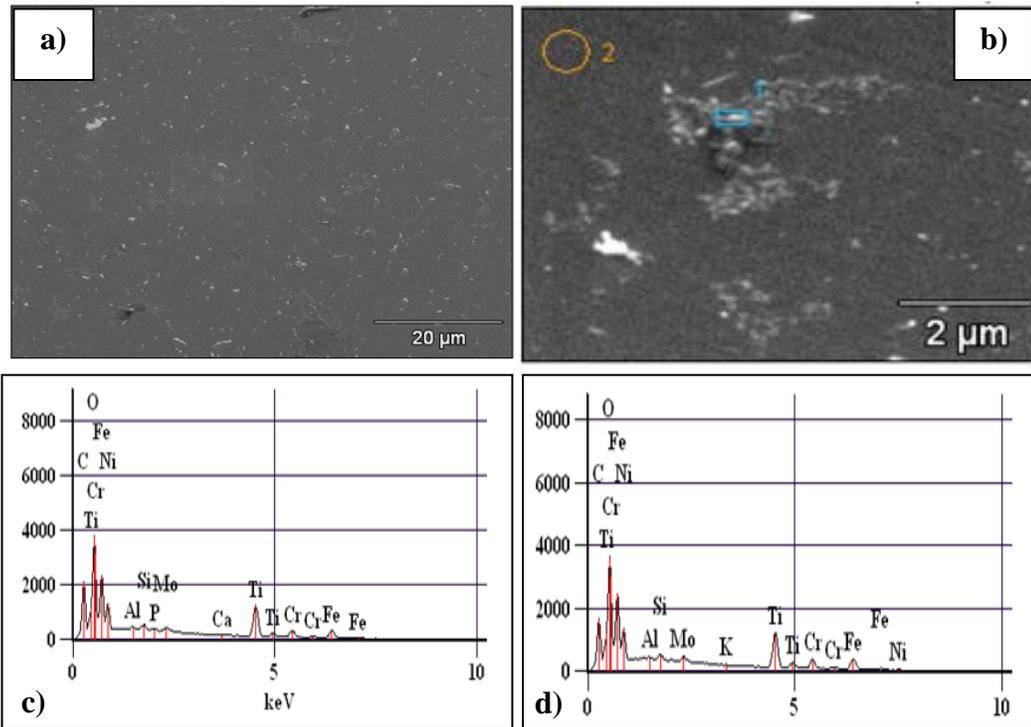


Figura 85. a) y b) Imágenes MEB de la superficie del recubrimiento de TiN luego de la inmersión en FCS-EC por 6 semanas, 10kV, c) análisis EDX de la zona 1, d) análisis EDX de la zona 2.

Según el análisis EDX realizado en la superficie de la muestra de TiN luego de la inmersión en FCS-EC, se puede observar en la Tabla N°30 que solo hay existencia de fósforo y calcio en el aglomerado marcado por el punto 2, y ausencia total de estos elementos en la zona 1. Por lo tanto, la formación de fosfato de calcio en la zona analizada no es homogénea.

Tabla N°30. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN luego de la inmersión en FCS- EC por un tiempo de 6 semanas.

<i>Condiciones</i>	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>
<i>Ti N FCS- EC_pt1</i>	16,92	0,07	0,31	-	0,46	28,92	11,98	28,45	10,94	1,49
<i>Ti N FCS- EC_pt2</i>	15,37	0,09	-	0,11	-	27,12	12,24	31,02	11,64	1,88

En la Figura 86, se puede observar la imagen obtenida mediante MFA de la superficie del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN luego de la inmersión en fluido corporal simulado con exceso de calcio.

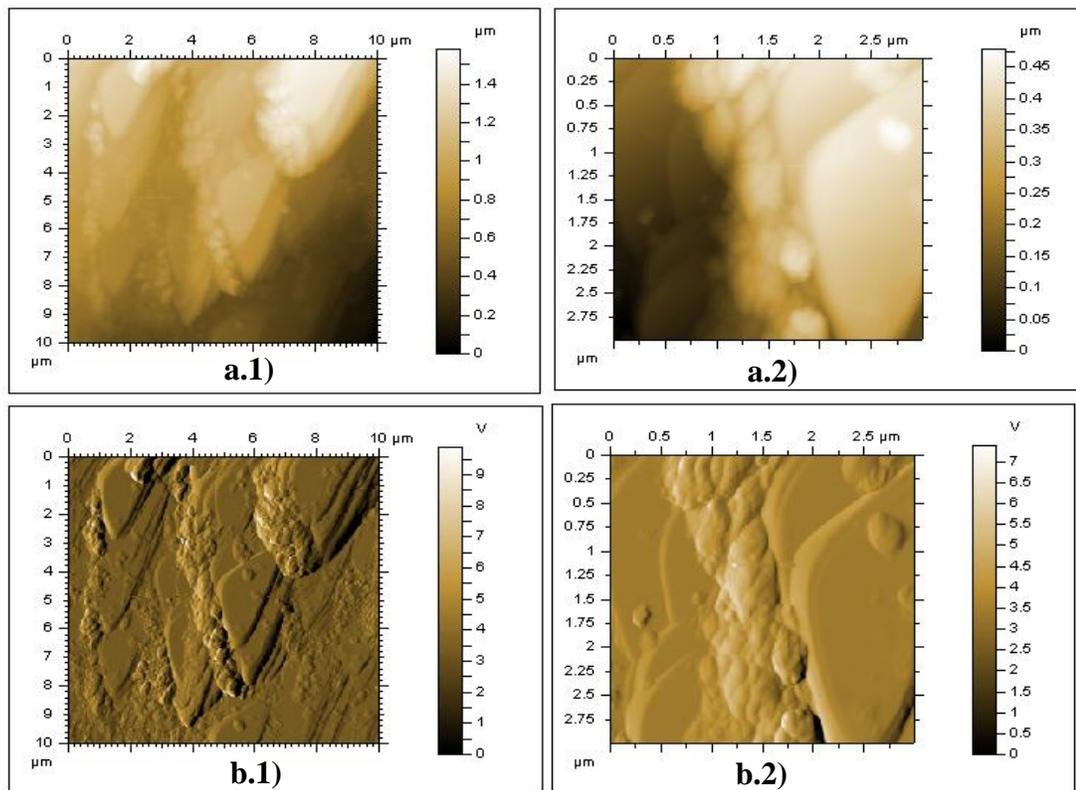


Figura 86. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L (SS316L) con recubrimiento de TiN, luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.

Se aprecia el crecimiento de aglomerados de fosfato de calcio en la superficie y a través de los bordes de grano del recubrimiento de nitruro de titanio.

El perfil de altura de los aglomerados de fosfato de calcio que se formaron durante de la inmersión de la muestra con recubrimiento de TiN en FCS con exceso de calcio, se muestra en la Figura 87. El perfil de alturas de los aglomerados de fosfato de calcio oscila entre 300 y 750nm.

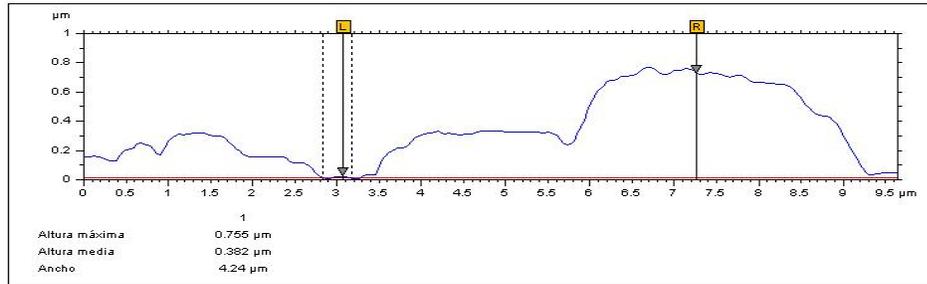


Figura 87. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con recubrimiento de TiN, luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un periodo de 6 semanas.

Según las zonas analizadas de la muestras con recubrimiento de TiN, resultó una formación más uniforme de fosfato de calcio en la muestra que se sumergió en FCS estándar, en cambio la muestra sumergida en FCS con exceso de calcio mostró la formación no uniforme en la superficie del recubrimiento TiN, con preferencia de crecimiento de fosfato de calcio en los bordes de grano.

En la muestras con recubrimiento de TiN se observó una cantidad considerable de fosfato de calcio, esto debido a la intrínseca biocompatibilidad del TiN. Este material es adecuado para implantes ortopédicos y ha sido usado como recubrimiento en prótesis de cadera para mejorar la resistencia al desgaste y a la fatiga (Mandl, Rauschenbach, 2002).

MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN-TiO₂ luego de 6 semanas de inmersión en FCS (muestra N°7)

En la Figura 88, se puede observar la micrografía óptica de la superficie del recubrimiento de nitruro de titanio- dióxido de titanio, luego de la inmersión en fluido corporal simulado estándar.

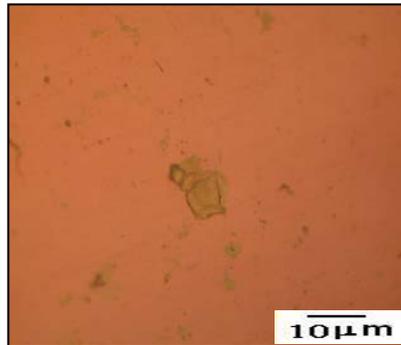


Figura 88. Micrografía obtenida por MO de la superficie del recubrimiento de TiN- TiO₂ luego de la inmersión en FCS estándar, por un tiempo de 6 semanas.

La imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiN-TiO₂ y el análisis químico luego de la inmersión en FCS, se muestra en la Figura 89.

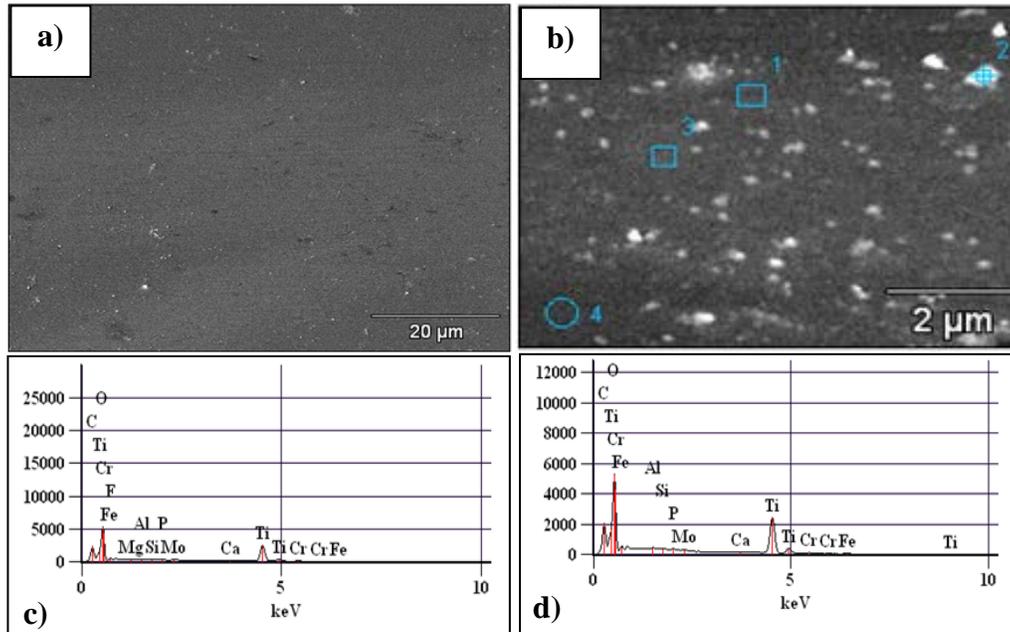


Figura 89. a) y b) Imágenes MEB de la superficie del recubrimiento de TiN- TiO₂ luego de la inmersión en FCS por 6 semanas, 10kV, c) análisis EDX de la zona 2, c) análisis EDX de la zona 3.

Se puede observar en las Figuras 88 y 89 partículas de fosfato de calcio en toda la superficie del recubrimiento multicapa. Según los valores de porcentaje de fósforo y de calcio obtenidos (Tabla N°31) para las zonas analizadas en la Figura 89, se puede decir que se formó una capa relativamente uniforme con núcleos de crecimiento de fosfatos de calcio en toda la superficie multicapa TiN-TiO₂.

Tabla N°31. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN- TiO₂ luego de la inmersión en FCS por un tiempo de 6 semanas.

<i>Condiciones</i>	<i>Al</i>	<i>P</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>
<i>Ti N- TiO₂ FCS_pt1</i>	-	0,76	0,76	84,87	3,68	5,65	3,20	1,08
<i>Ti N- TiO₂ FCS_pt2</i>	0,08	0,55	0,52	87,94	3,72	6,46	-	0,56
<i>Ti N- TiO₂ FCS_pt3</i>	0,22	0,54	0,79	86,36	3,85	7,09	-	0,83
<i>Ti N- TiO₂ FCS_pt4</i>	0,12	0,46	0,58	86,09	4,20	7,64	-	0,69

En la Figura 90, se puede observar la imagen obtenida mediante MFA de la superficie del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN- TiO₂ luego de la inmersión en fluido corporal simulado estándar. En dicha figura se puede apreciar el crecimiento fosfato de calcio en toda la superficie de la muestra; las partículas que forman la capa de fosfato de calcio son partículas semi-esféricas con un diámetro aproximado de 0,2µm.

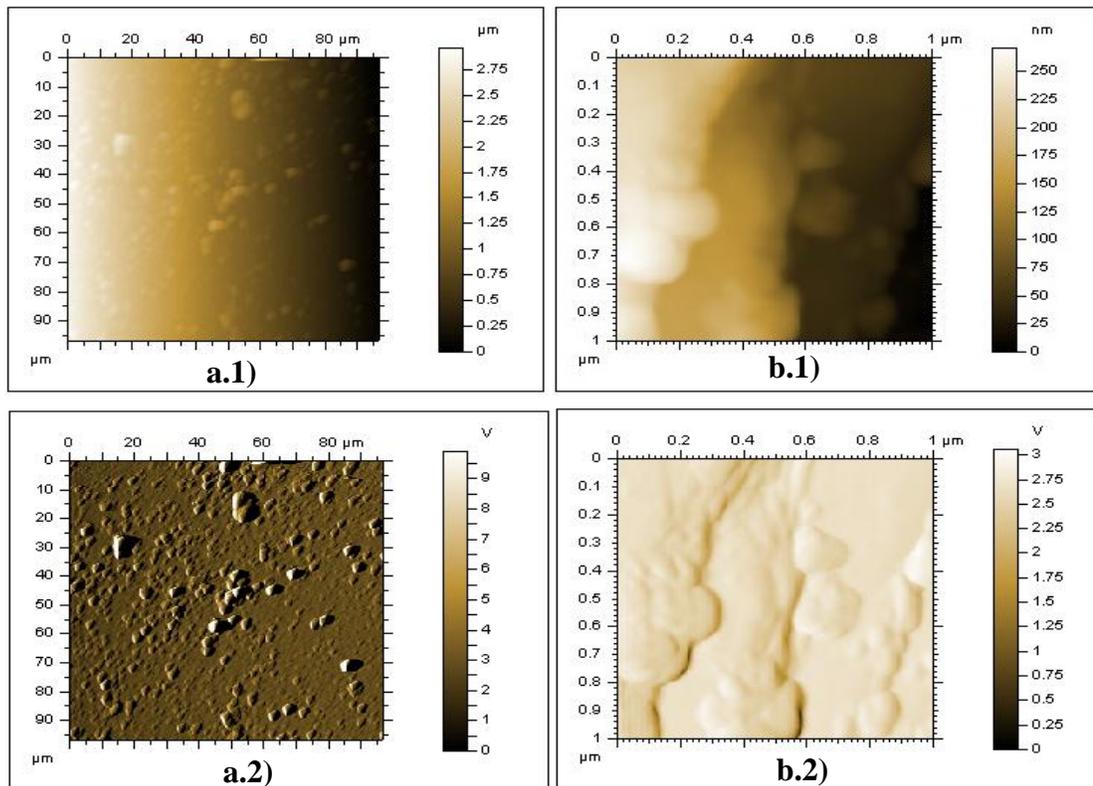


Figura 90. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L (SS316L) con recubrimiento de TiN- TiO₂, luego de la inmersión en FCS estándar por un período de 6 semanas.
a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.

El perfil de altura del fosfato de calcio formado sobre la superficie TiN-TiO₂, oscila entre 200 y 600nm (Figura 91).

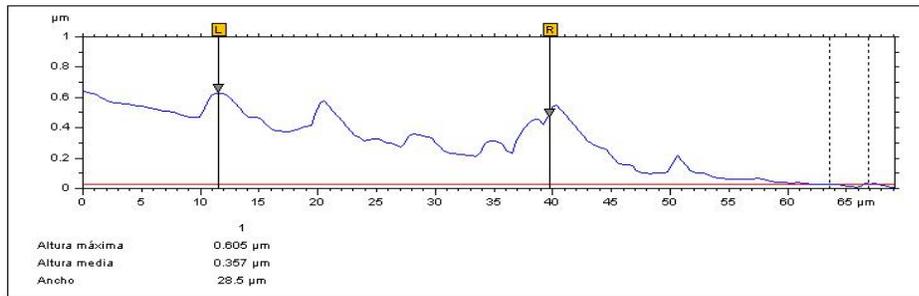


Figura 91. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con recubrimiento de TiN- TiO₂, luego de la inmersión en FCS estándar por un periodo de 6 semanas.

MO, MEB y MFA del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN-TiO₂ luego de 6 semanas de inmersión en FCS-EC (muestra N°8)

En la Figura 92, se puede observar la micrografía óptica del recubrimiento de nitruro de titanio- dióxido de titanio, luego de la inmersión en fluido corporal simulado con exceso de calcio.

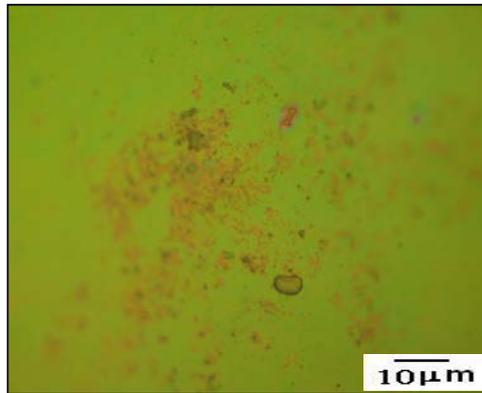


Figura 92. Micrografía obtenida por MO de la superficie del recubrimiento de TiN- TiO₂ luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio, por un tiempo de 6 semanas.

Se aprecia la formación de fosfato de calcio en la superficie del recubrimiento doble de capa de TiN-TiO₂.

La imagen MEB de la superficie del recubrimiento de TiN-TiO₂ y el análisis químico luego de la inmersión en FCS- EC, se muestran en la Figura 93.

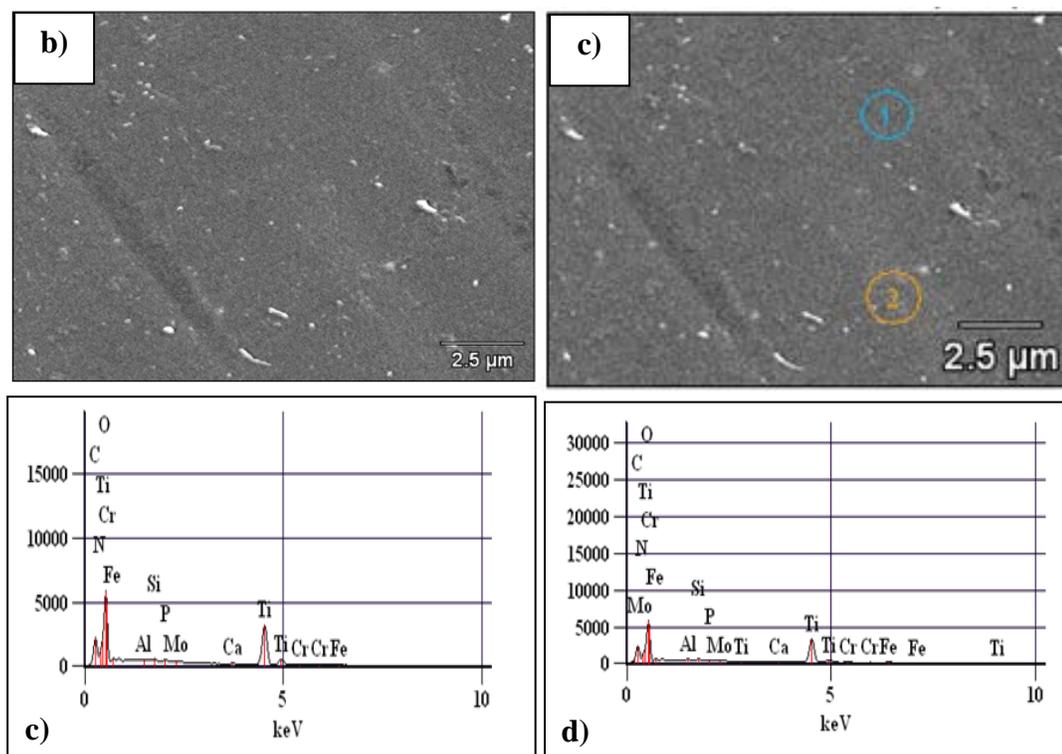


Figura 93. a) y b) Imágenes MEB de la superficie del recubrimiento de TiN- TiO₂ luego de la inmersión en FCS- EC por 6 semanas, 10kV, c) análisis EDX de la zona 1, d) análisis EDX de la zona2.

Se puede observar en la Figura 93 que se formó una capa uniforme de fosfato de calcio en toda la superficie del recubrimiento multicapa TiN- TiO₂ y en la Tabla N°32 se puede ver el porcentaje en peso de fósforo y de calcio formado en dicha superficie.

Tabla N°32. Porcentaje en peso de elementos presentes en la muestra de acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN- TiO₂ luego de la inmersión en FCS- EC por un tiempo de 6 semanas.

Condiciones	Al	P	Ca	Ti	Cr	Fe	Mo
TiN- TiO ₂ FCS- EC_pt1	0,31	0,59	0,46	85,60	3,94	7,59	0,88
TiN - TiO ₂ FCS- EC_pt2	0,30	0,69	0,65	85,10	4,13	7,56	0,92

En la Figura 94, se puede observar la imagen obtenida mediante MFA de la superficie del acero inoxidable 316L con recubrimiento de TiN- TiO₂ luego de la inmersión en fluido corporal simulado con exceso de calcio.

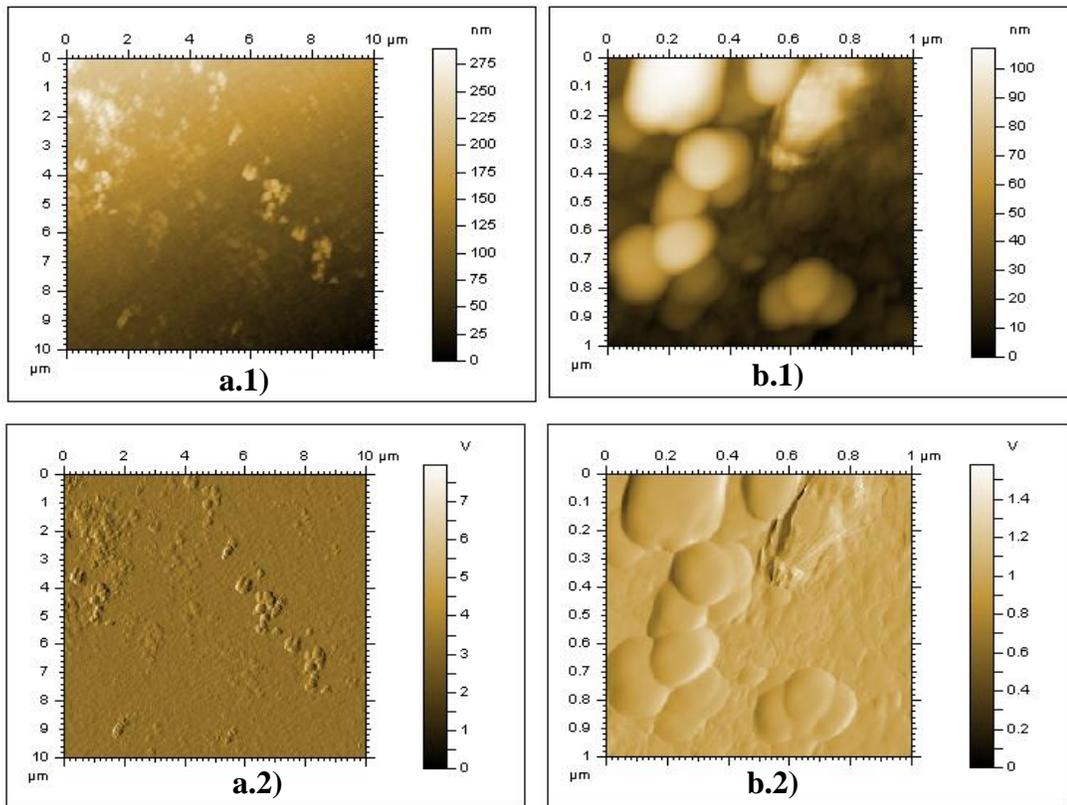


Figura 94. Imágenes obtenidas por MFA de la superficie de acero inoxidable 316L (SS316L) con recubrimiento de TiN- TiO₂, luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un período de 6 semanas. a) Imagen topográfica, b) Imagen de deflexión.

Se observa (Figura 94) el crecimiento denso y homogéneo de fosfato de calcio sobre la superficie del recubrimiento multicapa TiN-TiO₂. De la capa de fosfato de calcio, se aprecia el crecimiento de cúmulos esféricos, con un radio entre 200 y 400nm, aproximadamente.

Del perfil de altura que se muestra en la Figura 95, se aprecia que la altura aproximada de la capa de fosfato de calcio es de 120nm.

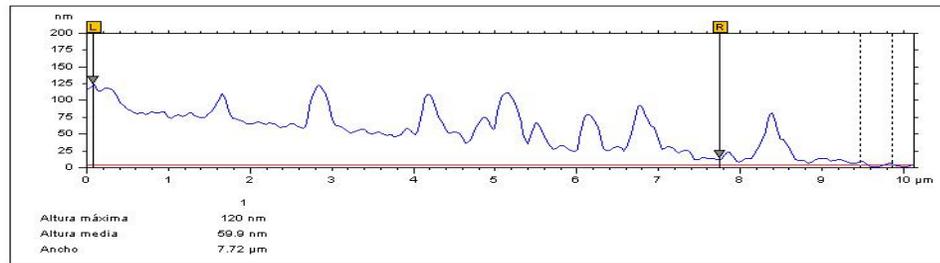


Figura 95. Perfil de altura de la superficie de SS 316L con recubrimiento de TiN- TiO₂, luego de la inmersión en FCS con exceso de calcio por un periodo de 6 semanas.

Según los resultados obtenidos, se puede decir que el recubrimiento más favorable para el crecimiento homogéneo de una capa de fosfato de calcio, a partir de fluido corporal simulado, es el formado por la multicapa de TiN-TiO₂, teniéndose una mejor formación de fosfato de calcio cuando se sumerge la muestra en fluido corporal simulado con exceso de calcio.

La morfología semi-esférica de los fosfatos de calcio depositados sobre los diferentes sustratos, coincide con lo reportado por Zanin, Rigo, Bosch (2007), Texeira, de Godoy, Pereira, (2003), Lin, Hsu, Lin, Sin, (2002) y Jawhari (2003), en sus estudios de formación de fosfatos de calcio sobre acero y titanio, a partir de fluido corporal simulado.

En general, se observó el crecimiento de aglomerados de fosfato de calcio sobre los diferentes sustratos. La formación de aglomerados de partículas de fosfato de calcio puede ser explicado por el mecanismo de crecimiento nucleación-agregación-aglomeración, propuesto por Randolph y Larson (1986). De acuerdo con este mecanismo, los pasos para la formación de las partículas son los siguientes: a) nucleación y crecimiento de cristales de tamaño nanométrico; b) agregación de nanocristales por atracciones físicas; c) crecimiento del cristal, los agregados se unifican para formar aglomerados estables. Estos aglomerados continúan creciendo como partículas distintas y aparecen como partículas submicrométricas. Finalmente el

incremento del tamaño de partícula toma lugar por la agregación de estos aglomerados de tamaño submicrométrico para formar un segundo aglomerado en un rango de tamaño micrométrico. En la Tabla N°33 se encuentra un resumen del porcentaje en peso de calcio, fósforo y la relación molar Ca/P, de las muestras que fueron sumergidas en fluido corporal simulado. También se muestra una propuesta de los tipos de fosfato de calcio que pudieran haberse formado, dicha propuesta se realizó según la relación molar Ca/P presentada por Koutsopoulos (2002).

Tabla N°33. Porcentaje en peso de calcio, fósforo y la relación Ca/P de las muestras que se sumergieron en fluido corporal simulado.

Condición	% en peso Ca	% en peso P	Relación molar Ca/P	Tipo de fosfato de calcio
SS316/ FCS	0,04	0,41	0,076	Amorfo
SS316L/ FCS- EC	0,56	1,26	0,34	Amorfo
	0,22	0,32	0,53	Fosfato de calcio monohidratado o fosfato monocálcico
	0,11	0,51	0,17	Amorfo
SS316L/TiO ₂ / FCS	-	0,34	-	-
SS316L/TiO ₂ / FCS- EC	0,21	0,56	0,29	Amorfo
	0,37	0,80	0,36	Amorfo
	0,13	0,47	0,21	Amorfo
SS316L/TiN/ FCS	0,61	0,94	0,50	Fosfato de calcio monohidratado o fosfato monocálcico
	0,52	0,82	0,49	
	0,31	0,34	0,70	
SS316L/TiN/ FCS-EC	0,46	0,31	1,15	Fosfato de calcio dihidratado
SS316L/ TiN-TiO ₂ / FCS	0,76	0,76	0,78	Fosfato de calcio monohidratado o fosfato monocálcico
	0,55	0,52	0,82	Fosfato de calcio dihidratado
	0,54	0,79	0,53	Fosfato de calcio monohidratado o fosfato monocálcico
SS316L/ TiN-TiO ₂ / FCS-EC	0,46	0,59	0,60	Fosfato de calcio monohidratado o fosfato monocálcico
	0,65	0,69	0,73	

La evidencia de fosfatos de calcio dispersos en las diferentes superficies, es una prueba concluyente de que el proceso biomimético se esté llevando a cabo, pero éste varía con la composición química de la superficie que está expuesta al fluido corporal simulado y con el exceso de calcio en la solución de FCS-EC.

En general, en todas las muestras se observó un menor porcentaje de calcio con respecto al fósforo, aumentando el porcentaje de calcio en aquellas muestras que fueron sumergidas en fluido corporal simulado con exceso de calcio. Este comportamiento se puede explicar de la siguiente manera; la primera fase cristalina de apatita que se forma en una solución acuosa es deficiente en calcio y así una condición de exceso de iones calcio tiene un efecto beneficioso al disminuir la deficiencia de calcio. Mientras se tiene un exceso de iones calcio existiendo en la solución, el tiempo de incubación para la nucleación de apatita decrece, indicando que el remanente de iones calcio en la solución fomenta la nucleación. También el exceso de iones calcio en la solución resulta en el incremento de la relación molar Ca/P final del producto sólido de la reacción, indicando esto que la apatita tiende a ser deficiente en calcio y así una solución con la condición de exceso de iones calcio es deseable para minimizar dicha deficiencia (Kim et al., 2005).

Esencialmente la síntesis de cristales de HA a través de soluciones acuosas supersaturadas es ventajoso debido a su bajo costo y simplicidad (Lasic, Katnic-Popovic, Zec, Miljevic, 1996), pero la mayoría de los procesos sintéticos utilizados hasta ahora llevan a la formación productos no estequiométricos (Heughebaert, Zawacki, Nancollas, 1990; Zawacki, Heughebaert, Nancollas, 1990). La desviación de la estequiometría de la hidroxiapatita se debe a la presencia de vacancias en el cristal y la sustitución de iones tales como carbonatos, hidrógeno fosfato, potasio, sodio, nitratos y cloros (Hlady, Furedi-Milhofer, 1979), los cuales están presentes en los sistemas de preparación de FCS.

La sustitución de la apatita con estos iones o la formación de hidroxiapatitas deficientes, darán como resultado cambios significativos en las características

cristalográficas y los cristales tendrán una morfología diferente comparada con la estequiométrica, la cual presenta una morfología acicular (Nelson, Barry, Shields, Glana, Featherstone JDB., 1989).

La ventaja de tener un recubrimiento no estequiométrico de apatita, es que una vez implantada, el proceso de mineralización continúa y comienzan a formarse enlaces más estables.

Los resultados obtenidos en el estudio de la nucleación de fosfatos de calcio en la superficie de titanio, realizado por Combes, Rey y Frèche (1998), mostraron que el Ca y el P precipitan en la fase inicial de nucleación como un fosfato de calcio amorfo. Al final del período de inmersión se observó la formación de cristales de fosfato de dicalcio deshidratado. Se cree que la principal reacción que tiene lugar en la superficie del metal es la adsorción de fosfato, mientras que la velocidad de nucleación depende de la concentración de calcio en la solución.

Según los resultados obtenidos, se puede concluir que los recubrimientos de nitruro de titanio y multicapa TiN-TiO_2 presentan una mejor bioactividad que el recubrimiento de TiO_2 y el acero inoxidable 316L sin recubrir.

Entre el recubrimiento de TiN y el multicapa TiN-TiO_2 , se puede decir que el último además de presentar una alta bioactividad, en presencia de fluido corporal simulado estándar y con exceso de calcio, presenta un recubrimiento más denso y homogéneo de fosfatos de calcio. Por lo tanto según las características superficiales y bioactividad se puede decir que el recubrimiento multicapa TiN-TiO_2 es el más adecuado como posible biomaterial para implantes óseos.

En ocasiones las prótesis de cadera requieren de un tratamiento superficial como el recubrimiento bioactivo de fosfato de calcio para facilitar una rápida oseointegración. Las superficies bioactivas pueden mejorar la pulverización de apatita, mejorando la oseointegración, porque ellas se unen fuertemente al hueso, por lo tanto se reducen movimientos que pueden alargar el proceso de recuperación del hueso (Liu, Chu, K,

Ding, 2004). Además, se cree que en un ambiente biológico la superficie del recubrimiento de fosfato de calcio puede ser transformado en una apatita biológica a través de una serie de reacciones que incluyen disolución, precipitación, intercambio de iones y unión con el hueso (Li, Liao, Sjostrom, 1997; Legeros, Orly, Gregoire, Daculsi, 1991; Osigo, Yamashita, Matsumoto, 1998).

Las cerámicas pueden ser utilizadas dentro del cuerpo sin rechazo al aumento o reemplazo de varias partes del sistema músculo esquelético (Hench, 1991). Estas son principalmente usadas en la sustitución de hueso en la industria biomédica debido a su biocompatibilidad, baja densidad, estabilidad química, alta resistencia al desgaste, y para fosfatos cálcicos, principalmente por su similitud con la composición de la fase mineral del hueso. Las biocerámicas son usadas en el reemplazo de caderas, rodillas, dientes, tendones y ligamentos, y para reparar enfermedades periodontales, reconstrucción maxilofacial, aumento y estabilización del hueso de la mandíbula y en la fusión de la columna vertebral (Kalita, Bhardwaj, Bhatt, 2007).

Los fosfatos de calcio son ligeros en peso, químicamente estables y con una composición similar a la fase mineral del hueso, por lo tanto, son preferidos como material de injerto duro en ingeniería de tejidos. Están compuestos de iones comúnmente encontrados en ambiente fisiológico, lo cual los hace altamente biocompatibles. Además estas biocerámicas también son resistentes a ataques microbiológicos y cambios de pH (De Groot, Klein, Wolke, Blicke-Hogervorst, 1990; Hench, 1998).

Entonces debido a los resultados obtenidos y a lo reportado en la bibliografía, sería recomendable fabricar implantes de acero inoxidable 316L cubiertos con una multicapa de TiN-TiO₂ y fosfatos de calcio.

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron recubrimientos uniformes y policristalinos de TiO_2 y de TiN , depositados a una distancia sustrato-cátodo de 2cm y presión de operación de 0,14mbar.
- Al aumentar la presión y la distancia sustrato-cátodo, el tamaño de grano del material tiende a aumentar.
- A medida que aumenta el tiempo de pulverización catódica, aumenta el espesor del recubrimiento de TiO_2 y de TiN .
- La relación entre el tiempo de pulverización catódica y el espesor de los recubrimientos resultó ser lineal, con una tasa de deposición de TiO_2 y de TiN de, 3,5 y 2,7nm/min, respectivamente.
- El mayor espesor de recubrimiento obtenido de dióxido de titanio fue de 400nm y el de nitruro de titanio fue de 140nm, con tiempos de operación de 120min y 60min respectivamente.
- Mediante espectroscopia de electrones Auger se verificó la existencia de nitrógeno en el recubrimiento de nitruro de titanio y mediante difracción de electrones se determinó que la película es un oxinitruro de titanio.
- Se observó formación de fosfatos de calcio en todas las muestras, mostrándose un recubrimiento más uniforme y denso, de fosfatos de calcio, en la muestra con recubrimiento multicapa nitruro de titanio (TiN) - dióxido de titanio (TiO_2).
- Se obtuvo mayor formación de fosfato de calcio en las muestras que se sumergieron en fluido corporal simulado con exceso de 50% de calcio, que en aquellas sumergidas en fluido corporal simulado estándar.
- Según los resultados obtenidos sería recomendable fabricar implantes de acero inoxidable 316L cubiertos con una multicapa de TiN-TiO_2 y fosfatos de calcio.

RECOMENDACIONES

- Identificar todas las muestras por el lado que no se van a recubrir.
- Pesar las muestras antes y después de los recubrimientos para determinar gravimétricamente la cantidad de TiO_2 , TiN y de fosfato de calcio depositado.
- Verificar que luego de calentar (37°C) la solución de FCS mantiene el valor de pH.
- Monitorear el pH de la solución durante la inmersión de las muestras en FCS.
- Realizar estudio de adherencia en la interface recubrimiento/sustrato.
- Realizar experimento en estado dinámico.
- Realizar cultivo celular a las muestras con todos los recubrimientos de compuestos de titanio.
- Realizar estudio de corrosión a las muestras de acero con los diferentes recubrimientos.
- Monitorear la temperatura del sistema de pulverización catódica.
- Estudiar la composición de la solución de FCS, luego de la inmersión de las muestras, para saber si hay liberación de iones metálicos desde las muestras al fluido.
- Realizar caracterización mediante MET de recubrimiento doble capa, TiN-TiO_2 .
- Realizar análisis microscópico a la sección transversal de las muestras de acero inoxidable 316L con los diferentes recubrimientos, para observar con mejor detalle la formación de los recubrimientos.

BIBLIOGRAFÍA

- Abraham, G., Cuadrado, T. (2000). Métodos de Caracterización de Biomateriales. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Mar del Plata, Argentina, p. 1-18
- Albella, J., Gago, R., (2010). Preparación y caracterización de recubrimientos y láminas delgadas. ICMM.
- Ambard, A., Lacefield, W.R. (2001). Properties of Calcium. Thesis for MS degree. University of Alabama at Birmingham.
- Anderson, R., Masconov, J., Anderson D. (2002). Diseño por microscopía en instrumentación analítica, 10:6.
- Andrade, P. (2006). Crecimiento y Caracterización de Películas delgadas VO, V₆O₁₃, y VO₂ por Sputtering Magnetron. Recinto Universitario de Mayagüez, Universidad de Puerto Rico.
- Balkin B.E. (1988). Journal of Dental Education, p. 683.
- Banerjee S., Chandra R., Ayyub P. (2002). Influence of the sputtering gas on the preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride films. Thin Solid Films 405, p. 64-72.
- Barnes M, Gerson A, Sunil K, Hwang N-M. (2003). The mechanism of TiO₂ deposition by direct current magnetron reactive sputtering. Thin Solid Films 446. p. 29-36.
- Barnes M.C., Gerson A, Kumar S., Hwang N-M. (2004). Thin Solid Films 446, p. 29.
- Becerra, J. (2007) Crecimiento de películas de dióxido de titanio sobre acero inoxidable 316L para aplicaciones como biomateriales. Departamento de Física, UC.
- Blanchard J.P., Chen A., Bogin Q. (1993) The relationship between depth profiles of nitrogen concentration, hardness, and wear rate in ion-implanted Ti₆Al₄V, Nuclear Instruments and Methods In Physics Research, 82, p. 63-68.
- Boukrouh S., Bensaha R., Bourgeois S., Finot E., Marco de Lucas M.C. (2008) Thin Solid Films 516, p. 6353.
- Borah S., Pal A., Bailung H., Chutia J. (2008). Optimization of plasma parameters for high rate deposition of titanium nitride films as protective coating on bell-metal by reactive sputtering in cylindrical magnetron device. Applied Surface Science 254, p. 5760-5765.
- Burrow B., Morgan A., Ellwanger R. (1986). A correlation of Auger electron spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and Rutherford backscattering spectrometry measurements on sputter-deposited titanium nitride thin films. Philips Research Laboratories-Sunnyvale, Signetics Corporation, Sunnyvale, California.
- Chacón J. (2007). Formación y caracterización de un recubrimiento de hidroxiapatita sobre titanio y acero 316 L. Escuela de Ingeniería Metalúrgica, UCV.

- Chen J., Weng J., Zhang Q., Feng J., Cao Y., Zhang X. (2000). Effect of post-treatment on dissolution and biomineralization on surface of HA coatings in simulated body fluid (SBF). *Materials Research Society*, p. 55–60.
- Chenglong, L., Dazhi, Y., Guoqiang L., y Qi Mi. (2005). Corrosion resistance and hemocompatibility of multilayered Ti/TiN-coated surgical AISI 316L stainless steel, *Materials Letters Volume 59, Issues 29-30, December 2005*, p. 3813-3819.
- Chung, K., Liu, G., Duh, J., Wang, J., (2004). *Surf. Coat. Technol.* 188–189.
- Cook, S., Kay, J., Jarcho. M. (1987). Interface mechanics and histologic of titanium and HA coated titanium for dental implant applications. *Int. Oral & Maxillofac. Impl* 2, p. 625-630.
- Combes C., Rey C., Frèche M. (1998). XPS and IR study of dicalcium phosphate dehydrate nucleation on titanium surfaces, *Colloids Surf. B* 11 (1-2), pp. 15-27.
- Curtis, A., Wilkinson, C. (1998). *Biomaterials*, 18, 1573.
- Dawson T, Tzatzov K. (1985). *Surf. Sci.* 149, 105.
- Dreesen L., Colomer J-F., Limage H., Giguere A., Lucas S. (2009). Synthesis of titanium dioxide nanoparticles by reactive DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 518. Pp. 112-115.
- De Groot K., Klein C.P.A.T, Wolke J.G.C., Blicck-Hogervorst J.M.A. (1990). Chemistry of calcium phosphate bioceramics, *CRC Handbook of Bioactive Ceramics, Calcium Phosphate and Hydroxylapatite Ceramics*, vol. II, CRC press, Boca Raton, FL.
- El-Hossary F.M., Negm N.Z., Abd El-Rahman A.M., Hammad M, Templier C. (2008). Duplex treatment of AISI 304 austenitic stainless steel using rf nitriding and dc reactive magnetron sputtering of titanium. *Surface & Coatings Technology* 202, pp. 1392–1400
- EuroInox, Steel Construction Institute. (2002). *Manual de Diseño para Acero Inoxidable Estructural*.
- Figueira, D. (2009) Efecto del tratamiento superficial del Acero Inoxidable 316L Bioline sobre la formación de un recubrimiento de Hidroxiapatita utilizando el método biomimético. *Escuela de Ingeniería Química, UCV*.
- Franks, W., Schenker, I., Schmutz P., Hierlemann, A. (2005). *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 1295
- Fuji, N., H. Kusakari, H., Maeda, T. (1998). A histological study on tissue responses. *Journal of . Periodontology*, pp. 485-495.
- Fumero, A. (2008). Recubrimientos de hidroxiapatita de producción nacional obtenidos por plasma atmosférico. *Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales. La Habana*, pp. 13.
- García C., Paucar C., Gaviria J. (2006). Estudio de algunos parámetros que determinan la síntesis de hidroxiapatita por la ruta de precipitación. *Dyna*, marzo, año/vol. 73, número 148. *Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia*, pp. 9-15.
- Geesink, R.G.T., deGroot, K., Klein C.P.A.T. (1988). Bonding of bone to apatite coated implants, *Journal Bone Surgery* 70B, p. 17-22.

- Groover, M. (1997) Fundamentos de manufacturamoderna, materials, procesos y sistemas. 1a. Ed. Prentice Hall Hispanoamerica.
- Hlady V, Fu" redi-Milhofer H. (1979). Adsorption of human serum albumin on precipitated hydroxyapatite. J Coll Int Sci 69, p.460–468.
- Hanawa, T. (2002). Evaluation techniques of metallic biomaterials in vitro. Technology of Advanced Materials. 289-295
- Heimann, RB. (2002). Materials Science of Crystalline Bioceramics: A Review of Basic Properties and Applications, CMU. Journal. Vol. 1(1).
- Heo C.H., Lee S.B., Boo J.H. (2005). Thin Solid Films 475, pp.183.
- Hench L.L., ASM 4 (1991) 1007.
- Hench L.L. (1998). J. Am. Ceram. Soc. 81 (7), p.1705.

- Heughebaert JC, Zawacki SJ, Nancollas GH. (1990). The growth of nonstoichiometric apatite from aqueous solution at 37°C. I. Methodology and growth at pH 7.4. J Coll Inter Sci 135, p. 20-32.
- Hohl H, Koutsoukos PG, Nancollas GH. (1982). The crystallization of hydroxyapatite and dicalcium phosphate dihydrate; representation of growth curves. J Crystal Growth 57, p. 325–335.
- Jallad K.N., Ben-Amotz (2002). Raman Chemical Imaging of Tribological Nitride Coated (TiN, TiAlN) Surfaces. Wear 252, p 956.
- Jawhari, C. (2003). Identificación de fosfatos cálcicos en capas finas por microscopía Raman. Laboratorio de Espectroscopía Raman. Universitat de Barcelona.
- Jeyachandran Y.L., Narayandass Sa.K., Mangalaraj D., Areva S, Mielczarski J.A. (2007). Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering. Materials Science and Engineering A 445–446, pp. 223–236.
- Joint Committee on Powder Difraccion Standard-International Center for Difraccion Data (JCPDS-ICDD). 1999.
- Kalita S., Bhardwaj A., Bhatt H. (2007). Nanocrystalline calcium phosphate in biomedical engineering. Materials Science and Engineering C 27, p. 441-449.
- Kalpakjan, S., Schmid, S., (2002). Manufactura, ingeniería y tecnología. Pearson Educación. México. P.148.
- Kaplan, F.S.; Hayes, W.C.; Keaveny, T.M.; Boskey, A.; Einhorn, T.A.; Iannotti, J.P. (1994). Form and Function of Bone. In Orthopedic Basic Science; Simon, S.P., Ed.; American Academy of Orthopedic Surgeons: Columbus; pp. 127–185.
- Kim S-H., Choi Y-L., Song Y-S., Yong Lee D., Lee S-J (2002). Influence of sputtering parameters on microestructure and morphology of TiO₂ thin films. Materials Letters, pp. 343-348.

- Kim S., Ryu H-S, Shin H., Jung H., Hong K. (2005). In situ observation of hydroxyapatite nanocrystal formation from amorphous calcium phosphate in calcium-rich solutions. *Materials Chemistry and Physics* 91, pp. 500-506.
- Kokubo, T., Takadama, H., (2006). How useful is SBF predicting in vivo bone bioactivity. *Biomaterials*, pp. 2097-2915.
- Koutsopoulos S. (2002). Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. Wiley Periodicals, Inc. *J Biomed Mater Res* 62, pp. 600-612.
- Kubli, L. (1983). *Titanium Alloys in Surgical Implants*, P. 796.
- Lasic´ S, Katnic´-Popovic´ J, Zec S, Miljevic´ N. (1996). Properties of hydroxyapatite crystallized from high temperature alkaline solutions. *J Crystal Growth* 165, p. 124–128.
- Latorre, GM. (2007). Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in vitro de la función osteoblástica, Tesis de doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Barcelona.
- Legeros RZ, Orly I, Gregoire M, Daculsi G. (1991). Substrate surface dissolution and interfacial biological mineralization. In: Davies JE, editor. *The bone-biomaterial interface*. Toronto: University of Toronto Press; p. 6–88.
- Li J., Liao H., Sjostrom M. (1997). Characterization of calcium phosphates precipitated from simulated body fluid of different buffering capacities. *Biomaterials* 18, pp. 743.
- Li, Wu, Miyake. (2009) Metallic sputtering growth of high quality anatase phase TiO₂ films by inductively coupled plasma assisted DC reactive magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology* pp. 3661-3668.
- Lin, F.H., Hsu, Y.S., Lin, S.H., Sin, J.S. (2002). The effect of the Ca/P concentration and temperature on the growth of hydroxyapatite coating on alkali treated 316 L stainless steel. *Biomaterials*, 4: 4029-4038.
- Liu, X., Chu, K., Ding, C. (2004). Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*. P. 59.
- López, D., Duran, A., y Ceré, S., (2004). Caracterización superficial de acero inoxidable 316 L en contacto con solución fisiológica simulada. Congreso CONAMET/SAM.
- Mandl S., Rauschenbach B. (2002). *Surf. Coat. Technol.* 156, pp. 276.
- Masato, U., Takahiro, K., Masahiko, I., Michiharu, O. (2009). Photo-induced formation of hydroxyapatite on TiO₂ synthesized by a chemical-hydrothermal treatment. *Materials Science and Engineering C* volume 29, issue 7, pp 2248, 2249.
- Maxian S.H., Zawadsky J.P., Dunn M.G. (1993). In vitro evaluation of amorphous calcium phosphate and poorly crystallized hydroxyapatite coatings on titanium implants. *J Biomed Mater Res* 27, p. 111–7.
- Nagano, M.; Nakamura, T.; Kokubo, T.; Tanahashi, M.; Ogawa, M. (1996) *Biomaterials* 17, p. 1771-1777.
- Nelson DGA, Barry JC, Shields CP, Glena R, Featherstone JDB. (1989). Crystal morphology, composition, and dissolution behavior of carbonated

apatites prepared at controlled pH and temperature. *J Coll Int Sci* 130, p. 467–479.

- Neuman WF, Toribara TY, Moulryan BJ. (1962). Synthetic hydroxyapatite crystals. I. Sodium and potassium fixation. *Arch Biochem Biophys* 96, p. 381–390.
- Okimura K., Shibata A., Maeda N., Tashibana K., Nogushi Y., Tsuchida K. (1995) *Jpn. J. Appl. Phys.* 34, pp. 4950.
- Osborn, JF. (1987). The biological behavior of the hydroxyapatite ceramic coating on a titanium stem of a hip prosthesis – the first histological evaluation of human autopsy material. *Biomed Technik*, pp. 177-183.
- Osigo M, Yamashita Y, Matsumoto T. (1998). The process of physical weakening and dissolution of the HA-coated implant in bone and soft tissue. *J Dent Res* 77:1426–34.
- Pastor, E. (2008) Contribución al estudio del comportamiento de silicio poroso nanoestructurado en fluidos corporales simulados para el desarrollo de nuevos materiales biocompatibles y biodegradables. Tesis Doctoral. Dpto. de física aplicada. Universidad Politécnica de Valencia. Pp. 35.
- Peacock D. (1996) All at sea with titanium: its role in offshore applications, *Materials World*, 12, pp. 696-698.
- Pino J. (2008). Estudio nanométrico de biocompatibilidad y adhesividad celular a biomateriales utilizados en cirugías ortopédica. P. 27.
- Piña, M., Molotta N. (2004). Los Materiales de implante, *Materiales avanzados*, 3: 6-12.
- Piña, M (1998). *La Física en la Medicina*. Segunda Edición. México D.F.
- Poole, C, Owens F.(2003) *Introducción a la nanotecnología*. Editorial reverté.
- Pramesh N., Ajay K., Kenneth j. (2004). *Mixed Metal Oxide Nanoparticles*. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, pp. 2007.
- Prasertsak K; Nirun W. Surasing C; Pichet L, Virote B. (2009). Low-temperature deposition of (110) and (101) rutile TiO₂ thin films using dual cathode DC unbalanced magnetron sputtering for inducing hydroxyapatite. *Materials Chemistry and Physics*, pp. 288-293.
- Predel, B. (1998), *Landolt-Börnstein New Series IV/5-I*. Springer-Berlag, Berlin Heidelberg-New York, p.92.
- Rama, S., Sun, Y. (2005). Thermally Oxidised rutile-TiO₂ coating on stainless Steel for tribological properties and corrosion resistance enhancement. *Applied Surface Science*. pp 1107–1116.
- Randolph A.D., Larson M.A. (1986). *Theory of Particulate Processes*, second ed., Academic Press, NY.
- Ratner, B. (2004). *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. Elsevier Press. China p. 10-12.
- Reséndiz M, Castrellón-Urbe J. (2005) *Microscopio de Fuerza Atómica*. Encuentro de Investigación en Ingeniería Eléctrica. P. 8-10.
- Ring M. (1985). *Dentistry: an illustrated history*. Mosby C.V. Co.ed., St. Louis, EEUU, p.28.

- Sánchez, J. (2006) Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente. Universidad de Zaragoza. p. 11.
- Shackelford, J. (2003). "Bioceramics: An Historical Perspective". Material Science Forum, 293: 1-4.
- Shibata A., Okimura K., Yamamoto Y., Matubara K. (1993). Jpn. J. Appl. Phys. 32, pp. 5666.
- Siva R., Sun Y. (2011) Magnetron sputtered TiO₂ films on a stainless steel substrate: Selective rutile phase formation and its tribological and anti-corrosion performance. Thin Solid Films. p 1.
- Staia M.H., Braganti L., Suárez M., Cruz M.R., Campillos B. (2003). Caracterización electroquímica localizada de recubrimientos duros. Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV., Vol. 18, N°2, pp. 83-89.
- Sundgren J., Johansson B., Karlsson S. (1983). Surf. Sci. 128, 265.
- Szivek J., Kersey R., DeYoung D., Ruth J. (1994). Load transfer through a hydroxyapatite-coated canine hip implant. J Appl Biomater 54. P. 293–306.
- Takeda S., Suzuki S., Odaka H., Hosono H. (2001). Thin Solid Films 392, pp. 338.
- Tampieri, A., Celotti, G., Sprio, A., Delcogliano S. (2001). A replace of natural bone. Biomaterials,1365-1370.
- Texeira R., de Godoy, G., Pereira, M. (2003). Calcium phosphate on alkali treated titanium alloy and stainless steel. Materials Research, 2:299-303.
- Tung M.S. (1998). Calcium Phosphate in Biological and Industrial System. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, MA.
- Uchida M., Kim H-M, Kokubo T., Fujibayashi S., Nakamura T. (2003). Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid. Wiley Periodicals, Inc. J Biomed Mater Res 64A, pp. 164-170.
- Urrutia A., Rincón C., Bolaños G., Sánchez N., Correa F. (2009). Efecto de la variación del flujo de nitrógeno sobre las propiedades mecánicas y tribológicas de películas delgadas de nitruro de vanadio depositadas sobre aceros M2. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales S1 (4), pp. 1945-1501.
- Urbina C., Rodríguez P., Finol H., Mérida T., Ogura Mitsou. (1997). Introducción a la microscopía electrónica. UCV. Centro de Microscopía Electrónica.
- Vallespir, PG. (2001). Clavos de fijación externa recubiertos de hidroxiapatita. Estudio Clínico en alargamiento de extremidades, Tesis de doctorado en Medicina y Cirugía, Universidad autónoma de Barcelona.
- Vallet Regí, M., (1997). Introducción al mundo de los biomateriales. Anales de Química. Edición Internacional. Suplemento 1, vol.93.1, pp. 6-14.
- Van Blitterswijk C A, Grote J J, Kruyepers W, Blok Van Hoek C J G and Deams W T. (1985). Biomaterials; 6: 243
- Vargheese K., Rao G., Balasubramanian T.V., Kumar S. (2001). Preparation and characterization of TiN films by electron cyclotron resonance (ECR)

sputtering for diffusion barrier applications. *Materials Science and Engineering B*83, pp. 242-248.

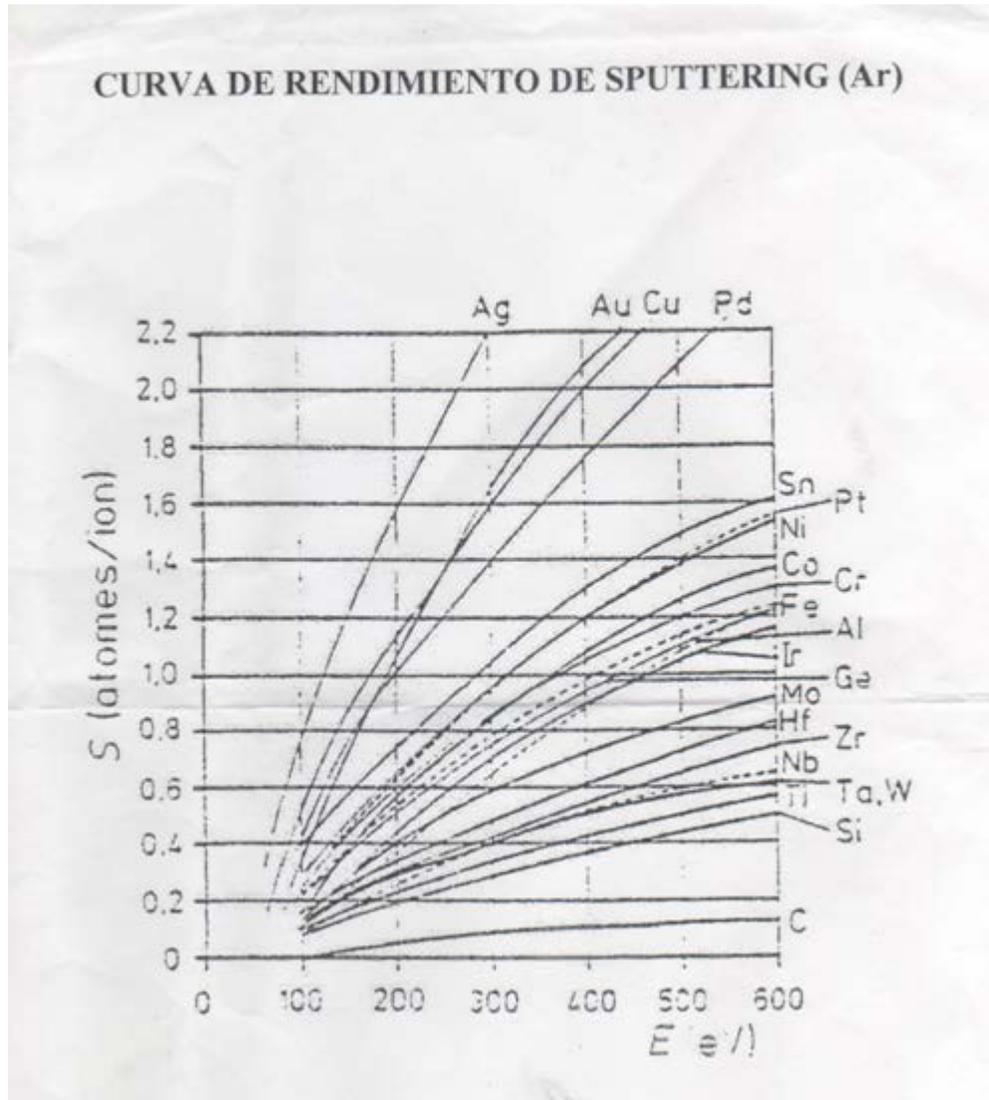
- Vera M.L., Ares A.E., Lamas D.G., Schvezov C.E. (2008). Preparación y caracterización de recubrimientos de dióxido de titanio obtenidos por oxidación anódica de la aleación Ti-6Al-4V. Primeros resultados. *Anales AFA Vol. 20*, pp. 178-183.
- Viladot A. y Colaboradores. (2000). *Lecciones básicas de biomecánica del aparato locomotor*. Springer, pp. 295, 296.
- Wasa, K., Hayakawa, S. (1992). *Handbook of Sputter Deposition Technology Principles, Technology and Applications*. Noyes Publications, New Jersey.
- Whitehead R.Y., Lucas L.C., Lacefield W.R. (1993) The effect of dissolution on plasma sprayed hydroxylapatite coatings on titanium. *Clin Mater*12, p. 9-31.
- Yang, Yunzhi, Kyo-Han Kim, Joo L Ong. (2005). A review on calcium phosphate coatings produced using a sputtering process- an alternative to plasma spraying, *Biomaterials*.26:327-337.
- Zanin, M., Rigo, E., Boschi, A. (2007). Recobrimiento biomimético de hidroxiapatita com pré-tratamiento álcali-térmico sobre aços inoxidáveis austeníticos. *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica*, 23: 117-122.
- Zawacki SJ, Heughebaert JC, Nancollas GH. (1990). The growth of nonstoichiometric apatite from aqueous solution at 37°C. II. Effects of pH upon the precipitated phase. *J Coll Inter Sci* 1990; 135, p. 33-44.
- Zheng S.K., Wang T.M., Xiang G., Wang C. (2001). *Vacuum* 62, pp. 361.
- Zumeta I., Espinosa R., Ayllon J.A. (2002). *Sci. Technol.* 17.
- Zykova A., Safonov V., Virva O., Walkowich J., Rogowska R. y Yakovin S. (2008). Surface parameters modification by multilayer coatings deposition for biomedical applications. Fifteenth International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies. *Journal of Physics: Conference Series* 113.

APÉNDICE

Apéndice I. Composición del acero inoxidable 316L (Bioline).

SANDVIK		TEST CERTIFICATE		Page(s) 1(1)							
SANDVIK BIOLINE UK		INSPECTION CERTIFICATE according to BS EN 10204.3.1.B									
Customer References: SANVEN STEEL C.A. TORRE LA PRIMERA, PISO 4 FRANCISCO DE MIRANDA, CAMPO ALEGR CARACAS-VENEZUELA			Sandvik References: S00236/01 Certificate No. 79305 Revision 0 Date 3 Jul 2007 Pack Note No. S00236/01 Bioline Cat Code D-LVM-010000-0-HI								
Customer Order No.	SAMPLE										
Customer Part No.											
Dimension	Dia. Wire 10.0mm		Description	Dia. Wire 316LVM COLD WORKED (IMPLANT)							
Quantity	2 kgs		Standard	ISO 5832 1 1997 COMP D							
Heat	824389		Lot	32541							
CHEMICAL DATA											
C %	Si %	Mn %	S %	P %	Cr %	Mo %	Ni %	Ti %	Co %	N %	
0.016	0.43	1.61	0.001	0.017	17.42	2.84	14.11	0.003	0.028	0.059	
Cu %	Nb %	B %	Al %								
0.068	0.01	0.021									
PHYSICAL DATA						Position of Test Piece : LONGITUDINAL					
Proof Stress	Tensile		Elongation		Red. of Area	Hardness					
0.2%	1.0%		4D 5D			HBW					
875 N/mm ²	1037 N/mm ²		1100 N/mm ²		20.00 % 16.00 %	73.00 % 300					
Microstructure											
A section was taken from the bar, polished to a 1 micron finish and etched in glycerol. The grain size was no. 8. No evidence of intermetallic precipitates, grain boundary carbides or delta ferrite was observed.											
Microcleanliness											
Microcleanliness to ASTM E45.											
AT	BT	CT	DT	AH	BH	CH	DH				
0.0	0.8	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.1				
Corrosion											
Intercrystalline corrosion test in accordance with ASTM A262 Practice 'E' : Satisfactory											
Impact											
Temperature											
SPECIAL REQUIREMENTS											
Sandvik Bioline 316 LVM Material Dual certified to ASTM F138 2000 S31673											
We certify that the contents of this report are correct and accurate and all test results and operations meet the requirements of the specification.											
Leanne Brown QA & Admin Assistant This certificate requires no signature.											

Apéndice II. Curva de rendimiento del "sputtering".



Apéndice III. Imagen tomada de la publicación de El-Hossary F.M., Negm N.Z., Abd El-Rahman A.M., Hammad M, Templier C. (2008).

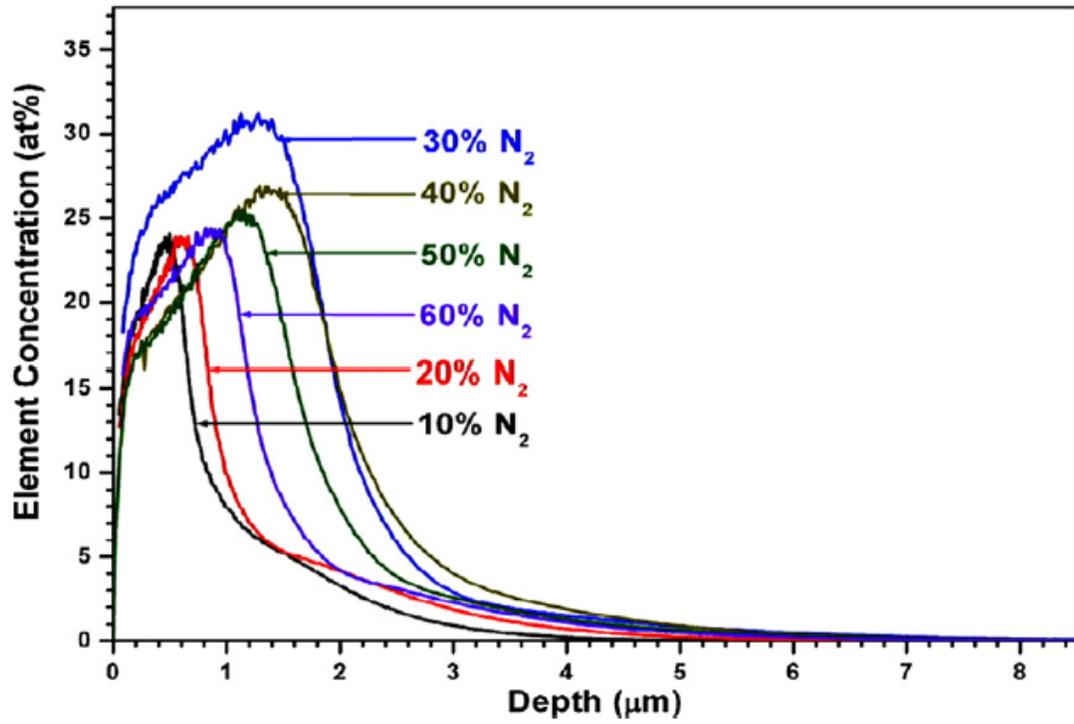


Fig. 2. Titanium concentration depth profiles of duplex treated samples at different gas pressure ratio.

Apéndice IV. Rango de voltaje de operación para diferentes condiciones de distancia sustrato-cátodo y presión de operación.

A continuación en las tablas N°1 a la N°18 se encuentran los valores de presión (P) de trabajo, voltaje de ruptura (V.R) del plasma, voltaje de operación y la corriente del equipo de pulverización catódica BALZERS UNION, utilizados durante el estudio del plasma que se genera en el pulverizador catódico a diferentes condiciones de operación. Además se podrán observar los gráficos correspondientes a cada tabla.

Distancia sustrato- cátodo= 2cm, Prevació= 0,07mbar, Gas:Argón

Tabla N°1. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm y presión de operación de 0,10 mbar.

P=0,10mbar	V.R= 300V
Voltaje, V	Corriente, mA
400	0,5
500	1,0
600	1,5
700	2,0
800	2,4
900	2,5
1000	3,0
1100	4,0
1200	4,5
1300	5,0
1400	5,5
1500	6,0
1600	7,5

NOTA: el último valor de voltaje y corriente para las tablas N°1 hasta la tabla N°18, corresponde al valor donde el plasma deja de ser homogéneo.

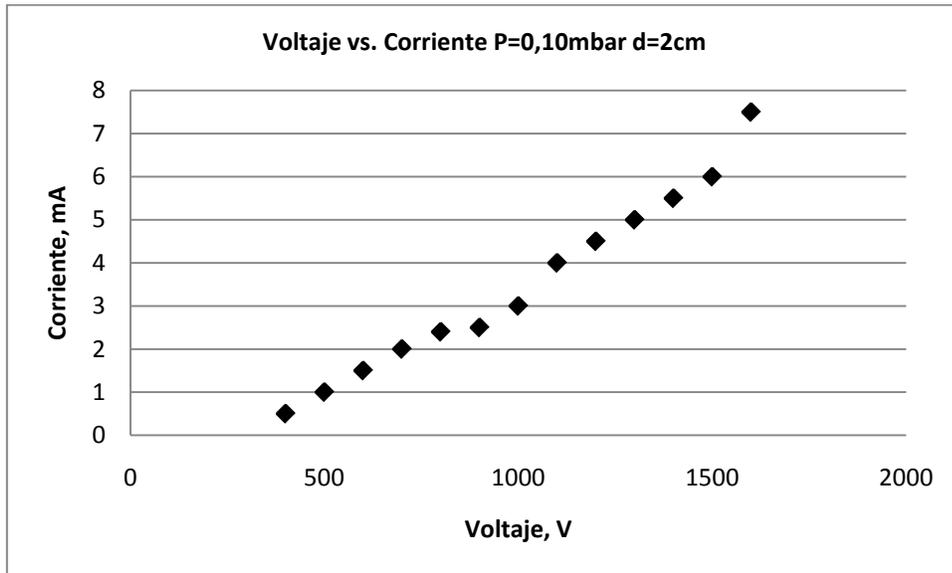


Gráfico N°1. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,10mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 2 cm.

Tabla N°2. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm y presión de operación de 0,11 mbar.

P=0,11mbar	V.R=250V
Voltaje, V	Corriente, mA
400	0,5
500	1,0
600	1,5
700	2,0
800	2,5
900	3,0
1000	4,0
1100	4,5
1200	5,0
1300	5,5
1400	6,0
1500	7,5

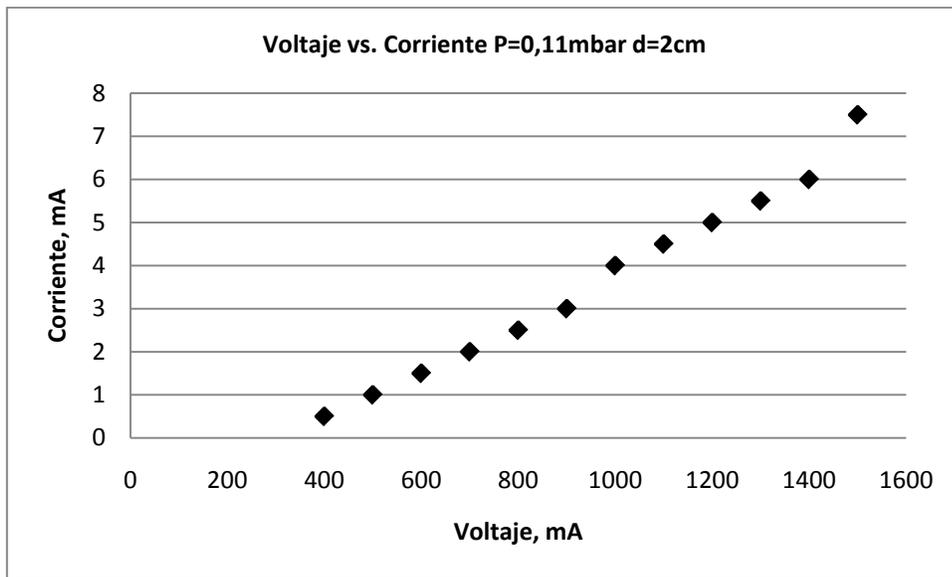


Gráfico N°2. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,11 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 2 cm.

Tabla N°3. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm y presión de operación de 0,12 mbar.

P=0,12mbar	V.R=250V
Voltaje, V	Corriente, mA
400	0,5
500	1,0
600	1,5
700	2,0
800	2,5
900	3,0
1000	4,0
1100	5,0
1200	5,5
1300	6,0
1400	7,4
1500	8,0

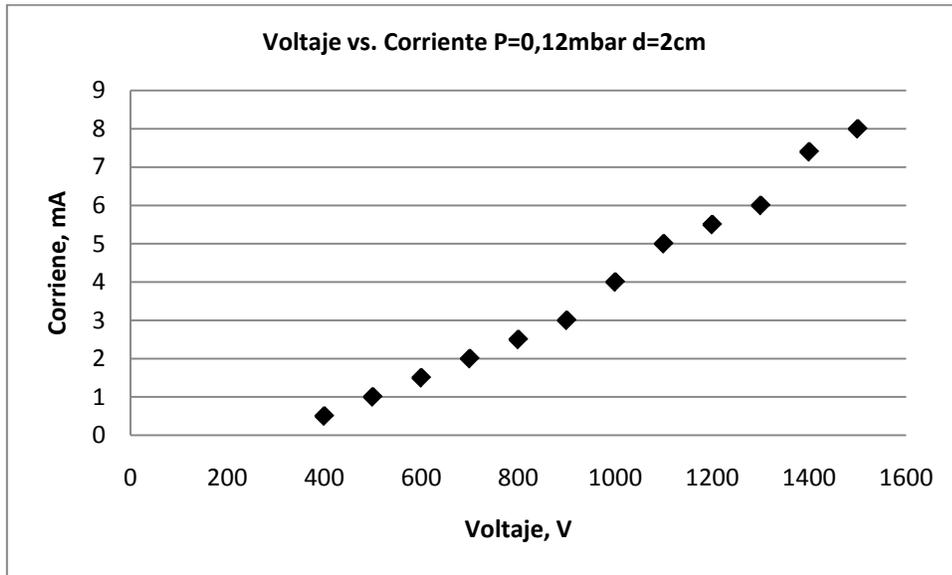


Gráfico N°3. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,12 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 2 cm.

Tabla N°4. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm y presión de operación de 0,13mbar.

P=0,13mbar	V.R=200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,0
500	1,5
600	2,0
700	2,5
800	3,0
900	4,0
1000	4,4
1100	5,5
1200	6,0

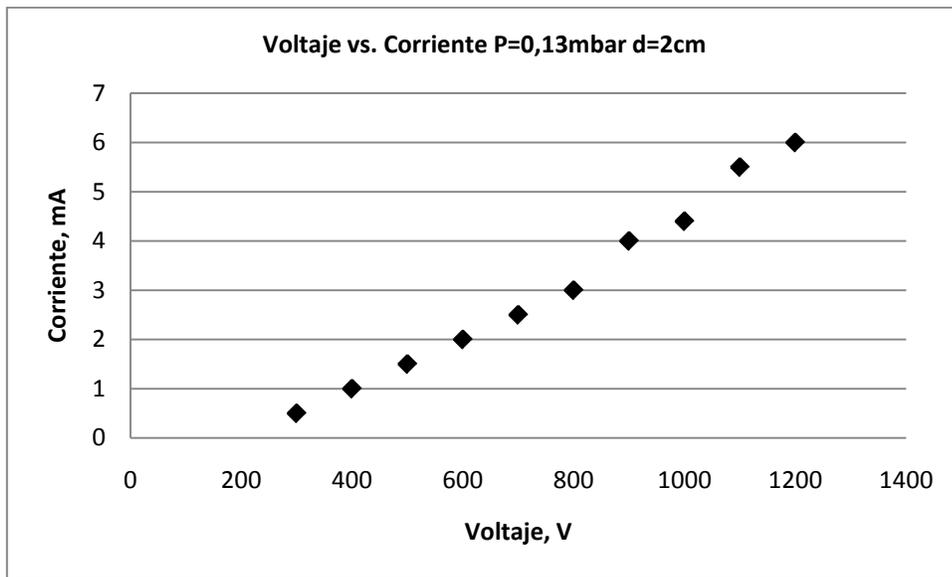


Gráfico N°4. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,13 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 2 cm.

Tabla N°5. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm y presión de operación de 0,14 mbar.

P=0,14mbar	V.R=200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,0
500	1,5
600	2,0
700	2,5
800	3,0
900	4,0
1000	5,0
1100	5,5
1200	6,0
1300	7,4
1400	8,0

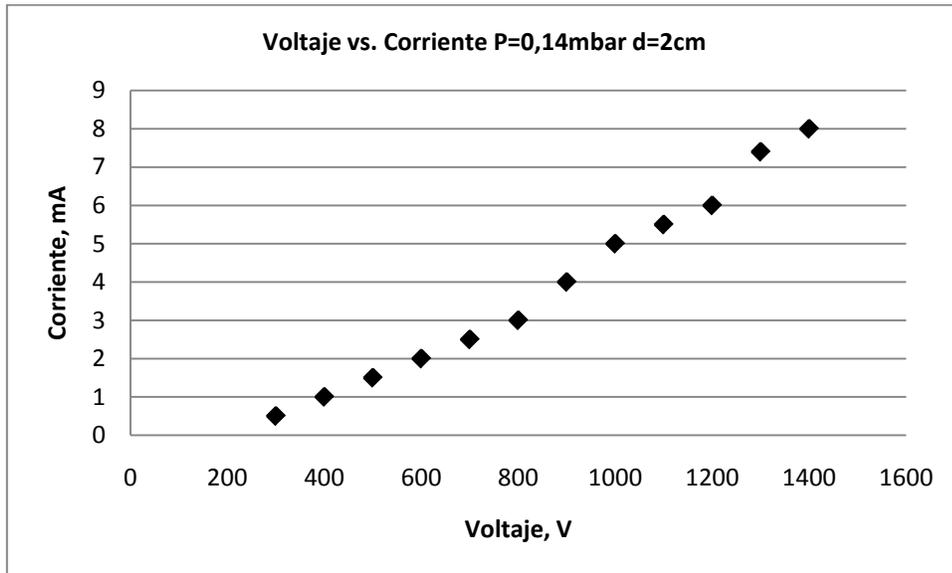


Gráfico N°5. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,14 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 2 cm.

Tabla N°6. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm y presión de operación de 0,15 mbar.

P=0,15mbar	V.R=200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,0
500	2,0
600	2,5
700	3,0
800	4,0
900	5,0
1000	5,5
1100	6,0
1200	7,5

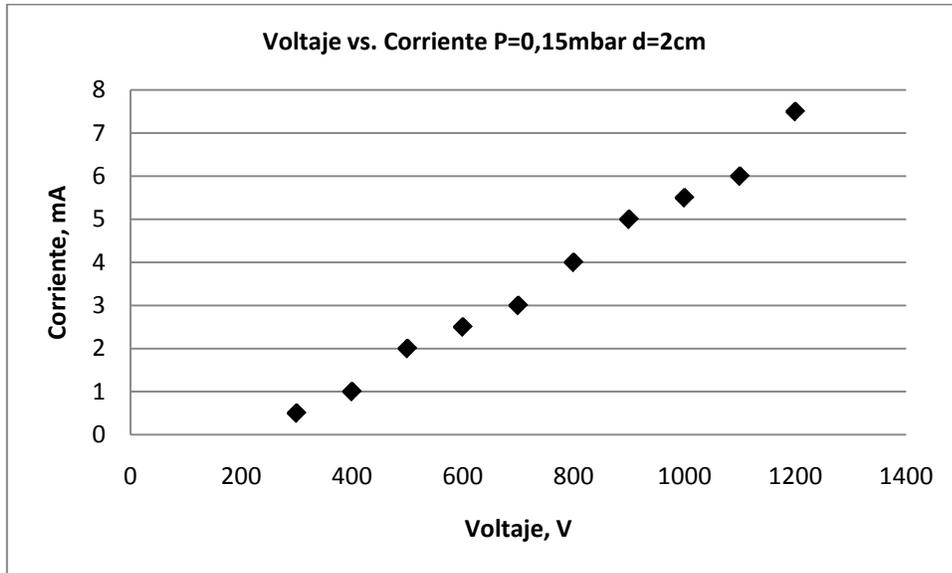


Gráfico N°6. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,15 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 2 cm.

- Distancia sustrato- cátodo= 3cm, Presión= 0,07mbar, Gas:Argón

Tabla N°7. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 3 cm y presión de operación de 0,10 mbar.

P=0,10mbar	V.R= 250V
Voltaje, V	Corriente, mA
400	0,5
500	1,0
600	1,5
700	2,0
800	2,4
900	2,5
1000	3,0
1100	4,0
1200	4,4
1300	5,0
1400	6,0
1500	7,0

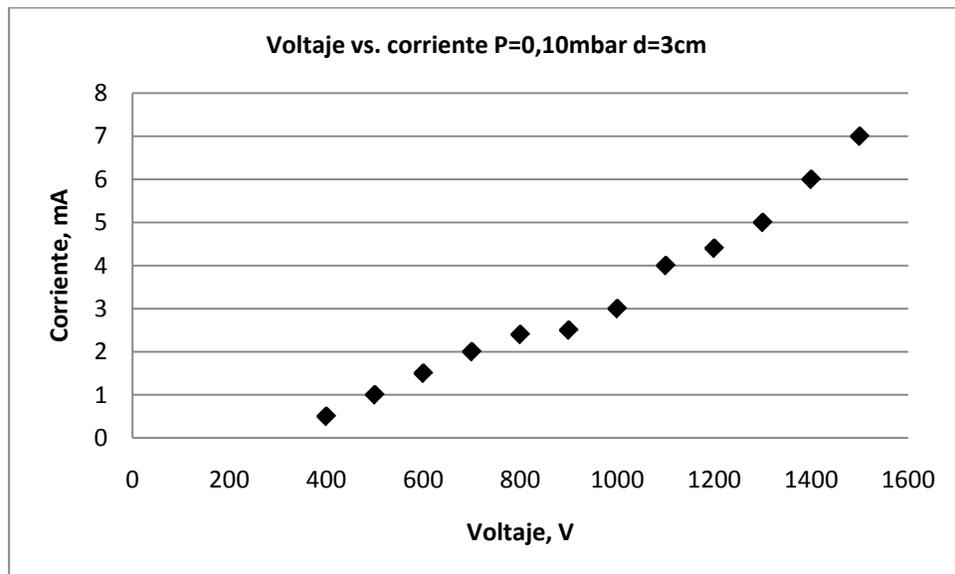


Gráfico N°7. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,10 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 3 cm.

Tabla N°8. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 3 cm y presión de operación de 0,11 mbar.

P=0,11mbar	V.R=200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,0
500	1,5
600	2,0
700	2,4
800	2,5
900	3,0
1000	3,5
1100	4,0
1200	4,4
1300	5,5

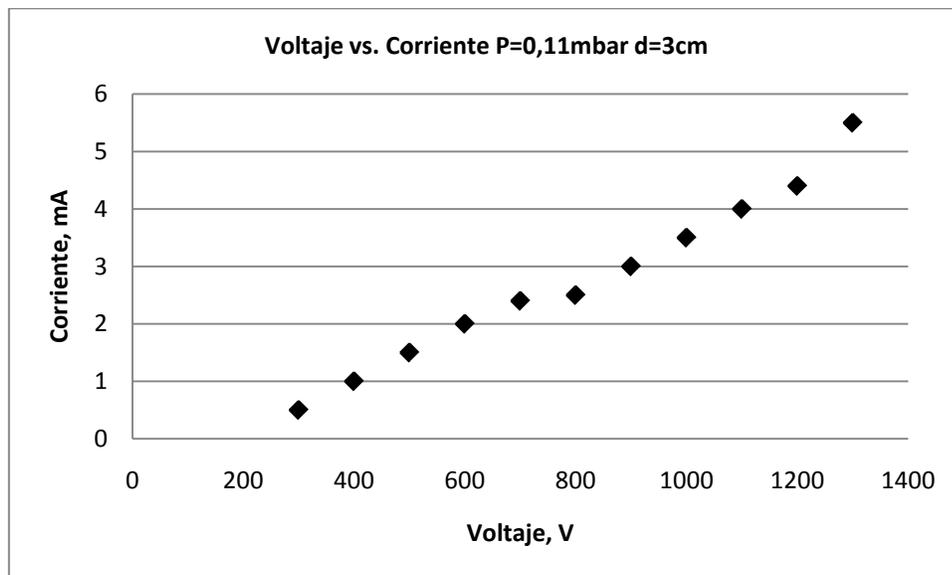


Gráfico N°8. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,11 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 3 cm.

Tabla N°9. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 3 cm y presión de operación de 0,12 mbar.

P=0,12mbar	V.R=200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,0
500	1,5
600	2,0
700	2,5
800	3,0
900	4,0
1000	4,0
1100	4,4
1200	5,5
1300	6,0
1400	7,0
1500	8,0

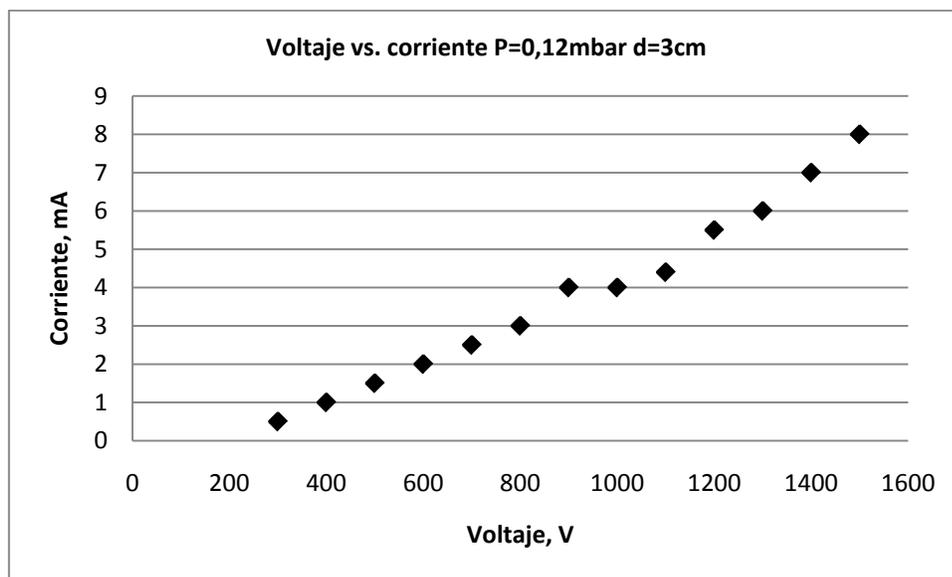


Gráfico N°9. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,12 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 3 cm.

Tabla N°10. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 3 cm y presión de operación de 0,13 mbar.

P=0,13mbar	V.R=200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,0
500	1,5
600	2,0
700	2,5
800	3,0
900	4,0
1000	4,4
1100	5,0
1200	6,0
1300	7,0
1400	7,5
1500	8,0

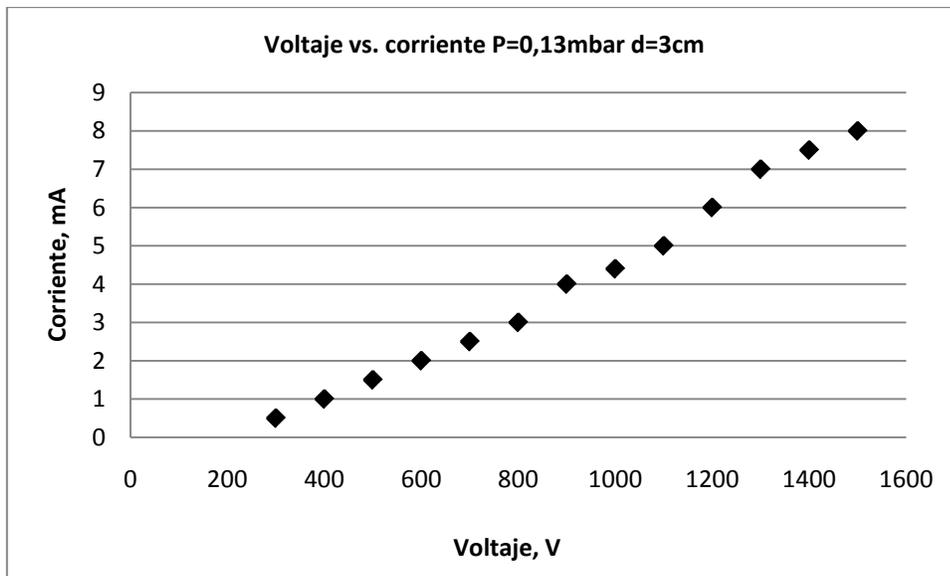


Gráfico N°10. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,13 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 3 cm.

Tabla N°11. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 3 cm y presión de operación de 0,14 mbar.

P=0,14mbar	V.R=200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,0
500	2,0
600	2,4
700	2,5
800	3,0
900	4,0
1000	4,9
1100	5,5
1200	6,0
1300	7,0
1400	7,5
1500	9,0

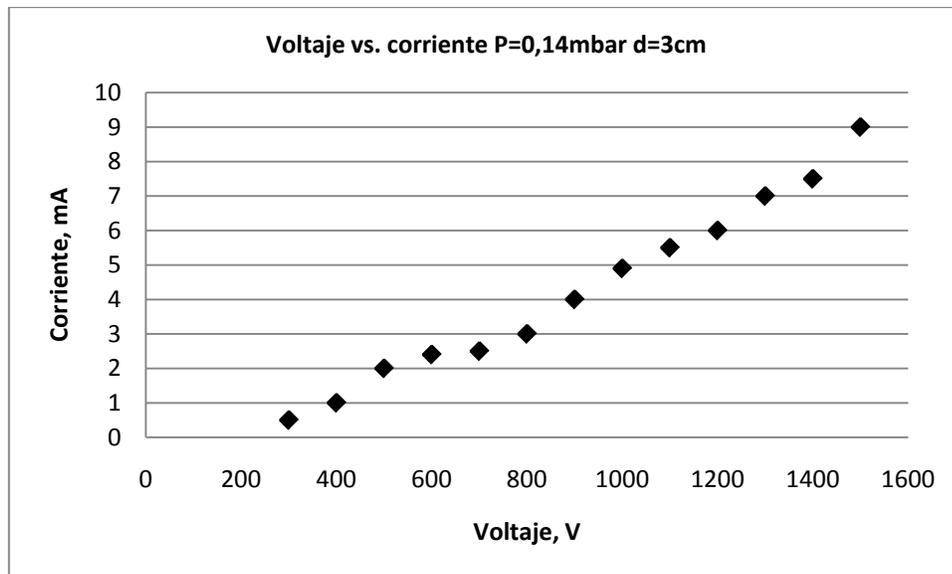


Gráfico N°11. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,14 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 3 cm.

N°12. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 3 cm y presión de operación de 0,15 mbar.

P=0,15mbar	V.R=200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,0
500	2,0
600	2,4
700	2,6
800	3,0
900	4,0
1000	5,0
1100	5,5
1200	6,0
1300	7,5
1400	8,0
1500	9,0

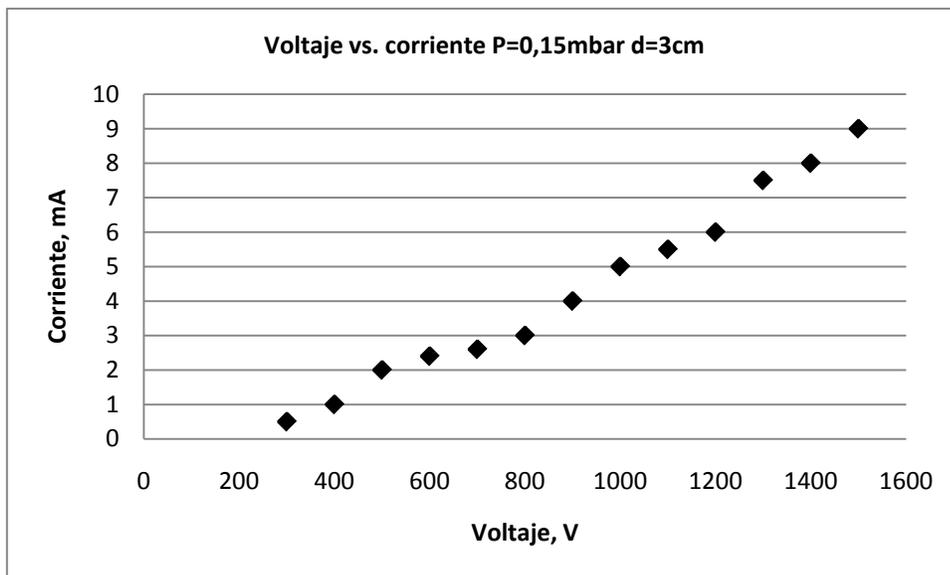


Gráfico N°12. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,15 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 3cm.

- Distancia sustrato- cátodo= 4cm, Presión= 0,07mbar, Gas:Argón

Tabla N°13. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 4 cm y presión de operación de 0,10 mbar.

P=0,10mbar	V.R= 200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,0
500	1,5
600	2,0
700	2,4
800	2,5
900	2,6
1000	3,0
1100	4,0
1200	4,9
1300	5,0
1400	6,0
1500	7,0
1600	7,5
1700	8,0
1800	10,0
1900	12,5

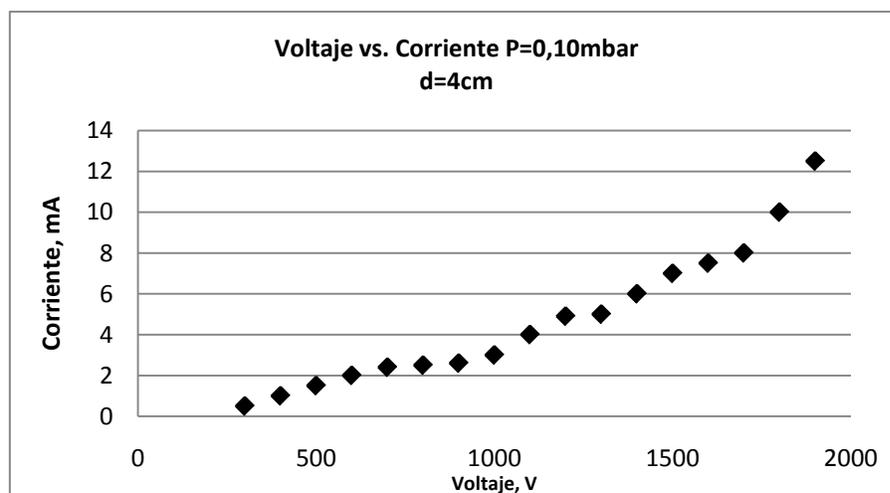


Gráfico N°13. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,10 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 4 cm.

Tabla N°14. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 4 cm y presión de operación de 0,11 mbar.

P=0,11mbar	V.R=200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,0
500	1,5
600	2,0
700	2,4
800	2,5
900	3,0
1000	3,5
1100	4,9
1200	5,0
1300	5,5
1400	6,5
1500	7,4
1600	8,0
1700	9,9

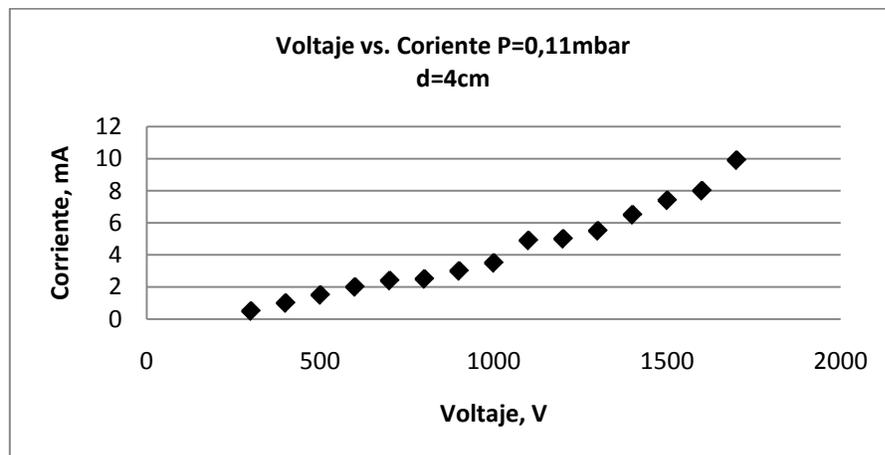


Gráfico N°14. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,11 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 4 cm.

Tabla N°15. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 4 cm y presión de operación de 0,12 mbar.

P=0,12mbar	V.R=200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,0
500	2,0
600	2,3
700	2,5
800	2,7
900	3,5
1000	4,7
1100	5,0
1200	5,5
1300	6,0
1400	7,4
1500	8,0
1600	9,8
1700	10,2

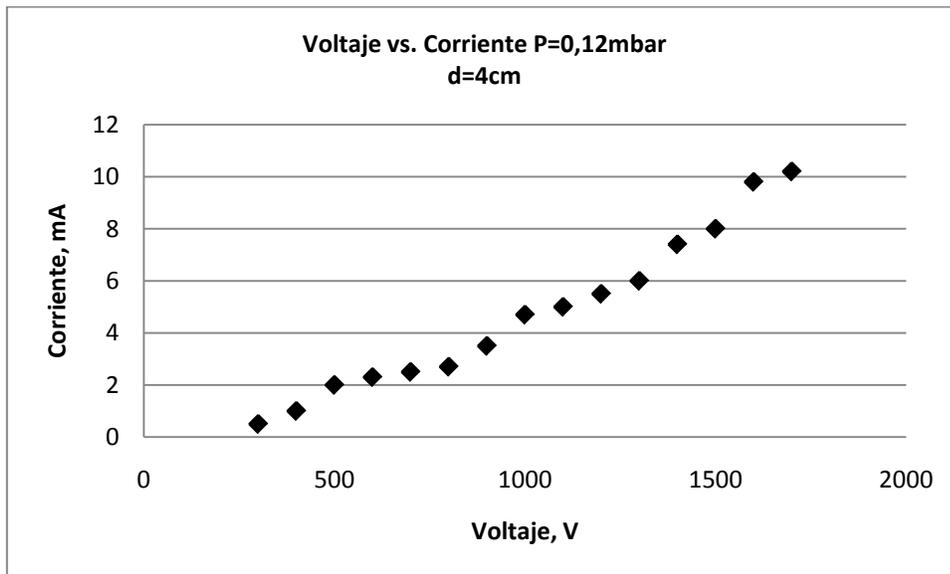


Gráfico N°15. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,12 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 4 cm.

Tabla N°16. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 4 cm y presión de operación de 0,13 mbar.

P=0,13mbar	V.R=200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,0
500	2,0
600	2,4
700	2,5
800	3,0
900	4,0
1000	4,9
1100	5,1
1200	6,0
1300	7,4
1400	7,6
1500	8,5
1600	10,0
1700	11,0

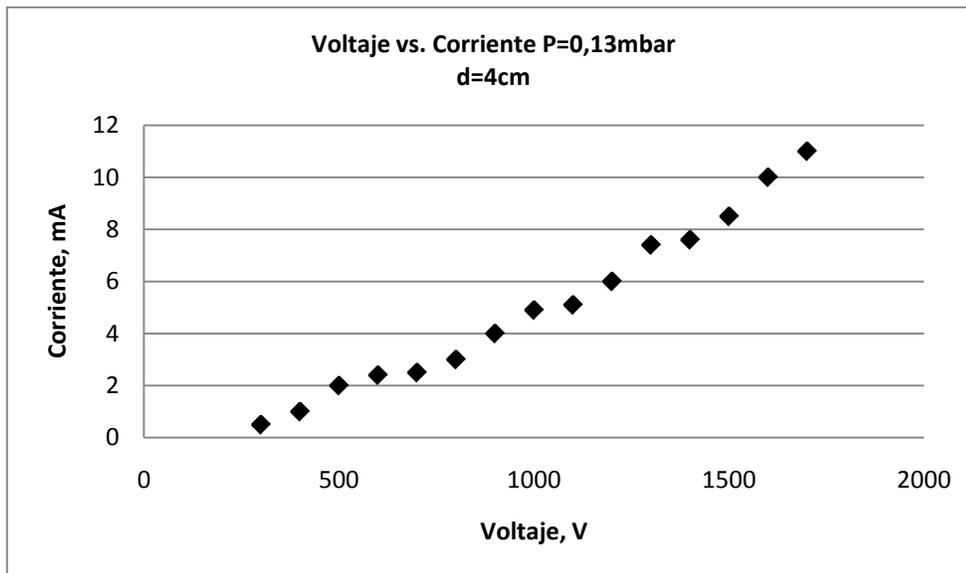


Gráfico N°16. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,13 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 4 cm.

Tabla N°17. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 4 cm y presión de operación de 0,14 mbar.

P=0,14mbar	V.R=200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,0
500	2,0
600	2,4
700	2,6
800	3,0
900	4,8
1000	5,0
1100	5,5
1200	6,5
1300	7,5
1400	8,0
1500	9,8
1600	10,2

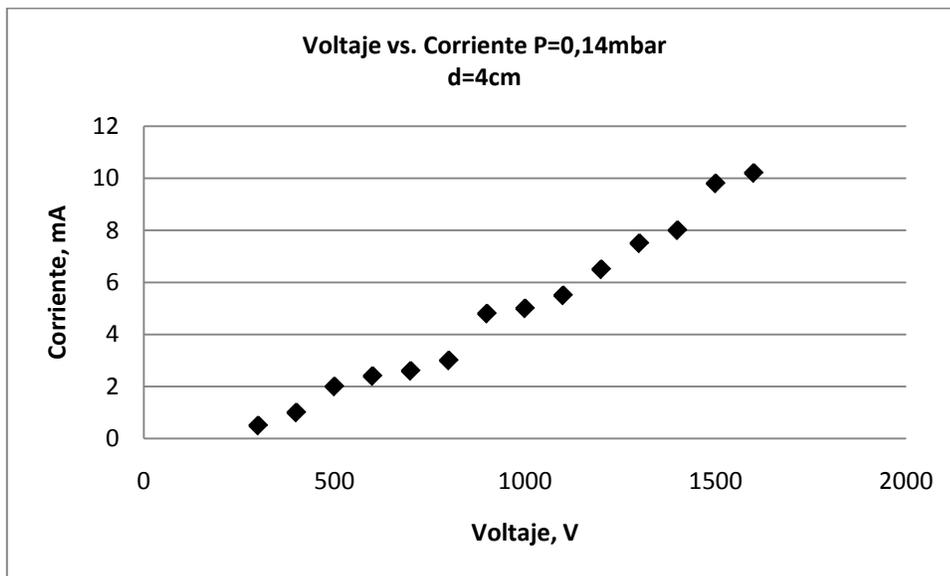


Gráfico N°17. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,14 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 4 cm.

Tabla N°18. Rango de voltaje de operación del pulverizador catódico a una distancia sustrato-cátodo de 4 cm y presión de operación de 0,15 mbar.

P=0,15mbar	V.R=200V
Voltaje, V	Corriente, mA
300	0,5
400	1,5
500	2,3
600	2,5
700	2,6
800	3,0
900	4,8
1000	5,0
1100	6,0
1200	7,3
1300	7,5
1400	8,0

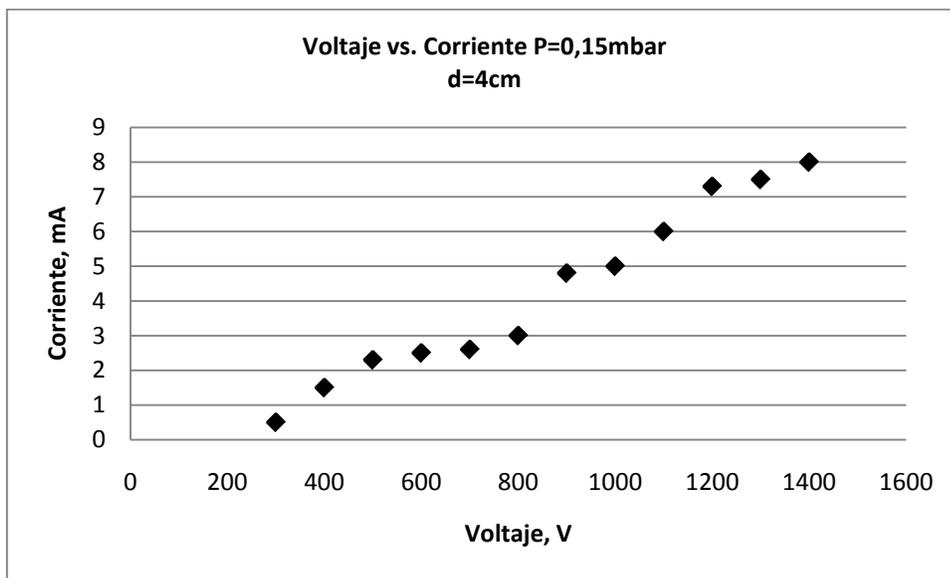


Gráfico N°18. Corriente en función del Voltaje para una presión de 0,15 mbar y distancia entre sustrato y cátodo de 4 cm.

Apéndice V. Valores de radio (R) y distancias interplanares (d_{hkl}) de los aros de los patrones de difracción de las películas de TiO₂ y de TiN obtenidas a diferentes condiciones de operación del equipo de pulverización catódica BALZERS UNION FL-9496.

En las tablas N°21 a la N°30 se puede observar el valor del radio (pixel, mm) de los anillos de patrones de difracción de muestras con recubrimiento de TiO₂, obtenidas a diferentes distancias sustrato-cátodo (2cm, 3cm y 4cm), un voltaje de 1300V, tiempo de operación 1h y diferentes presiones de operación (0,10; 0,12 y 0,14mbar).

Tabla N°21. Radios de anillos (Pixel) de recubrimientos de TiO₂, obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm y tres presiones de operación, 0,10; 0,12 y 0,14 mbar. Tiempo de deposición catódica: 60min.

Radio(Pixel)	Presión:0,10mbar	Presión: 0,12mbar	Presión: 0,14mbar
R1	104,50	136,00	137,50
R2	112,50	161,50	150,00
R3	127,00	195,00	166,00
R4	150,00	201,00	199,00
R5	157,00	221,50	206,00
R6	168,00	250,50	223,50
R7	178,00	270,00	256,00

Tabla N°22. Radios de anillos (Pixel) de recubrimientos de TiO₂, obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 3 cm y presiones de operación, 0,10 y 0,12mbar. Tiempo de deposición catódica: 60min.

Radio(Pixel)	Presión:0,10mbar	Presión: 0,12mbar
R1	136,50	135,50
R2	165,50	145,50
R3	202,00	163,00
R4	220,00	188,50
R5	253,50	199,00
R6	272,00	217,00
R7	287,00	248,50

Tabla N°23. Radios de anillos (Pixel) de recubrimientos de TiO₂, obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 4 cm y tres presiones de operación, 0,10; 0,12 y 0,14 mbar. Tiempo de deposición catódica: 60min.

Radio(Pixel)	Presión:0,10mbar	Presión: 0,12mbar	Presión: 0,14mbar
R2	136,50	137,00	192,00
R3	150,50	145,00	226,00
R4	168,50	167,00	273,00
R5	195,50	189,00	318,00
R6	252,00	214,00	-
R7	283,50	-	-

Tabla N°24. Radios de anillos (Pixel) de recubrimientos de TiO₂, obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm, presión de operación 0,14 mbar y tiempo de deposición catódica de 120min.

Radio(Pixel)	TiO₂
R1	128,00
R2	141,00
R3	187,50
R4	240,00
R5	268,00
R6	307,50

Tabla N°25. Radios de anillos (Pixel) de recubrimientos de TiN, obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm, presión de operación 0,14 mbar y tiempo de deposición catódica de 60min.

Radio(Pixel)	TiN
R1	129,50
R2	141,00
R3	185,50
R4	195,00
R5	210,00
R6	241,00
R7	266,00

Tabla N°26. Radios de anillos (mm) de recubrimientos de TiO₂, obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm y tres presiones de operación, 0,10; 0,12 y 0,14 mbar. Tiempo de deposición catódica: 60min.

Radio (mm)	Presión:0,10mbar	Presión:0,12mbar	Presión:0,14mbar
R1	8,29	10,79	10,91
R2	8,93	12,82	11,90
R3	10,08	15,48	13,17
R4	11,90	15,95	15,79
R5	12,46	17,58	16,35
R6	13,33	19,88	17,74
R7	14,13	21,43	20,32

Tabla N°27. Radios de anillos (mm) de recubrimientos de TiO₂, obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 3 cm y presiones de operación, 0,10 y 0,12mbar. Tiempo de deposición catódica: 60min.

Radio (mm)	Presión:0,10mbar	Presión:0,12mbar
R1	10,83	10,75
R2	13,13	11,55
R3	16,03	12,94
R4	17,46	14,96
R5	20,12	15,79
R6	21,59	17,22
R7	22,78	19,72

Tabla N°28. Radios de anillos (mm) de recubrimientos de TiO₂, obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 4 cm y tres presiones de operación, 0,10; 0,12 y 0,14 mbar. Tiempo de deposición catódica: 60min.

Radio (mm)	Presión:0,10mbar	Presión:0,12mbar	Presión:0,14mbar
R1	10,83	10,87	15,24
R2	11,94	11,51	17,94
R3	13,37	13,25	21,67
R4	15,52	15,00	25,24
R5	20,00	16,98	-
R6	22,50	-	-

Tabla N°29. Radios de anillos (mm) de recubrimientos de TiO₂, obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm, presión de operación 0,14 mbar y tiempo de deposición catódica de 120min.

Radio (mm)	TiO₂
R1	10,16
R2	11,19
R3	14,88
R4	19,05
R5	21,27
R6	24,40

Tabla N°30. Radios de anillos (mm) de recubrimientos de TiN, obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm, presión de operación 0,14 mbar y tiempo de deposición catódica de 60min.

Radio (mm)	TiN
R1	10,28
R2	11,19
R3	14,72
R4	15,48
R5	16,67
R6	19,13
R7	21,11

En las tablas N°31 a la N°35 se puede observar el valor de la distancia interplanar (d_{hkl}) de los patrones de difracción de muestras con recubrimiento de TiO₂ obtenidas a diferentes distancias sustrato-cátodo (2cm, 3cm y 4cm), un voltaje de 1300V, tiempo de operación 1h y diferentes presiones de operación (0,10; 0,12 y 0,14mbar).

N°31. Distancia interplanar (d_{hkl}) de recubrimientos de TiO₂, obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm y tres presiones de operación, 0,10; 0,12 y 0,14 mbar. Tiempo de deposición catódica: 60min.

Distancia interplanar (Å)	Presión:0,10mbar	Presión:0,12mbar	Presión:0,14mbar
d_{1hkl}	3,27	3,27	3,23
d_{2hkl}	2,69	2,75	2,97
d_{3hkl}	2,28	2,28	2,68
d_{4hkl}	2,17	2,21	2,24
d_{5hkl}	2,03	2,01	2,16
d_{6hkl}	1,75	1,78	1,99
d_{7hkl}	1,63	1,65	1,74

Se estimó mediante el uso de la data JCPDS (Joint Committee on Powder Difraccion Standard-International Center for Difraccion Data, 1999), que para las condiciones

de 2cm a 0,10mbar y 0,12mbar se obtuvo dióxido de titanio tetragonal (a: 4,67; c: 2,97; C:0,64) y para 0,14mbar se obtuvo dióxido de titanio ortorrómbico (a:4,53; b: 5,50; c: 4,91; A: 0,82; C: 0,89).

Tabla N°32. Distancia interplanar (d_{hkl}) de recubrimientos de TiO_2 , obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 3 cm y presiones de operación, 0,10 y 0,12 mbar.

Tiempo de deposición catódica: 60min.

Distancia interplanar (Å)	Presión:0,10mbar	Presión:0,12mbar
$d1_{hkl}$	3,26	3,28
$d2_{hkl}$	2,69	3,06
$d3_{hkl}$	2,20	2,73
$d4_{hkl}$	2,02	2,36
$d5_{hkl}$	1,75	2,24
$d6_{hkl}$	1,64	2,05
$d7_{hkl}$	1,55	1,79

Para 3cm y 0,10mbar se obtuvo dióxido de titanio hexagonal (a: 3,03; c: 3.24; C: 1,07) y tetragonal (a: 4,67, c: 2,97; C: 0,64)

Tabla N°33. Distancia interplanar (d_{hkl}) de recubrimientos de TiO_2 , obtenidos a una distancia sustrato-cátodo de 4 cm y tres presiones de operación, 0,10; 0,12 y 0,14 mbar. Tiempo de deposición catódica: 60min.

Distancia interplanar (Å)	Presión:0,10mbar	Presión:0,12mbar	Presión:0,14mbar
$d1_{hkl}$	2,32	3,25	3,26
$d2_{hkl}$	1,97	3,07	2,96
$d3_{hkl}$	1,63	2,66	2,64
$d4_{hkl}$	1,40	2,35	2,28
$d5_{hkl}$	-	2,08	1,77
$d6_{hkl}$	-	-	1,57

Tabla N°34. Distancia interplanar (d_{hkl}) de recubrimiento de TiO_2 , obtenido a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm, presión de operación 0,14 mbar. Tiempo de deposición catódica: 120min.

Distancia interplanar (Å)	TiO_2
$d1_{hkl}$	3,48
$d2_{hkl}$	3,16
$d3_{hkl}$	2,37
$d4_{hkl}$	1,85
$d5_{hkl}$	1,66
$d6_{hkl}$	1,45

Se obtuvo dióxido de titanio ortorrómbico (a:4,53; b: 5,50; c: 4,91; A: 0,82; C: 0,89).

Tabla N°35. Distancia interplanar (d_{hkl}) de recubrimiento de TiN , obtenido a una distancia sustrato-cátodo de 2 cm, presión de operación 0,14 mbar. Tiempo de deposición catódica: 60min.

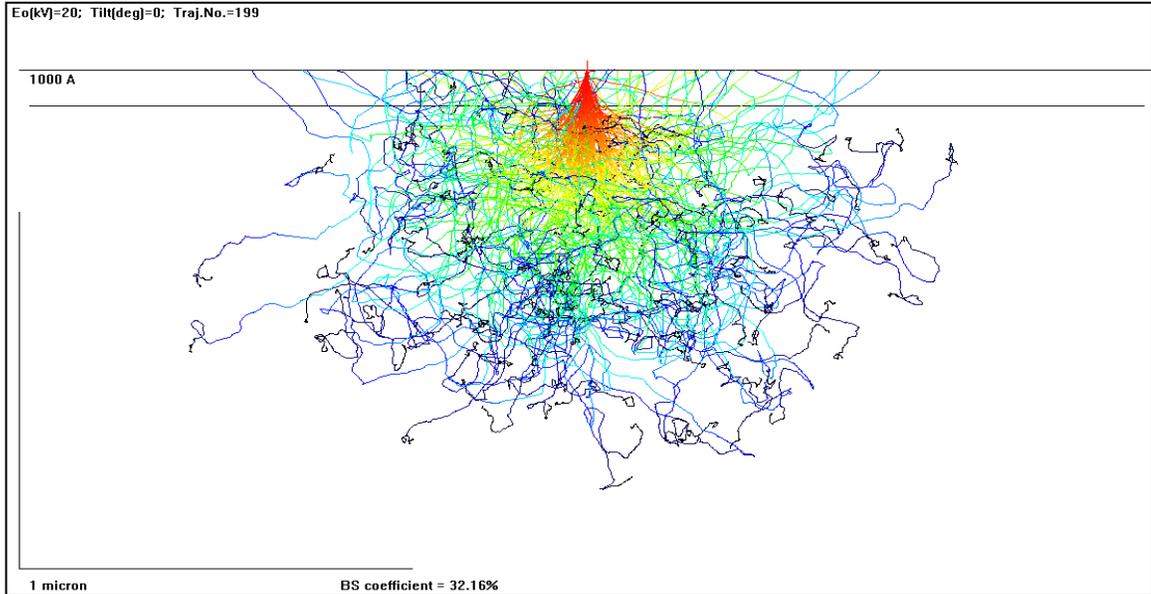
Distancia interplanar (Å)	TiN
$d1_{hkl}$	3,44
$d2_{hkl}$	3,16
$d3_{hkl}$	2,40
$d4_{hkl}$	2,28
$d5_{hkl}$	2,12
$d6_{hkl}$	1,85
$d7_{hkl}$	1,67
$d8_{hkl}$	1,62

Comparando con los valores de la JCPDS se obtuvo una mezcla dióxido de titanio tetragonal con oxinitruro de titanio cúbico.

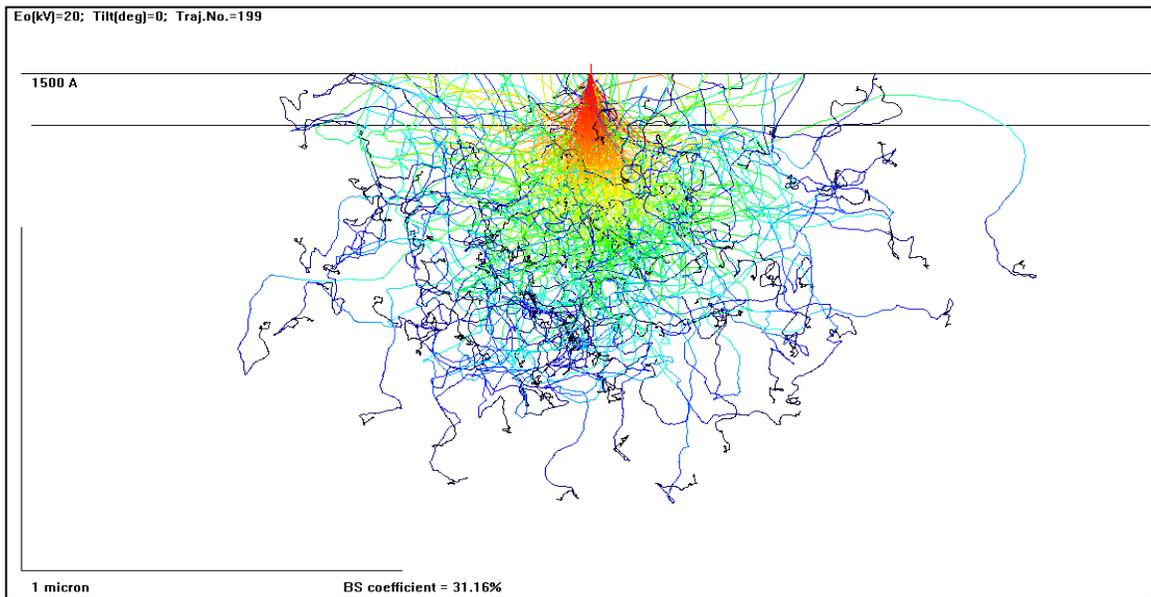
Apéndice VI. Gráficos de simulación Monte Carlo (Single Scattering Monte Carlo Simulation).

BS coefficient: coeficiente de retrodispersión (CR).

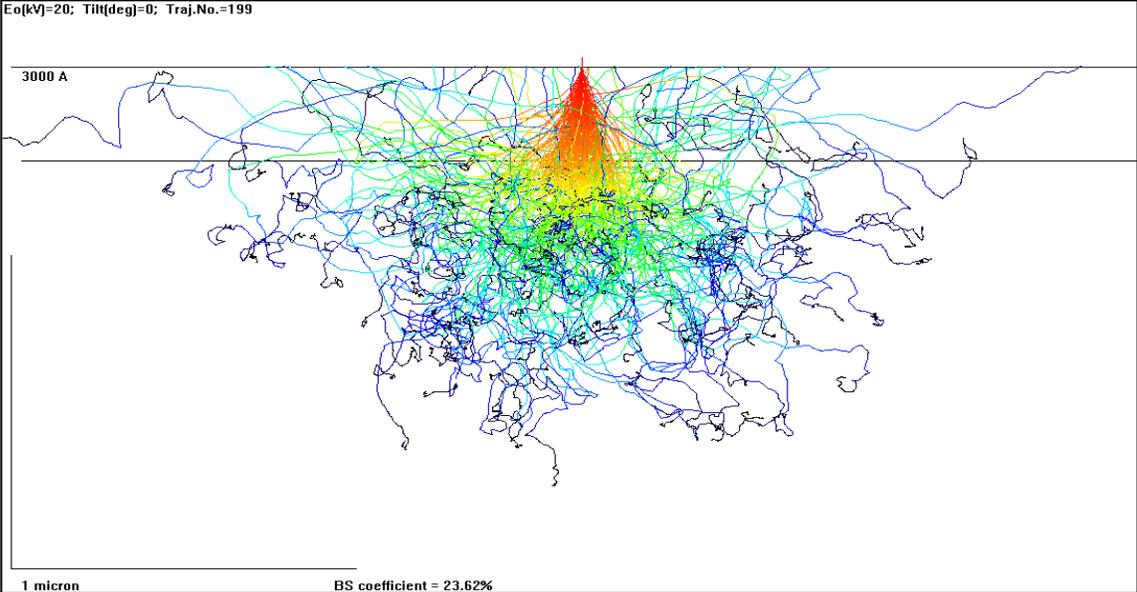
SS316L/TiO₂/100nm (1000Å)



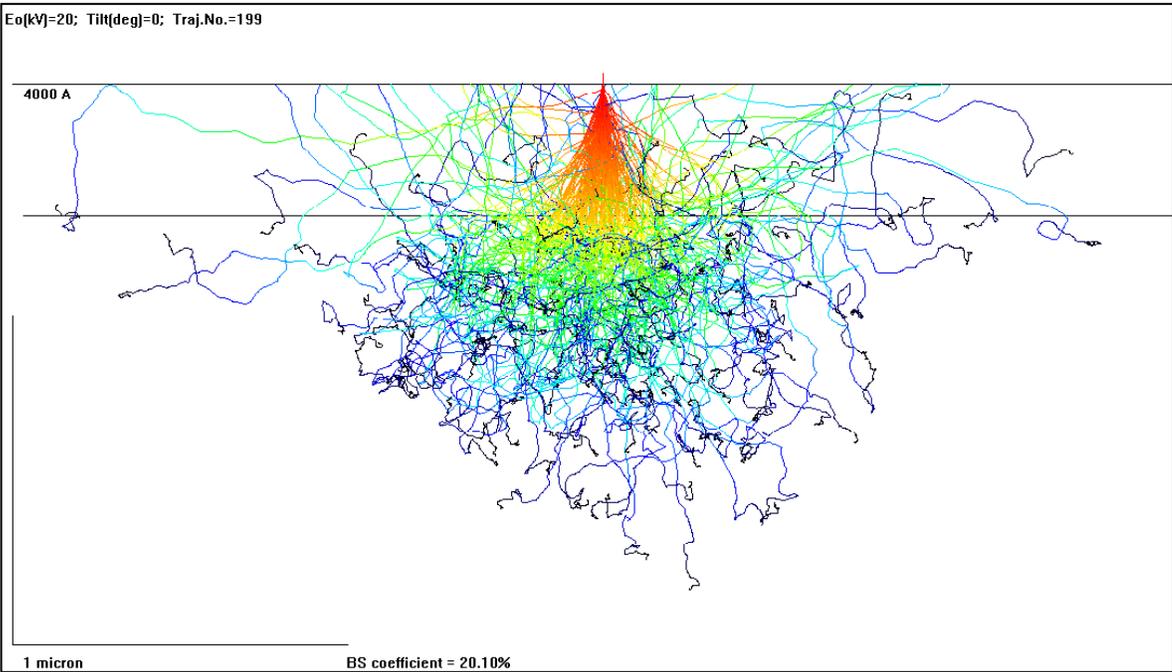
SS316L/TiO₂/150nm (1500Å)



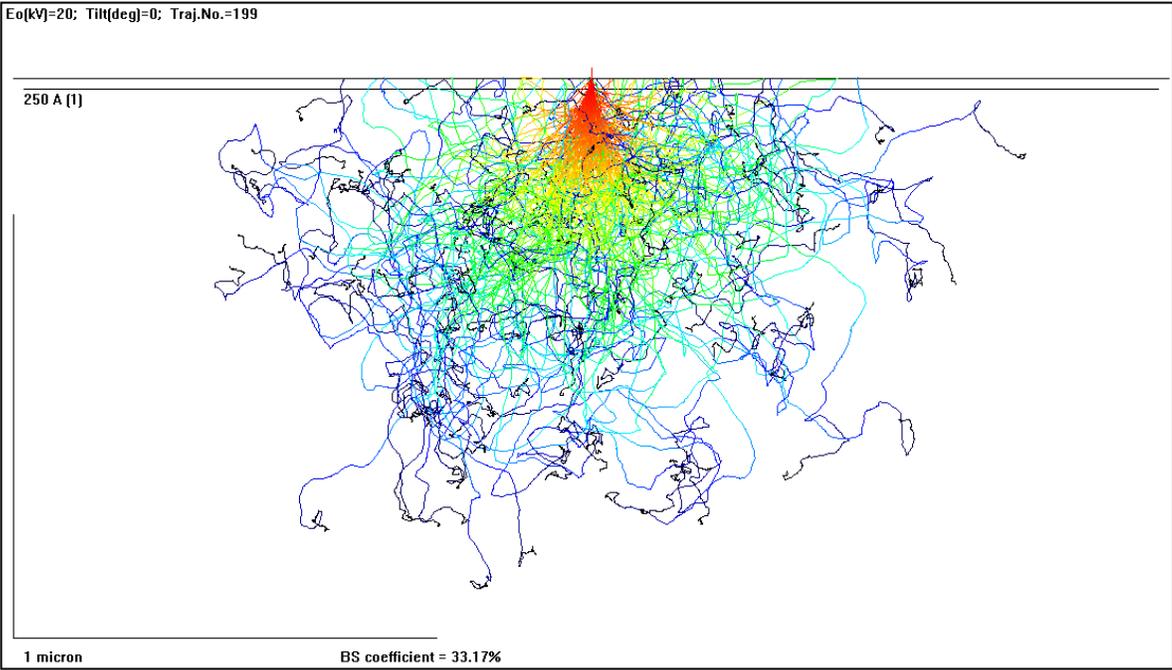
SS316L/TiO₂/300nm (3000Å)



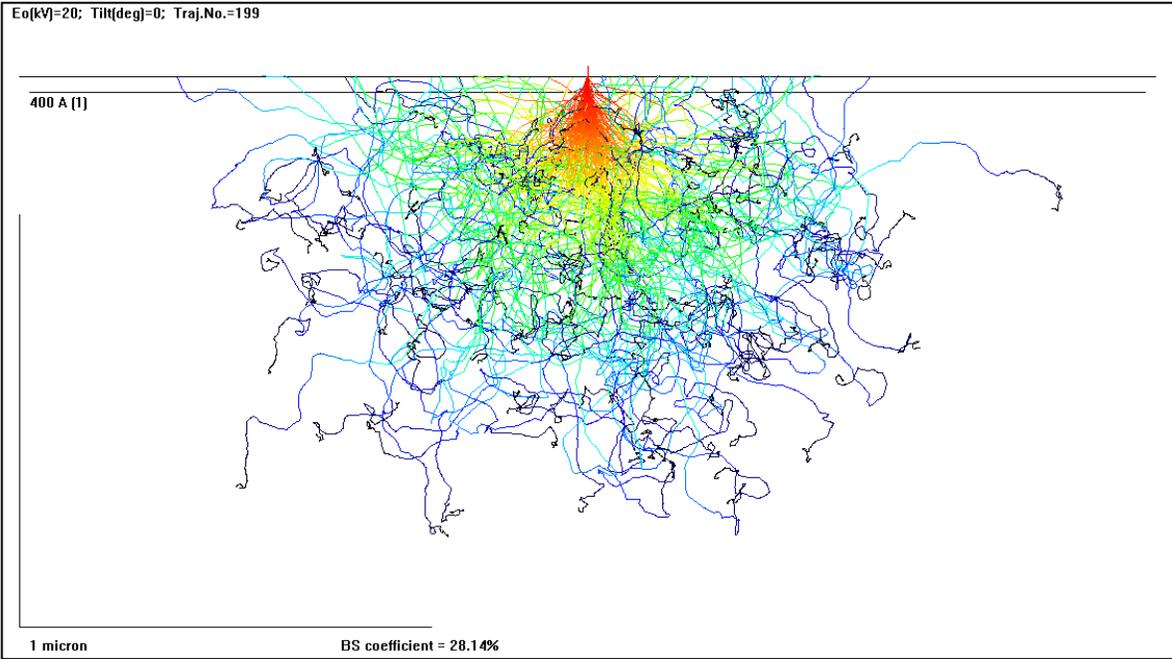
SS316L/TiO₂/400nm (4000Å)



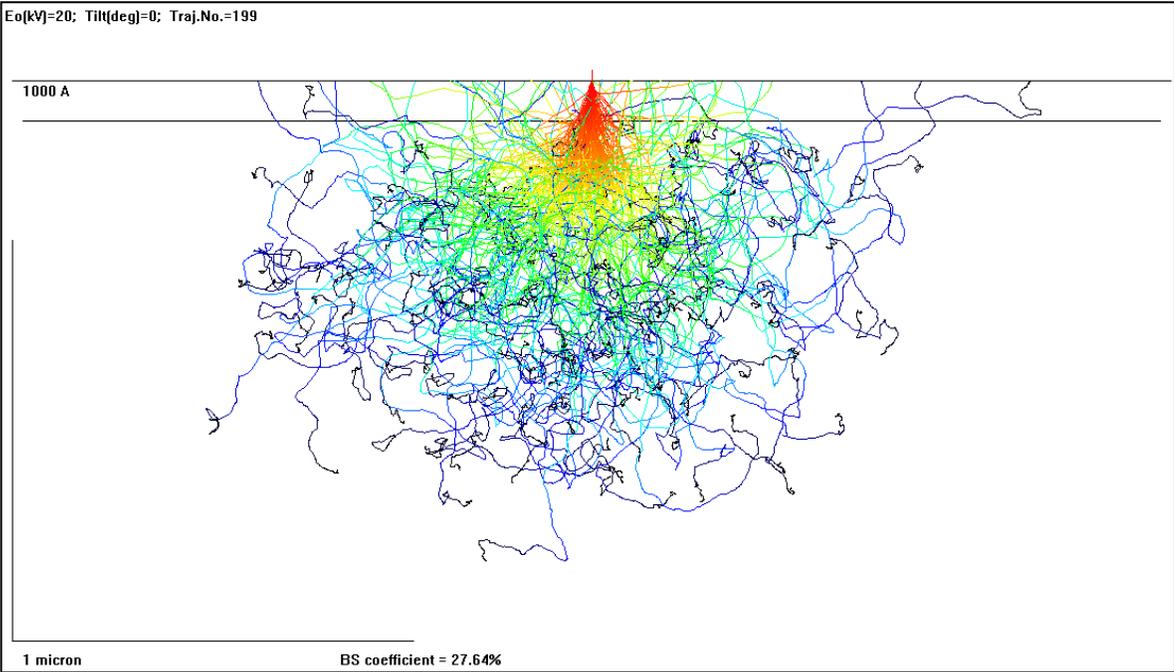
SS316L/TiN/25nm (250Å)



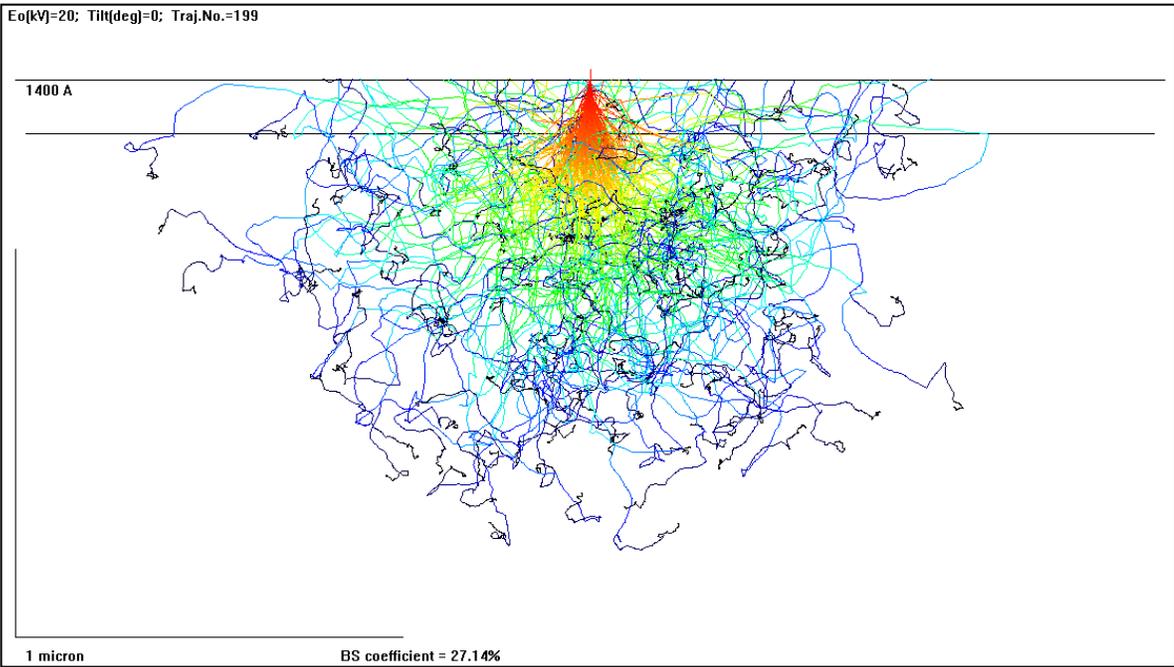
SS316L/TiN/40nm (400Å)



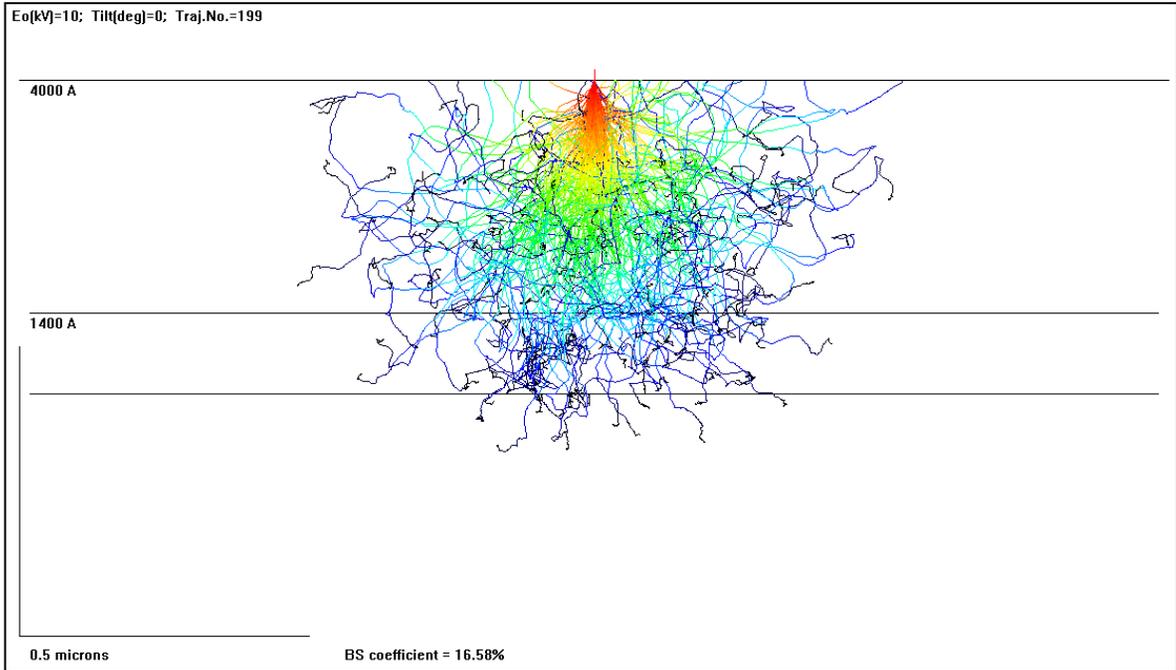
SS316L/TiN/100nm (1000Å)



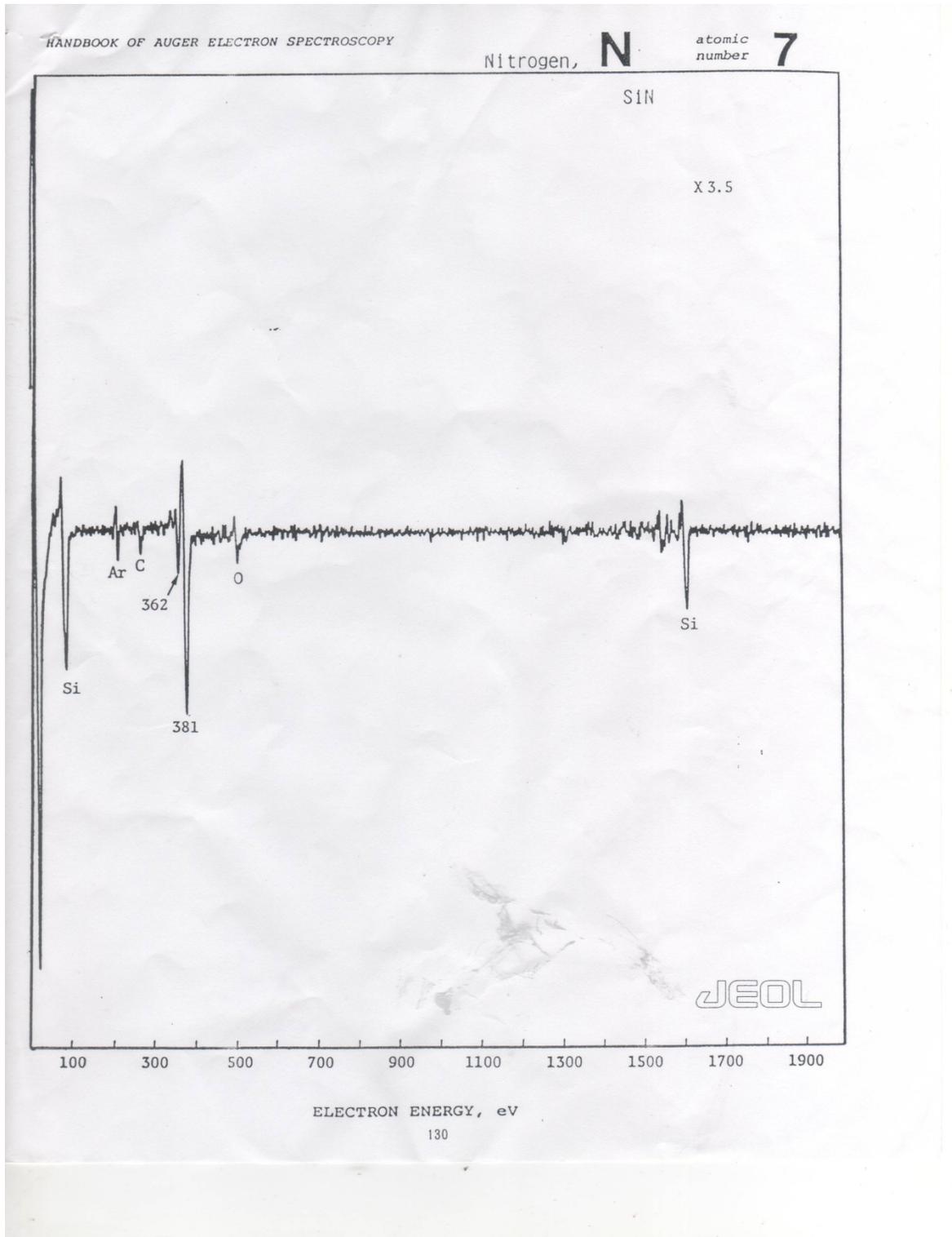
SS316L/TiN/140nm (1400Å)

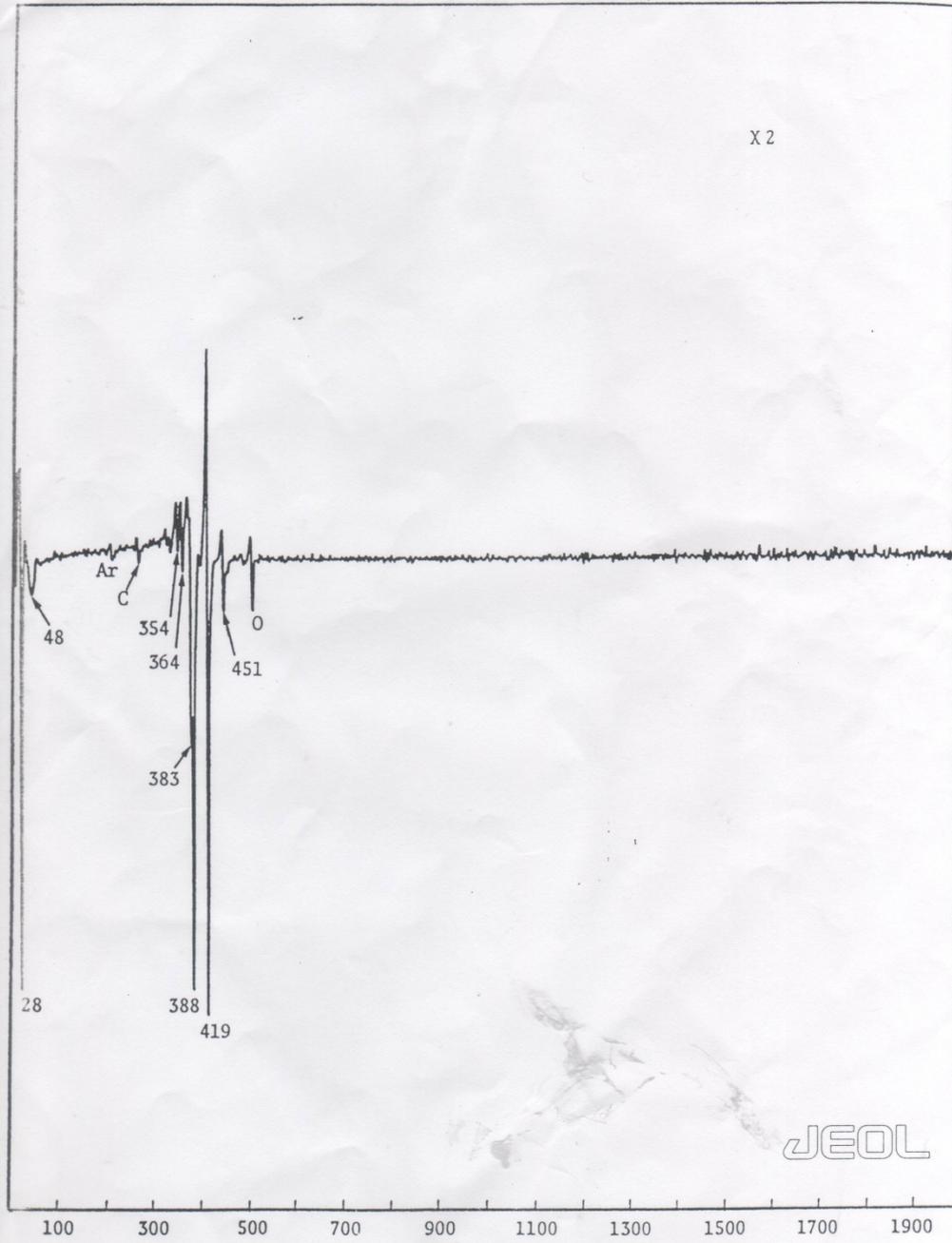


SS316L/TiN/140nm (1400Å)/TiO₂/400nm (4000Å)



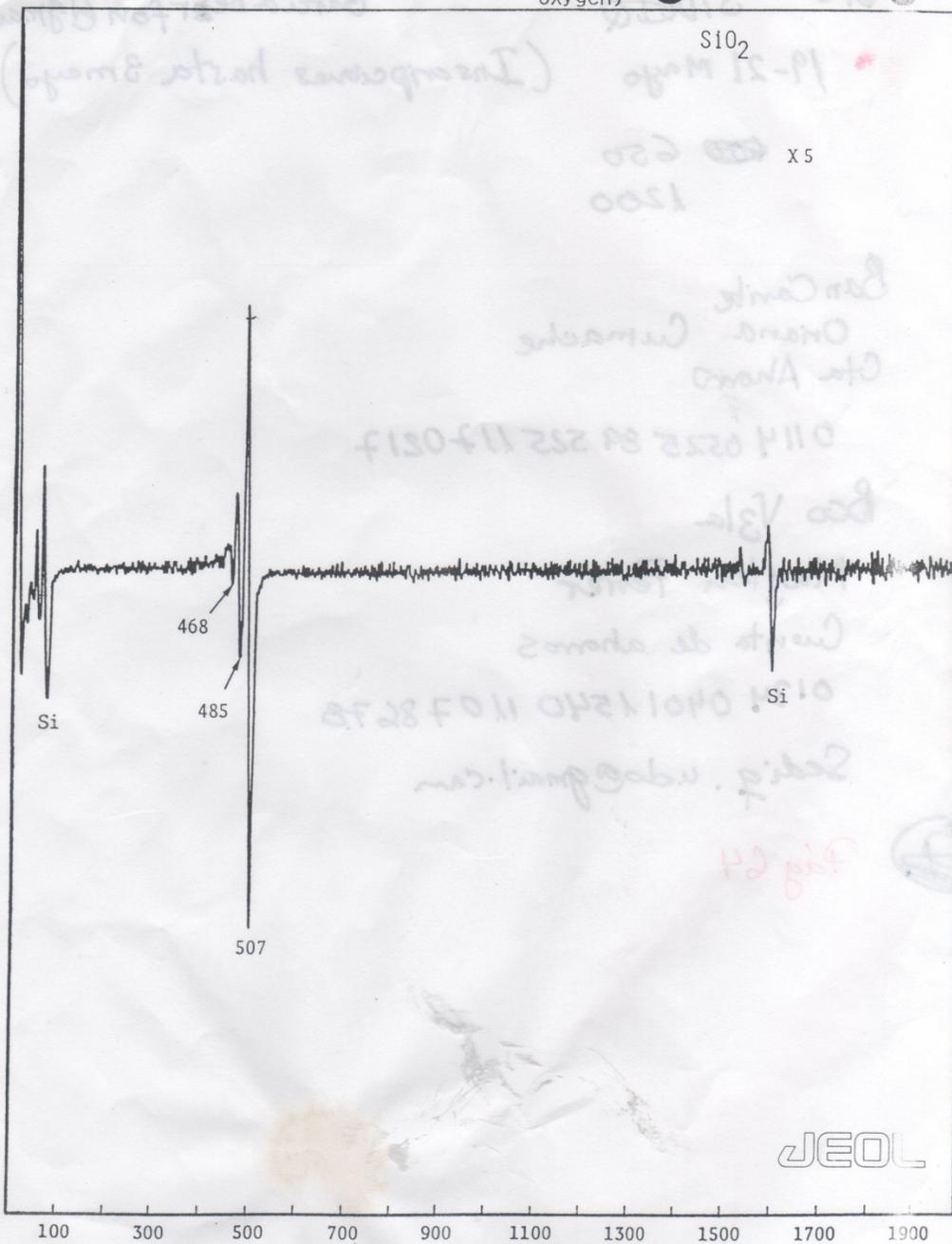
Apéndice VII. Energías de transición del nitrógeno, titanio y oxígeno (Handbook of Auger Electron Spectroscopy).





ELECTRON ENERGY, eV

JEOL



ELECTRON ENERGY, eV

ANEXOS

[ANEXO 1: Periódico El Nacional (05-03-09) "Dispositivos fabricados por la UCV evitan 100 amputaciones anuales"]

6. **ciudadanos** CIENCIA Y AMBIENTE

EL NAC

TECNOLOGÍA El Instituto Nacional de Bioingeniería hace prótesis y fijadores externos

Dispositivos fabricados por la UCV evitan 100 amputaciones anuales

Personas de bajos recursos se benefician de la fabricación de esos instrumentos biomédicos

CAROLINA CONDE
cconde@el-nacional.com

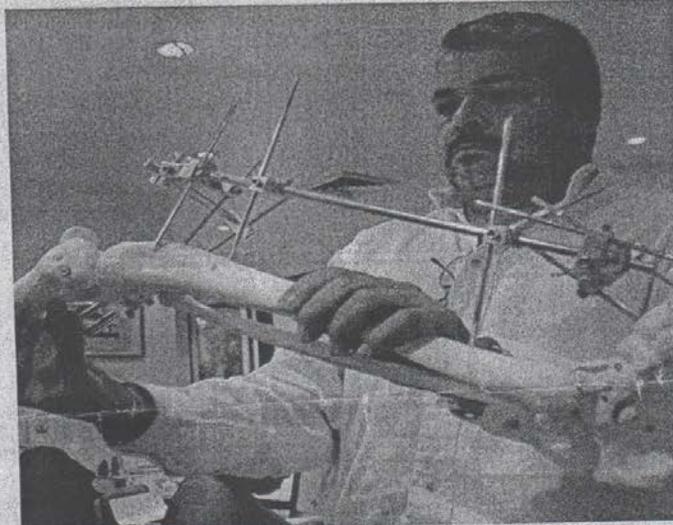
Una fractura en la pierna puede complicarse si la arteria principal se rompe, pues la falta de irrigación sanguínea hacia la extremidad puede necrosar el tejido y ocasionar su amputación.

Cada dispositivo médico que facilite el control de la situación es vital para salvar el miembro, pero sus altos precios suelen afectar a personas de bajos recursos que usualmente los necesitan.

A través de la empresa universitaria Corpórea, el Inabio, Instituto Nacional de Bioingeniería de la Universidad Central de Venezuela evita cerca de 100 amputaciones anuales de miembros inferiores y superiores en el Hospital Universitario de Caracas gracias a la fabricación en el país de dispositivos necesarios para salvar piernas y brazos.

Los precios pueden ser tres veces menores, afirmó César González Fuentes, jefe de la Cátedra y Servicio de Traumatología y Ortopedia del HUC. "Un fijador para un alargamiento de tibia, fabricado en Suiza, puede costar entre 10.000 y 14.000 bolívares fuertes, mientras que el que se hace en la UCV está entre 2.000 y 3.000 bolívares fuertes de buena calidad", dijo.

Pero la producción no es suficiente. Miguel Cerrolaza, director del Instituto, aseguró que los dispositivos manufacturados por la empresa universitaria Corpórea sólo satisfacen alrededor de 15% de la demanda total en el área metropolitana de Caracas. "Necesitamos más financiamiento para la investigación, pues hacemos un trabajo social", indicó.



En el taller del Inabio se diseñan algunas prótesis que son utilizadas en el Hospital Universitario de Caracas

Contactos

Para cualquier información sobre dispositivos biomédicos, como prótesis, se puede contactar a la empresa universitaria Corpórea por el teléfono (0212) 693.12.86 o a través de la página web www.inabio.edu.ve

tación ósea o alargamiento de huesos, de acuerdo con González Fuentes.

"El trabajo del instituto ha sido fundamentalmente lograr una articulación entre la ingeniería y la medicina. Venezuela no tiene quien haga este trabajo con producción e investigación nacional", señaló Cerrolaza.

Pero quizá uno de los proyectos más ambiciosos del Inabio sea la formación de recurso humano especializado en el diseño y fabricación de dispositivos biomédicos. En 9 años han egresado 19 personas en programas de maestría y 10 de estudios de doctorado, además, de los estudiantes de grado que trabajan en los proyectos.

"Este país saldrá adelante con la formación de talentos. Por ello, también somos sede de la Maestría Latinoamericana en Bioingeniería", dijo.

A la espera de la sede. En diciembre de 2004 se inició la construcción de la sede del Inabio en la escuela de Enfermería de la UCV en Sebucán gracias al aporte de aproximadamente 1.700.000 de bolívares fuertes por parte de la Oficina de Planificación del Sector Universitario.

Las instalaciones -donde funcionará el laboratorio de producción de prototipos, el instituto de investigación y la sede del posgrado latinoamericano en desarrollo de prótesis- se esperaban que estuvieran listas en diciembre de 2005. Aún faltan recursos para terminar su edificación.

Hechos en Venezuela

El Instituto Nacional de Bioingeniería de la UCV investiga nuevas prótesis a bajos costos.

PRÓTESIS DE COMPONENTE FEMURAL
Es un sustituto de un hueso para reemplazar la cadera femoral en casos de osteoporosis y fracturas traumáticas. Está hecho de aleaciones especiales de acero.

FIJADOR DE FEMUR
Sirve para fijar huesos. En principio sirve para casos como fracturas. También funciona para quemaduras. Está hecho de aleaciones especiales de acero.

SIMULADOR LAPAROSCÓPICO
Es un sistema de simulación que sirve para entrenar a los médicos sobre el desarrollo de cirugías mínimas, las que no pueden ver durante la cirugía. La cirugía puede simularse en cualquier momento.

FUENTE: INSTITUTO NACIONAL DE BIOINGENIERÍA INFOGRAFÍA: EL NACIONAL

El trabajo en la UCV. En 1995 se creó el Centro de Bioingeniería de la UCV con el fin de trabajar en el diseño de implantes y de prótesis a bajos costos. Años de investigación dieron como resultado la creación de la empresa universitaria Corpórea que, junto con el ahora Inabio, producen válvulas artificiales de corazón, plazas de compresión dinámica (para muñecas), prótesis de caderas, fijadores para fracturas y camillas hospitalarias, entre otros.

De esta manera, se atienden -principalmente en el HUC, aunque también en los hospitales San Juan de Dios, J.M. de los Ríos y Ortopédico Infantil- casos de pacientes con infecciones óseas y fracturas que comprometen la vitalidad de la extremidad, así como la necesidad de realizar transpor-

FUENTE: EL NACIONAL, jueves 05/03/2009

[ANEXO 2: Periódico El Universal. "Prótesis fabricadas en Venezuela son 10 veces más económicas" (1ª parte)]

5-4 CARAC

CIENCIA Y SO

Prótesis fabricadas en Venezuela son 10 veces más económicas

GIULIANA CHIAPPE
EL UNIVERSAL

Un fijador suizo para usar tras operaciones traumatológicas puede costar el equivalente a 48 mil bolívares fuertes. Uno venezolano, con las mismas funciones, no llega a 5 mil. Una camilla mecánica para ecsonogramas, hecha en Brasil, se cotiza en aproximadamente 30 mil bolívares. La nacional, en siete.

El Instituto de Bioingeniería de la UCV produce y diseña estos insumos

Estos productos biomédicos venezolanos llevan el sello de la Universidad Central de Venezuela y, más concretamente, del Instituto Nacional de Bioingeniería, Inabio, donde se diseñan y fabrican según las demandas específicas que realizan los médicos, especialmente traumatólogos, ortopedistas e incluso cardiólogos.

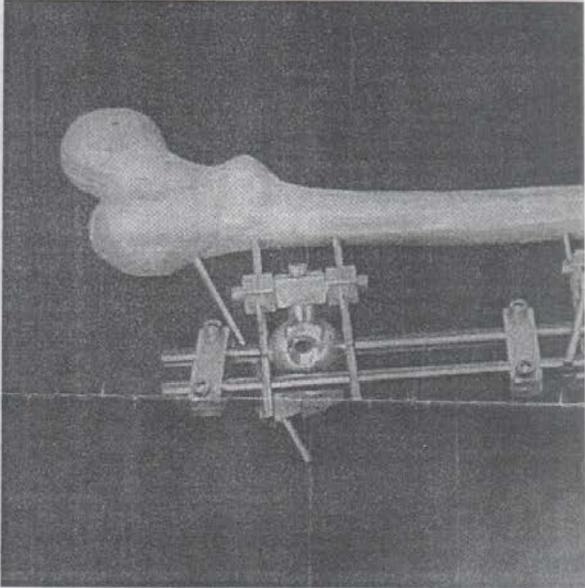
Miguel Cerrolaza, director general de Inabio y Yomar González, director de Investigaciones, explicaron que se trata de implementos con "diseño más sencillos pero con la misma calidad que los importados". La enorme ventaja es su costo, pues llegan a ser hasta diez veces más económicos. Se trata de diseños propios cuya producción se vende incluso antes de que terminen de fabricarse. Los mejores clientes son el Ministerio del Poder Popular para la Salud y los hospitales Clínico Universitario, Pérez de León y Domingo Luciani. "Otros centros asistenciales y clínicas privadas nos han solicitado insumos, pero nuestra capacidad de producción aún es limitada".

El Inabio produce cerca de 50 fijadores externos mensuales. En su nueva sede podrán

DE LABORATORIO A INSTITUTO NACIONAL

- Por los momentos, el Inabio funciona dentro de la Ciudad Universitaria. Sin embargo, este año esperan mudarse a su nueva sede, en la Escuela de Enfermería de Sebacán, donde alcanzarán escala preindustrial. En vez de 50 fijadores mensuales, podrán producir mil. Esperan financiamiento público o privado para concluirlo.
- El Inabio cumple, además, funciones de formación de recursos humanos, a través de pasantías para estudiantes de pregrado y cursos de posgrado y maestrías.
- El instituto comenzó a funcionar en 1994 como laboratorio. En 1996 creció y se convirtió en centro y, finalmente, en 2005, en instituto nacional, bajo la supervisión del Consejo Nacional de Universidades, CNU.
- Es dirigido, desde su fundación, por Miguel Cerrolaza, a quien acompaña un consejo conformado por representantes del Ministerio de Salud, Sociedad de Traumatología, Fundación UCV, facultades de Ciencias, Medicina, Ingeniería y Odontología, Consejo de Desarrollo y del vicerrectorado.

com
C
año
der
Ade
han
am
de b
de l
titud
gún
toló
pérc
grer
lo".
En
res e
tuto
plac
plac
med

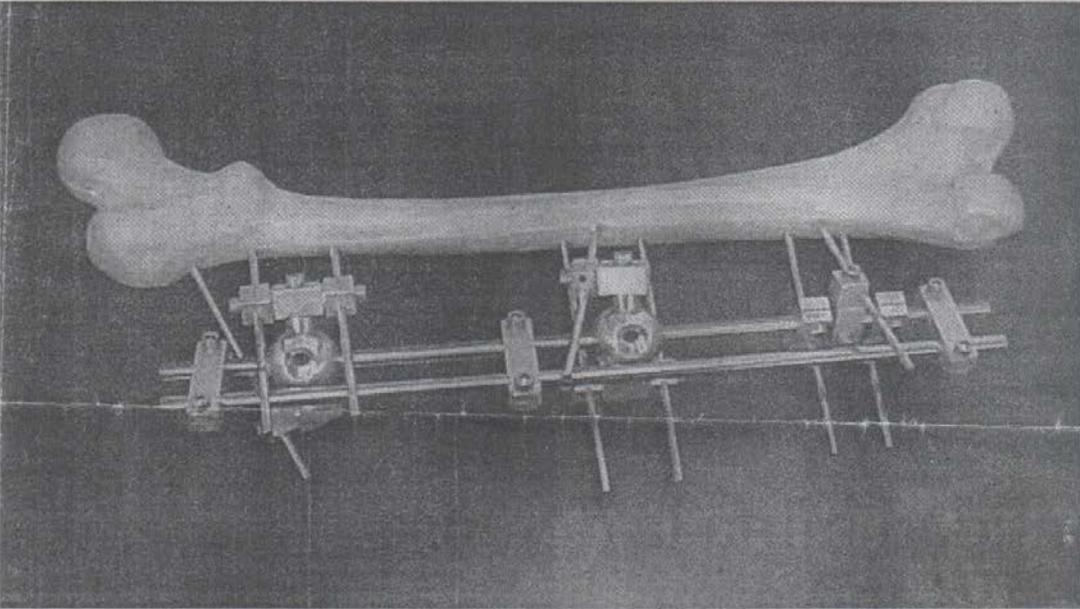


[ANEXO 2: Periódico El Universal. "Prótesis fabricadas en Venezuela son 10 veces más económicas" (2ª parte)]

CARACAS

CIENCIA Y SOCIEDAD

Prótesis fabricadas en Venezuela 10 veces más económicas



El Inabio produce cerca de 50 fijadores externos mensuales. En su nueva sede podrán fabricar mil

CORTESÍA INABIO

DE LABORATORIO A INSTITUTO NACIONAL

- Por los momentos, el Inabio funciona dentro de la Ciudad Universitaria. Sin embargo, este año esperan mudarse a su nueva sede, en la Escuela de Enfermería de Sebucán, donde alcanzarán escala preindustrial. En vez de 50 fijadores mensuales, podrán producir mil. Esperan financiamiento público o privado para concluirlo.
- El Inabio cumple, además, funciones de formación de recursos humanos, a través de pasantías para estudiantes de pregrado y cursos de posgrado y maestrías.
- El Instituto comenzó a funcionar en 1994 como laboratorio. En 1996 creció y se convirtió en centro y, finalmente, en 2005, en instituto nacional, bajo la supervisión del Consejo Nacional de Universidades, CNU.
- Es dirigido, desde su fundación, por Miguel Cerrolaza, a quien acompaña un consejo conformado por representantes del Ministerio de Salud, Sociedad de Traumatología, Fundación UCV, facultades de Ciencias, Medicina, Ingeniería y Odontología, Consejo de Desarrollo y del vicerrectorado.

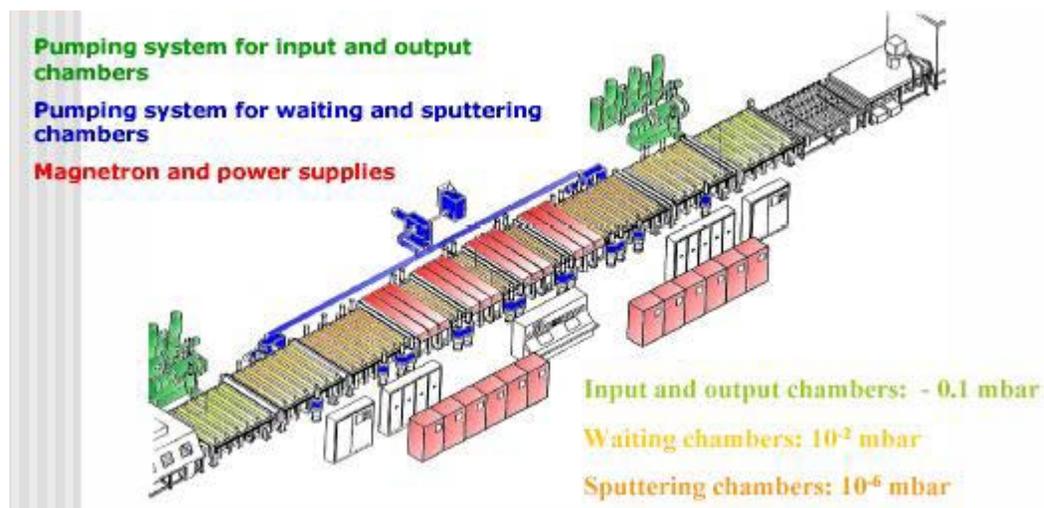
comenta Cerrolaza. Calcula que en los últimos tres años, el Inabio ha logrado atender cerca de 2 mil pacientes. Además, Cerrolaza calcula que han logrado evitar cerca de 80 amputaciones de piernas y 20 de brazos cada año, debido al uso de las prótesis con las que sustituyen el hueso perdido en algún accidente o evento traumático. "Si no se suplanta la pérdida ósea, el miembro gangrena y es necesario amputarlo", asegura.

En el Inabio producen fijadores externos (también llamados tutores o tutoriales) e Internos, placas de compresión dinámica, placas para mano, clavos intramedulares, distractores y placas

de columna, marcos para escoliosis, camas e insumos clínicos

En proyecto se encuentran un software que simula la marcha al caminar; para mejorar las evaluaciones médicas del Hospital Ortopédico Infantil y un quirófono virtual para calcular los tamaños de las prótesis cerebrales. "En la actualidad, si algún paciente necesita alguna placa o prótesis para el cerebro debe someterse a dos cirugías: la primera para calcular la medida del implemento y la segunda para implantárselo. Cuando logremos desarrollar este programa de realidad virtual inmersiva, la primera operación ya no será necesaria", concluye Cerrolaza.

[ANEXO 3: modelo a gran escala para la formación de recubrimientos mediante la técnica de pulverización catódica (Albella et al., 2010)]



GLOSARIO

Adherencia: Capacidad de un recubrimiento para mantenerse unido a un sustrato, bien sea a través de fuerzas de enlace o bien mediante cualquier otro tipo de fuerzas de interconexión.

Bioactividad. Capacidad de formar un enlace directo con el hueso, sin interposición de una

cápsula fibrosa.

Biomaterial. Material del que se pretende que actúe interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o substituir algún tejido, órgano o función del organismo.

Campo claro (imagen MET campo claro): se forma la imagen seleccionando el haz transmitido con la apertura de la lente objetivo.

Convolución: es un operador matemático que transforma dos funciones f y g en una tercera función que en cierto sentido representa la magnitud en la que se superponen f y una versión trasladada e invertida de g .

Corrosión: término que suele aplicarse al deterioro de los metales por un proceso electroquímico.

Desgaste: eliminación de material de la superficie como consecuencia del rozamiento.

Dureza: resistencia a la deformación plástica permanente (relacionada con la resistencia al desgaste y a la abrasión). Asociada a la energía de enlace.

Ductilidad: Capacidad de deformación plástica antes de la fractura. Opuesta a la fragilidad (incapacidad de deformación).

Electronvoltio: unidad de energía utilizada en Física para medir la energía de iones y partículas subatómicas acelerados en los aceleradores de partículas. Un electronvoltio es la energía adquirida por un electrón al atravesar una diferencia de potencial de 1 voltio; equivale a $1,60207 \times 10^{-19}$ julios.

Espectro EDX: exhibe picos que corresponden a cada nivel de energía.

Fase: parte homogénea de un sistema, y aunque está en contacto con otras partes del mismo, está separada de esas partes por un límite definido.

Fricción o rozamiento: resistencia tangencial al movimiento cuando dos superficies en contacto se mueven entre sí.

Histología: parte de la anatomía que trata del estudio de los tejidos orgánicos.

Interacción elástica: energía de incidencia es igual a la energía de reflexión (reflexión especular).

Interacción inelástica: con pérdida de energía a la red (calor) y como resultado se tiene una molécula adsorbida.

Osteoconducción: Capacidad que posee un material de conducir o guiar el crecimiento del

hueso.

Resolución de un sistema óptico: es la distancia, d , más pequeña que puede distinguir el microscopio.

Sólido cristalino: posee un ordenamiento estricto y regular, sus átomos, moléculas o iones ocupan posiciones específicas.

Sólido amorfo: carece de un ordenamiento bien definido y de un orden molecular repetido.

Tenacidad: resistencia de un material frágil para soportar una determinada carga sin fractura.

Voltaje de ruptura: es el valor de voltaje en el cual se inicia el plasma, en un pulverizador catódico.