



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

OBTENCIÓN DE ÓXIDOS BLANCOS PARA IMPLANTES DENTALES

M. Evangelina De Las Heras

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“ Prof. Jorge A. Sabato ”

Obtención de óxidos blancos para implantes dentales (*)

por **Evangelina De Las Heras**

Directores

**Dra. Fanny Dymont
Dr. Manuel Iribarren**

(*) Tesis presentada para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología,*
menção Materiales

República Argentina

2005

Resumen

Los implantes dentales oseointegrados son ampliamente utilizados debido a que pueden ser empleados como solución para gran cantidad de indicaciones clínicas basando su éxito en la obtención de una buena oseointegración. En la actualidad los más empleados son los implantes de raíz del tipo roscado, representando éstos, sustitutos artificiales de las raíces de los dientes naturales. De esta forma, los implantes son colocados sobre una columna vertical de hueso, en ambos maxilares. Finalmente, se coloca un muñón que soportará la cerámica del diente (parte protética).

El material empleado para la fabricación de los implantes dentales oseointegrados es, principalmente, el Ti comercialmente puro; esto es debido a su excelente biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas (biofuncionalidad) como así también su procesabilidad y disponibilidad.

El objetivo del presente trabajo fue el de obtener un recubrimiento adherente similar al color de la pieza dental en la superficie exterior del pilar de un implante dental, de forma tal que, ante la eventualidad que el paciente sufra una retracción de la encía, se evite la aparición del color metálico, típico del Ti, con la consiguiente complicación estética.

Se obtuvieron capas blancas de TiO_2 homogéneas, de un espesor variable por medio de tratamientos térmicos sobre muestras de Ti comercialmente puro grado 2. Los mismos fueron realizados en atmósfera de aire, a temperaturas superiores a la de transición α/β del Ti puro. Dichos experimentos fueron repetidos en piezas protésicas reales, obteniéndose los mismos resultados.

Las muestras tratadas fueron caracterizadas por medio de microscopía óptica y electrónica de barrido, microsonda electrónica, difracción de Rayos X y análisis superficial por medio de la técnica XPS. Asimismo, se evaluó la microdureza, adherencia, rugosidad, porosidad y desgaste.

El crecimiento de la capa de óxido es parabólico. Del análisis por medio de microsonda electrónica y microscopía óptica observamos que la zona que sigue a la capa de óxido se corresponde con una zona de difusión presentando un mayor porcentaje de oxígeno respecto del material base.

Por medio del análisis de Difracción de Rayos X de las superficies con óxido superficial se determinó que en todos los casos el óxido presente es TiO_2 , Rutilo. El mismo análisis mostró que la capa de óxido se encuentra bajo tensiones de compresión debiéndose esto a la ubicación de los átomos de oxígeno en la red de Ti, hecho que fue corroborado por medio de perfiles de microdureza realizado en cortes transversales de las muestras tratadas. De los ensayos de adherencia se observa que el tipo de falla que presenta la capa es principalmente cohesivo-adhesivo observándose también falla por saltado. Por medio del cálculo de volumen de poros mediante densidad hidrostática se observó que el volumen de poros se incrementa con el aumento del tiempo de tratamiento térmico, pudiendo deberse a que a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento, los poros presentes en el óxido se comunican formando grietas. El ensayo de desgaste por cepillado mostró que las muestras con óxido de titanio no presentan un desgaste significativo en comparación con muestras recubiertas con un *composite* de uso odontológico.

El tratamiento resulta repetitivo, económico y relativamente de fácil aplicación práctica haciéndolo de fácil implementación en una línea de producción.

Abstract

Dental implants are widely used due to their excellent biocompatibility and successful capability to osseointegrate. Currently, the most commonly applied implants use a metal screw root as artificial substitute to the natural tooth. In practice, small cylindrical screws are placed upon a vertical column made through the bone. Finally, an abutment is secured to sustain the ceramics of the tooth (the prosthesis).

The base material employed for such implants is typically commercial pure Ti due to its excellent biocompatibility, resistance to corrosion and mechanical properties (biofunctionality), as well as its manufacturing process and availability.

The aim of this investigation was to obtain an adherent coating of similar color of the tooth on the surface of the implant, in order to avoid the appearance of the metallic color of Ti in case of gum retraction and subsequent unaesthetic consequences.

Homogeneous white layers of TiO_2 of different thickness were obtained applying thermal treatments to the Ti specimens of commercial grade 2. These treatments were carried out in air atmosphere at temperatures than higher the corresponding to the transition $T_{\alpha/\beta}$ of pure Ti. The process was also carried out on real prosthetic pieces recording the same results.

The specimens were studied using OM, SEM, WDS, DRX, XPS and evaluated for oxygen composition, micro-hardness, adherence, roughness, porosity and wear resistance.

The growth of the oxide layer is parabolic, showing that a diffusion process is taking place. WDS and OM analysis showed that the region below the oxide layer corresponds to a diffusion layer with oxygen content higher than to the base material.

XRD analysis on the surface presenting superficial oxide showed to be TiO_2 (Rutile). The same analysis showed that the oxide layer is compression due to the presence of oxygen atoms in the Ti lattice, confirmed by the microhardness profile testing done on the cross-sectional area of the treated specimen. The adherence test showed that the flaw present is mainly cohesive-adhesive, showing also scaling off. The volumetric porosity studied by means of hydrostatic density showed that the volume of the pores increases with increasing treatment time, possibly due to the fact that as the time increases the existing pores coalesce forming cracks. The wear resistance experiment showed that the specimen coated with titanium oxide layer exhibited an insignificant wear as compared with specimens coated with a standard dental composite.

The treatment is cheap and relatively easy to implement in an industrial real

Indice

1. Introducción. 1

1.1 Titanio 3

1.2 Biocompatibilidad 6

1.3 Resistencia a la corrosión. 6

1.4 Propiedades mecánicas. 7

1.5 Implantes dentales 7

1.6 Referencias. 12

2 Revisión Bibliográfica. 13

2.1 Difusión en metales. 14

2.1.1 Relación del coeficiente de difusión con la temperatura y la presión. 23

2.2 Difusión en óxidos – TiO₂. 27

2.2.1 Crecimiento de la capa de óxido. 28

2.3 Óxidos - TiO₂ 33

2.3.1 Morfología. 35

2.3.2 Color. 40

2.4 Referencias 42

3 Materiales y Métodos 44

3. 1 Material y preparación de muestras 44

3. 2 Tratamientos Térmicos 44

3. 2. 2 Tratamientos en aire y presión atmosférica. 45

3. 2. 2 Tratamientos en aire a diferentes presiones. 46

3. 2. 3 Tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno. 46

3. 3 Preparación metalográfica de las muestras. 47

3. 4 Caracterización de la superficie y material base. 48

3. 4. 1 Examen metalográfico 48

3. 4. 1. 1 Observaciones por medio de microscopio óptico. 48

3. 4. 1. 2 Medición de tamaño de grano y capa de óxido. 48

3. 4. 2 SEM 49

3. 4. 3 XPS 49

3. 4. 4 Análisis microestructural. Caracterización de recubrimientos y superficies por difracción de Rayos X. 51

3. 4. 4. 1 Tensiones residuales. Microtensiones. 52

3. 4. 4. 2 Microanálisis cuantitativo 53

3. 4. 5 Microdureza. 54

3. 4. 5. 1 Técnicas de medición de la dureza. 55

3. 4. 5. 1. 1 Evaluación del error en la medición de la microdureza. 56

3. 4. 6 Adherencia 56

3. 4. 6. 1 Técnicas de caracterización de la adherencia 57

3. 4. 6. 2 Técnica de rayado para medición de comportamiento adhesivo-cohesivo. 57

3. 4. 7 Rugosidad 58

3. 4. 8 Densidad 58

3. 4. 9 Desgaste con cepillo. 59

3. 5 Referencias. 60

4. Resultados y Discusión. 61

4.1 Micrografías del material recibido. 61

4. 2 Tratamientos térmicos realizados 62

4. 2. 1 Tratamientos realizados a diferentes temperaturas en atmósfera de aire. 62

4. 2. 2 Tratamientos térmicos bajo atmósfera de oxígeno 62

4. 2. 2 Tratamiento en aire a diferentes presiones 68

4. 2. 3 Tratamientos a baja temperatura seguidos de tratamientos a alta temperatura 69

4. 3. Microestructura observada en microscopio óptico. 71

4. 5 Observación a Microscopio electrónico de Barrido (SEM) 73

4. 5. 2 Observación de la superficie de las muestras. 75

4. 5 Espesor de la capa de óxido y tamaño de grano. 77

4. 5. 1 Crecimiento de la capa de óxido. 77

4. 5. 2 Crecimiento del tamaño de grano 78

4. 6 Análisis dispersivo en longitud de onda. Microsonda Electrónica 79

4. 7 Rayos X 80

4. 8 XPS 84

4. 9 Microdureza 86

4. 10 Adherencia 88

4. 11 Rugosidad 90

4. 12 Densidad 90

4. 13 Desgaste por cepillado. 91

4.14 Referencias 93

5 Conclusiones. 95

Agradecimientos

Comenzaré mi larga lista de agradecimientos nombrando a mis directores Fanny y Manuel. A ellos les debo no solo el aprendizaje en todo lo referido a técnicas de trabajo y análisis sino fundamentalmente su predisposición y alegría. A ellos simplemente muchas gracias. Seguidamente quiero nombrar al Grupo de Difusión de la UA Materiales del CAC, a todos sus integrantes, Dario, Daniel, Horacio, Constanza, Nicolás, Rodolfo, Silvia y Carolina, gracias por acompañarme.

Seguiré, y sin ningún orden particular, con todos aquellos que colaboraron desde sus laboratorios o con su conocimiento y predisposición con este trabajo.

A la Dra. Alicia Sarce, al personal del Instituto Prof. Jorge A. Sabato y la Comisión Nacional de Energía Atómica ya que sin su esmerado desempeño nuestras actividades y aprendizaje serían complicadas y engorrosas. También aprovecho aquí a nombrar a mis compañeros de maestría a quienes agradezco su compañía durante la época de cursada y hasta la actualidad.

A Ramón, Ricardo y Susana del Laboratorio de Metalografía. Gracias por su constante consejo y por la inagotable paciencia con la que escucharon todas mis preguntas.

A la Dra. M. Ortiz Albuixech por su paciencia y colaboración con la medición por medio de Difracción de Rayos X de las superficies obtenidas en esta tesis. Gracias

A Rubén y Victor del Laboratorio de Microanálisis por las innumerables mediciones realizadas para este trabajo.

A la Dra. Cristina Oviedo y a Flavio Conde por su aporte con las mediciones realizadas por medio de la técnica de XPS, su consejo y experiencia.

A la todos los integrantes del Laboratorio de Microscopía Electrónica, no sólo por el trabajo realizado en conjunto sino por su permanente alegría durante los largos turnos para la obtención de las micrografías para el presente trabajo.

A la Dra. Marta Barreiro y al Ing. Adrian Botana, por su entusiasmo y predisposición con las mediciones de desgaste realizadas en la Facultad de Odontología de la UBA como así también por su interés en los resultados obtenidos y en la lectura de esta tesis.

A la Lic. Lidia Perez por las mediciones efectuadas mediante el Método de Densidad Hidrostática en las capas de óxido obtenidas.

Al Laboratorio de Procesamiento por Plasma, al Dr. Adolfo Rodrigo, Fernando Rodriguez y al Dr. Carlos Lasorsa por las mediciones de adherencia y rugosidad.

Al Dr. Carlos Araoz, al Ing. Claudio Bunte y al Ing. Alfredo Hey por el aporte de materiales para la realización de los tratamientos y ensayos realizados.

Finalmente, y no por ello menos importante, a mi familia y a todos mis super-amigos. A todos y cada uno, *MUCHAS GRACIAS*.

Introducción

En los últimos 25 años el campo de los biomateriales se ha expandido notablemente. Los avances de la medicina acompañados por el desarrollo de nuevos biomateriales, han permitido extender la esperanza y calidad de vida de las personas. Por otro lado, una amplia variedad de materiales como metales, aleaciones, polímeros, cerámicos y vidrios se utilizan en la fabricación de dispositivos que interactúan exitosamente con el medio biológico. Materiales sintéticos o creados por el hombre son utilizados para sustituir válvulas de corazón, implantes dentales, de rodilla como así también para la conformación de hueso [1].

Hoy en día, el interés en los biomateriales es motivo de incesantes estudios realizados por numerosas áreas de la ciencia, como son la física, la química, la medicina y la ingeniería de materiales, entre otras.

La implantología oral ha generado cambios sustanciales en la rehabilitación bucal como así también un ininterrumpido debate en torno a los resultados clínicos, ya sea por el éxito que estos producen o por sus fracasos. Los avances alcanzados han cambiado la concepción de los planes de tratamientos y sus pronósticos [2].

Los implantes dentales son sustitutos artificiales de las raíces de los dientes naturales [3]; por ello, un implante utilizado para reponer una o más piezas dentales es un dispositivo protético [2]. Dichos implantes se encuentran entre aquéllos que son utilizados para mejorar funciones que el organismo ha perdido o es incapaz de recuperar por sí mismo. Esto incluye una correcta masticación y la biología ósea de los maxilares. Así es posible reemplazar dientes que no se renuevan, reemplazar un único diente sin alterar los vecinos, sostener un puente fijo, (eliminando así problemas tales como usar dentadura removable y/o tallar dientes cercanos), servir de apoyo a una dentadura completa haciéndola más segura y confortable y, en muchos casos, proveer una solución estética para aquellas personas que así lo requieran [4]. Implantes con un cuidado oral satisfactorio y las visitas periódicas al odontólogo pueden cumplir su función durante más de 20 años y hasta prolongarse durante toda la vida [3]. La colocación de implantes permite la *Rehabilitación Protética* del paciente, esto significa que, junto con las prótesis, son un medio para recuperar la funciones perdidas [2].

Si bien la idea de usar materiales preparados o fabricados por el hombre para reemplazar órganos o tejidos se remonta a la antigüedad, sólo en la segunda mitad del siglo XX se han puesto a disposición del médico y el ingeniero métodos objetivos para la evaluación de las propiedades de los materiales a ser usados [5]. Entre los primeros temas de estudios realizados sobre los materiales a ser empleados en el área de los implantes, se puso principal atención en el comportamiento entre el tejido vivo y el implante como así también en sus propiedades mecánicas. Con relación al primero, ya en el año 1983 Kasemo publicó un artículo sobre "*Biocompatibility of titanium implants-Surface science aspects*"; en dicho trabajo se discutían las

hipótesis sobre las que se basaba el trabajo de Brånemark. 10 ó 15 años más tarde B. Kasemo y J. Gold pusieron mayor énfasis en el rol que desempeña la superficie en el implante, como así también las propiedades de las mismas como ser la rugosidad, topografía, importancia de la limpieza, contaminación, etc. En la actualidad se trabaja intensamente en la propuesta de hipótesis, preparación y caracterización de superficies y materiales incluyéndose en dicha evaluación el método *in vitro*. De esta forma se ha recorrido un largo camino antes de comprender en detalle los mecanismos y procesos que determinan la evolución temporal y espacial de la interfase biomaterial-tejido [6].

Estudios más actuales, que incluyen el uso de Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) y Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) entre otras técnicas modernas [6], reconocen la importancia de estudiar la superficie de los implantes para lograr una buena oseointegración; hoy en día se sabe que no se origina penetración ósea completa en espacios mucho menores de 100 μm [7]; sin embargo otros autores sostienen que se necesitarían rugosidades de aproximadamente 1-10nm para proteínas y entre 1-100 μm para células [6], lo cuál explicaría por qué una modificación de la topografía de la superficie impactará positivamente o negativamente sobre el poder retentivo del implante [7].

Los materiales utilizados para implantes pueden clasificarse en bioinertes, biotolerables y bioactivos. En el primer grupo encontramos a aquellos materiales que no inducen una respuesta local en el sistema inmunológico; asimismo se consigue un ajuste óptimo entre el lecho implantario y el implante, aparece neoformación y remodelación ósea justo hasta la superficie del implante, denominándose a dicho fenómeno "*osteogénesis de contacto*" (normalmente no se forma una verdadera unión entre hueso e implante a no ser bajo determinadas circunstancias). Entre los usados en la actualidad podemos citar la cerámica de óxido de aluminio (Al_2O_3), el tántalo [8], el polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) y los metales como V, Cr, Ti y sus aleaciones [4]. Los biotolerables incluyen a aquellos que sólo inducen una respuesta mínima lográndose una "osteogénesis distante"; dicho término se utiliza para describir la situación en la que existe una capa fibrosa de mayor o menor grosor de tejido conectivo entre el implante y el hueso. Ejemplos de estos son la aleación Cr-Mo, aleaciones de oro y PMMA (polimetilmetacrilato). Finalmente los bioactivos son aquéllos que permiten una respuesta biológica con el tejido vivo permitiendo la interacción entre el mismo y el material logrando una osteogénesis unida; los bioactivos más usados son los vitrocerámicos, el fosfato de calcio Ca_3PO_4 , CaO, MgO, Na_2O y K_2O y la hidroxiapatita [4, 8].

Los metales originalmente usados en implantes fueron los aceros inoxidable y las aleaciones de Co-Cr. El Ti fue introducido en el campo de la medicina a principios de 1940 con la publicación de un artículo realizado por Bothe, Beaton y Davenport el cual trataba acerca de la reacción del hueso ante múltiples implantes metálicos [9]. De los numerosos implantes metálicos colocados en el fémur de ratas, entre los que se incluían materiales como Ti, aceros inoxidable y aleaciones de Co-Cr, se observó que ninguno de ellos presentaba reacciones

adversas. Estudios posteriores, realizados en los años '50, confirmaron la falta de dicha reacción por parte del Ti; sin embargo, aunque en los últimos años el Ti y sus aleaciones han ido reemplazando a las aleaciones de Co-Cr como así también (aunque no en igual medida y siempre que las condiciones lo permitan) a los aceros inoxidable, el titanio se ha incorporado al área de la medicina más lentamente que los anteriormente nombrados.

Hoy en día, y tal como veremos a continuación, el Ti y sus aleaciones presentan propiedades y características que lo convierten en un biomaterial por excelencia [9, 10].

1. 1 Titanio

El elemento Ti fue descubierto en el año 1798 por el Reverendo William Gregor, y si bien es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre, este material no fue utilizado hasta la primera mitad del siglo XX debido a que la producción de Ti puro es extremadamente difícil. Su alta reactividad con el aire provoca que su extracción no sea económicamente viable excepto cuando se lo encuentra como rutilo (TiO_2) e ilmenite ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$). En 1910 se comienza a producir Ti puro, mediante la reducción del compuesto TiCl_4 y no es sino hasta 1937 que Kroll desarrolló otro método de obtención por el cual se obtenían cantidades mayores, el cual es usado en la actualidad [5, 9]. El rutilo posee entre un 93-96% dióxido de titanio, la ilmenite contiene entre 44-70% y la leucoxene contiene 90% de rutilo concentrado.

El Ti es un elemento de transición cuyo número atómico es 22 y pertenece al grupo IVB de la tabla periódica junto con el Zr y el Hf. Su estructura atómica: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^2$ le confiere estabilidad, ya que el titanio sólo tiene cuatro electrones ($4s^2+3d^2$) en condiciones de reaccionar. Completada la configuración del Ar, sólo cuatro electrones se encuentran relativamente libres provocando esto que el elemento sea muy activo [11]. El Ti y el Zr poseen propiedades físicas y químicas similares como resultado de su configuración electrónica. Ambos metales son relativamente resistentes a la corrosión a temperatura ambiente. A temperaturas moderadas se convierten en activos y reaccionan rápidamente con O_2 , H_2 y N_2 [12].

A temperatura ambiente y presión atmosférica, el Ti posee una estructura hexagonal compacta (hcp) llamada fase α , mientras que a la misma presión pero temperaturas elevadas se transforma a la fase β (bcc). La temperatura de transformación es de 882 ± 2 °C para el Ti puro. Dicha temperatura de transición es modificada por la presencia de contaminantes como O y N (entre otros) los cuales incrementan dicha temperatura. Estos elementos, llamados alógenos, estabilizan la fase α significando esto que el campo α en el diagrama de equilibrio es mayor y es estable en un amplio rango de temperaturas [13]. Otros estabilizantes de la fase α son aluminio, galio, germanio y carbono. Los estabilizantes de la fase β son aquéllos que provocan que dicha fase sea estable a menores temperaturas. Estos elementos se dividen en dos grupos: los isomorfos, que son miscibles en la fase β , entre los que se incluyen el molibdeno, vanadio y tantalio; y los que forman sistemas eutectoides con el titanio, llegando en

muchos casos a temperaturas menores a 333°C. Este grupo incluye al manganeso, hierro, cromo, cobalto, níquel, cobre y silicio.

La temperatura de transición, llamada comunmente " β transus" es definida como la menor temperatura de equilibrio a la cual el material es 100% β . Dicha temperatura es crítica en los procesos de deformación y de tratamientos térmicos [14, 15].

La transformación alotrópica anteriormente nombrada permite obtener aleaciones con microestructuras de tipo α , β o α/β , dependiendo de los elementos que estabilizan una u otra fase. En los dos primeros casos las fases presentes son la α y β respectivamente, mientras que las aleaciones α/β suelen clasificarse a su vez en cuasi- α , cuando tienen estructura esencialmente α a temperatura ambiente o cuasi- β , cuando la estructura a temperatura ambiente es mayoritariamente β [15]. El Ti comercialmente puro se halla entre los llamados tipo α mientras que la aleación Ti6Al4V (ampliamente usada) se ubica entre las llamadas tipo α/β [5, 15].

En el Ti puro, la presión también influye en la temperatura de transición $\alpha \leftrightarrow \beta$. Altas presiones hidrostáticas causan la transformación de la fase α en una estructura hexagonal llamada ω , la cual persiste metaestablemente después de reducida la presión a 0.1Mpa. Se presume que la transformación $\alpha \rightarrow \omega$ es de primer orden, encontrándose en Ti puro a $8,5 \pm 0.5$ Gpa a temperatura ambiente.

Los parámetros de red de las diferentes estructuras se presentan en la Tabla I/1 [13]:

Tabla I/1: Parámetros de red del Ti.

Fase	a (nm)	c (nm)	T(°C)
α Ti	0.29512	0.46826	21 ± 1
β Ti	0.33112	-	920
ω Ti	0.2813	0.4625	-

La densidad del titanio α es 4,51 gr/cm³, (aproximadamente el 60% de la densidad del acero), propiedad que se refleja en la alta relación resistencia-peso, haciendo que este metal sea de gran importancia para aleaciones livianas y resistentes. Debido a la alta relación resistencia-peso las aleaciones a base Ti son superiores a todos los metales de uso estructural aplicados en ingeniería en un amplio rango de temperatura (aproximadamente entre -250 °C a 590 °C), ventaja que es acompañada por su excelente tenacidad, resistencia a la fatiga y a la corrosión. Además de las propiedades nombradas anteriormente, el titanio es no magnético, buen conductor del calor, posee un bajo coeficiente de expansión térmica, $8.64 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ y un alto punto de fusión de $1668^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ [14].

Como ya fue dicho, el titanio se encuentra acompañado por otros elementos como el O y el Fe, los cuales se encuentran en solución con el mismo, motivo por el cual aún en el caso que nos refiramos a Ti puro, el Ti se clasifica comercialmente en grados, los cuales se muestran en la

Tabla II/1. Los grados de alta pureza (mínimo contenido de intersticiales) poseen baja resistencia mecánica y baja dureza.

Tabla II/1: Clasificación del titanio según la norma ASTM F67 [16].

	Composición (%w)					
	N	C	O	Fe	H	Ti
Grado 1	0.03	0.10	0.18	0.20	0.0125	Bal.
Grado 2	0.03	0.10	0.25	0.30	0.0125	Bal.
Grado 3	0.05	0.10	0.35	0.30	0.0125	Bal.
Grado 4	0.05	0.10	0.40	0.50	0.0125	Bal.

Las propiedades mecánicas del Ti también dependen fuertemente del grado de pureza como se muestra en la Tabla III/1. Aquí podemos observar que con la adición de aleantes la resistencia a la fractura aumenta mientras que la elongación disminuye. Asimismo debido que las propiedades mecánicas para ciertas aleaciones son limitadas; fundamentalmente se las utiliza en el campo de los implantes dentales y equipamiento odontológico así también como recubrimiento poroso.

Tabla III/1: Propiedades mecánicas según los diferentes grados del Ti.

Grado	Resistencia a la tracción [Mpa]	Límite elástico [Mpa]	Elongación [%]
1	240	170	24
2	345	275	20
3	450	380	18
4	550	483	15

La alta solubilidad que presenta el O provoca que durante un tratamiento térmico a elevadas temperaturas, no sólo se forma una capa de óxido duro que recubre la totalidad de la superficie del metal o de las piezas, sino que además aparece una zona cercana a la superficie con un gran contenido de oxígeno disuelto en la matriz de titanio. En los procesos industriales generalmente la capa de óxido es removida debido a que su presencia reduce la ductilidad y la resistencia a la fatiga. Es por ello que la fabricación de piezas (como prótesis odontológicas) por medio de la técnica de cera perdida se ve dificultada a la hora de usar dicho material como materia prima por lo que generalmente las piezas de Ti son maquinadas [3].

Debido a las propiedades metalúrgicas anteriormente nombradas sumadas a las que se exponen a continuación, es que el Ti y sus aleaciones ha sido elegido como el material para realizar implantes dentales:

- El Ti es un metal reactivo, esto significa que en presencia de aire o cualquier otro electrolito se forma espontáneamente un óxido sobre la superficie del metal. Este óxido forma una película densa que protege el metal de los ataques químicos, incluyendo los fluidos corporales.
- Actualmente se está estudiando la posible liberación de iones de Ti desde los implantes al medio biológico.

- El Ti tiene buenas propiedades mecánicas. Posee resistencia mecánica superior a la del hueso permitiendo de esta forma realizar implantes pequeños [8]

1. 2 Biocompatibilidad

La biocompatibilidad puede definirse como la compatibilidad de cualquier material (extraño) con un organismo vivo. Son materiales de origen no biológico usados en aplicaciones médicas, dentales y veterinarias.

Los requerimientos clínicos para los materiales usados en implantes son rigurosos. Estos materiales no sólo deben cumplir con los aspectos funcionales sino, además, no causar daño en el medio biológico al cual estará expuesto.

Los materiales biocompatibles son aquellos en los que la interacción entre el material y el tejido vivo no perjudica al material ni a los tejidos circundantes. También es llamado biocompatible cuando no produce ningún efecto adverso en el medio biológico. Los factores que afectan a la biocompatibilidad incluyen propiedades químicas, mecánicas y de superficie [17].

El Ti ha sido descrito como un metal fisiológicamente inerte y no tóxico, por lo que se encuentra dentro del grupo de los bioinertes.

Uno de los motivos de fracasos en los implantes se debe a que el implante está en contacto con tejido vivo del cuerpo, creándose una interfase entre los dos: interfase implante-tejido.

La reacción biológica que se produce entre el implante y el tejido depende del sitio de implantación (según su posición sea más coronal o apical [18]), del estado del lecho óseo, la inmovilidad del implante en el período inicial posterior a la cirugía y de las propiedades superficiales del implante. Por ello mientras en una prótesis de cadera los alrededores del implante son óseos, en los implantes dentales [9] parte del implante está en contacto con el hueso y el resto con la encía (tej. epitelial) y una vez colocada la prótesis, con el material de la prótesis. Una de las reacciones adversas posibles es la llamada perimplantitis, inflamación producida por la presencia de microorganismos entre el implante y el tejido epitelial. Sin embargo, la causa más frecuente de fracasos está relacionada con la movilidad inicial del implante que impide la integración con el hueso.

1. 3 Resistencia a la corrosión

Como se dijo anteriormente, el Ti se ha convertido en uno de los metales más populares para implantes, debido a que es, al igual que sus aleaciones, uno de los más resistentes a la corrosión. El óxido que se forma en su superficie (TiO_2) lo vuelve estable y cumple un efecto pasivante sobre el metal [8-10]. Que el metal sea pasivo, no significa que el mismo no se corroa, sino que la velocidad de corrosión es mucho más lenta en presencia de esta capa de óxido estable.

El potencial de corrosión del Ti en el medio biológico ha sido ampliamente estudiado confirmándose su excelente resistencia a la misma. En muchos casos se teme al fracaso del implante debido a la combinación de factores como la corrosión bajo tensión que puede provocar la fractura. Este fenómeno es prácticamente desconocido en el titanio y aunque el mismo es posible que se produzca en sus aleaciones, aún no se han reportado fracasos en implantes ortopédicos debido a su utilización. Por otro lado el Ti tampoco es susceptible de sufrir corrosión por pitting ni tampoco crevice.

Algunos materiales pueden verse seriamente comprometidos y alcanzar su límite de fatiga en presencia de medios corrosivos y soluciones salinas al 0,9%, como ocurre en el cuerpo humano; estudios sobre una gran cantidad de aleaciones de Ti han mostrado que el límite de fatiga de la aleación Ti-6Al-4V no se ve afectada en presencia de dicha solución. Como la solución salina y los fluidos corporales son similares, puede asumirse razonablemente que es improbable que ocurra corrosión bajo fatiga en este material [8, 9].

1. 4 Propiedades mecánicas

Eichner (1981) ha comparado las propiedades mecánicas de diferentes materiales de implantes con las del hueso. Los implantes quirúrgicos requieren niveles de resistencia mecánica mayores que los del hueso y un módulo elástico cercano al del hueso. La tensión de fluencia del Ti y sus aleaciones está en el rango de 207 a 1380 Mpa (dependiendo de los aleantes que posea) mientras que el hueso tiene una tensión de rotura entre 83 a 117 Mpa. El módulo elástico del hueso es de aproximadamente de $16,5 \times 10^3$ Mpa mientras que los implantes aprobados de Ti tienen un módulo elástico un orden de magnitud mayor. Es por ello que los metales y aleaciones son buenos en estos casos no siendo así los cerámicos que se hallan en desventaja debido a la baja elongación que presentan antes de la rotura, por lo que los materiales cerámicos en muchos casos son usados para recubrimientos [8].

El titanio puro y la aleación Ti-6%Al-4%V presentan un definido límite de resistencia a la fatiga dada por la curva S-N nivelado después de 10^7 a 10^8 ciclos reduciendo su tensión de fluencia a 45 – 50 % [9].

1.5 Implantes dentales

Como se dijo anteriormente la implantología oral en la clínica ha generado cambios provocando la rehabilitación bucal de forma que hubiera sido impensada en décadas pasadas. Es así que han aparecido nuevas definiciones, como es el caso de prótesis, definida como “todo elemento artificial que reemplaza un órgano o parte de él, para reponer su función” [2]. Por otro lado, fue necesario el replanteo de técnicas en la concepción de los planes de tratamientos y sus pronósticos.

El implante dental es un material aloplástico, aplicado quirúrgicamente sobre un reborde óseo residual con el objetivo de servir como base o cimiento del dispositivo protésico, ya sea éste una dentadura completa o parcial, una corona , un puente o una supraestructura dental [19]. Los implantes dentales pueden clasificarse, según su posición, en implantes subperiósteos (sobre el hueso), implantes transóseos (a través del hueso) e implantes endoóseos (dentro del hueso). Existen también los implantes yuxtaóseos (al lado del hueso) aunque los mismos no se encuentran dentro de los más empleados.

Los implantes endoóseos son los más utilizados debido a que pueden emplearse como solución para casi todas las indicaciones. Su éxito clínico se basa en la oseointegración lograda entre dicho implante y el hueso.

Otra clasificación de las prótesis implanto asistidas es la siguiente [2]:

- a) Prótesis fija:
 - 1- Coronas individuales
 - Únicas
 - Múltiples
 - Parciales
 - 2- Puentes
 - Totales
 - Combinados con piezas naturales
 - 3- Prótesis Híbridas
 - Convencionales
 - Modificadas
- b) Prótesis Removibles:
 - Sobredentadura
 - I- Implanto-soportada: 4 ó más implantes
 - II- Implanto-retenidas: 2 ó 3 implantes en zonas anterior mandibular y anterior maxilar

Asimismo, la prótesis implanto asistida puede dividirse en tres partes [20]:

- 1- Infraestructura: el implante
- 2- Mesoestructura: estructura que une el implante a la prótesis (intermediario (abutment), muñón, conexión).
- 3- Supraestructura: la prótesis propiamente dicha o sea la reposición de la estructura dentaria perdida, acorde al diseño elegido (sobredentadura, corona, prótesis híbridas, etc).

La primera consiste en una fijación intraósea, la segunda es una fijación con la restauración final, mientras que la última puede ser una corona individual o una unidad de un puente fijo.

Las prótesis pueden unirse cementadas o atornilladas. En las cementadas se utiliza un cemento dental para la unión y no se retira periódicamente. En las atornilladas el profesional las retira periódicamente como control y para limpiar ya que al paciente se le hace difícil hacerlo correctamente.

De esta forma los doctores J. Closas y M. Troiano [20] confirman que la restitución protética asistida por implantes es lograda con éxito cuando el anclaje o unión entre la prótesis y el

implante es lo más estable posible. Este efecto dependerá a su vez de diferentes factores, entre los cuales podemos citar: el avance tecnológico logrado en esta área, los pasos clínicos y las técnicas de laboratorio.

Existen diferentes mecanismos de fijación entre los que podemos encontrar [20]:

- 1- Poste pilar atornillado y corona cementada (ver Figura 1/1): Estos emergentes están realizados de una única pieza de titanio y sin hexágono, están provistos de una faceta como elemento antirotacional y el cual debe ser copiado (en forma de negativo) en el colado de la prótesis. Este tipo de emergente permite cementar definitivamente la restauración, sin correr el riesgo de sufrir desajustes. Asimismo puede ser tallada para corregir pequeñas angulaciones, incluso modificar su terminación gingival a la altura deseada mejorando de esta forma la estética.

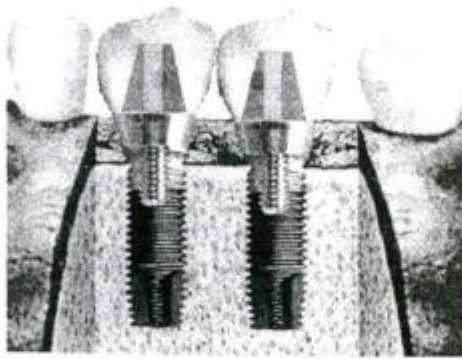


Figura 1/1: Poste pilar atornillado y corona cementada [20].

- 2- Muñón y corona atornillada en una pieza al implante (U. C. L. A.): Este muñón puede ser obtenido de dos formas; una de ellas consiste en un tubo de plástico colable, con un tornillo de fijación de titanio que lo une al implante; otra versión es una pieza maquinada de titanio con un tornillo de encerado. Dicho tornillo puede tener cabeza cuadrada o hexagonal. Aquí debe hacerse incapié en que las piezas maquinadas son de mayor precisión que las piezas coladas (ver Figura 2/1).

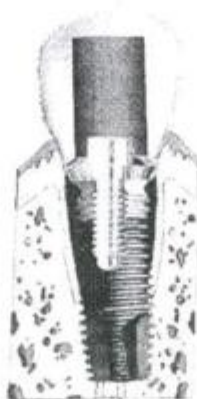


Figura 2/1: Muñón y coronas atornilladas en una sola pieza al implante [20].

- 3- Muñón atornillado y corona atornillada al muñón por oclusal (ver Figura 3/1): Comercialmente son conocidos como *Estheticone* (Brånemark) o *conical* (3i Implant Innovations Inc.) Una vez colocado el implante y seleccionado el muñón de altura correcta se lo atornilla al implante por oclusal y se le coloca una tapa de protección la cual permanecerá allí hasta que maduren los tejidos blandos. Posteriormente se toma una impresión del emergente para la obtención de la corona la cual es colocada por medio de un tornillo.

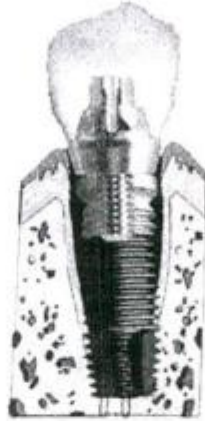


Figura 3/1: Muñón atornillado y corona atornillada al muñón por oclusal [20].

- 4- Muñón atornillado al implante y corona cementada al muñón (ver Figura 4/1): Este implante es utilizado generalmente en aquellos casos que se debe corregir alguna diferencia de angulación. En este tipo de emergentes la corona es cementada al muñón. Se puede decir que los motivos por los cuales las coronas se cementan son los siguientes: simplifica la técnica, se trata al implante como a un diente (se cementa la corona sobre un muñón), no se produce invasión de la superficie oclusal y mejora la estética, ya que puede realizarse una corona metálica o cerámica. La dificultad que presenta esta técnica es que en muchos casos el cemento de la corona utilizado es temporario. Asimismo en algunos casos esto se vuelve beneficioso ya que permite desarmar y recuperar la prótesis en caso que se presenten inconvenientes con la misma.



Figura 4/1: Muñón atornillado al implante y corona cementada al muñón [20].

- 5- Muñón atornillado al implante y corona atornillada al muñón con un micro-tornillo por palatino: Existen cinco técnicas diferentes, ellas son: *Tube and screw*, *Fixo*, Tornillo prisionero, Media corona vestibular. En todos estos casos la corona es atornillada al muñón por el palatino. Una desventaja que ofrece esta técnica es que la fijación se produce únicamente por medio de tornillos ya que las piezas no son cementadas, en algunos casos esto las hace vulnerables ante fuerzas dislocantes que se descargan directamente sobre el tornillo de unión.

El mercado ofrece una amplia variedad de implantes, en todos los casos es el especialista quien debe analizar las diferentes necesidades a cubrir y evaluar a partir de allí cual es el sistema implante-muñón-corona más conveniente a utilizar.

De esta forma nos hemos introducido en el tema de trabajo de esta tesis. Para el mismo hemos realizado una revisión bibliográfica sobre el estado actual del arte relacionado con los implantes dentales como así también sobre los diferentes tratamientos y procesos a partir de los cuales esperamos realizar un aporte, aunque pequeño, en este amplio campo de la ciencia que hoy se presenta en avance y que promete seguir creciendo.

Los estudios llevados a cabo tuvieron como objetivo principal generar una capa de color blanco y homogénea, de forma tal que en el caso que los pacientes sufrieran de retracción gingival (o de la encía), dicho emergente proporcione un color similar al diente y no su característico color metálico haciéndolo estéticamente superior a los existentes en el mercado hoy día.

Como ya hemos descrito anteriormente los elementos intersticiales tienen una gran influencia en las aleaciones de titanio. De todos ellos el que estudiaremos en detalle es el oxígeno, ya que es debido a éste y su accionar que hemos obtenido el recubrimiento que motivó esta tesis.

1.6 Referencias

- [1] P.K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang, N. Huang Materials Science and Engineering R **36** (2002) p. 143-200
- [2] Dr. Guillermo R, Cagnone. Diagnóstico en prótesis implanto asistida, Implantología Oral Enfoque actual. Ediciones del Rectorado. Universidad Nacional de Tucumán. (2001) p. 9
- [3] <http://www.dvd-dental.com/Implantologia/implantologia.html>
- [4] Gabriela Conterno. Tratamientos superficiales en Implantes dentales. Tesis de Ingeniería Mecánica. Fac. Ingeniería UBA. 2003
- [5] Daniel Rodríguez Rius. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Memoria de Tesis presentada para optar al grado de Doctor Ingeniero por la Universitat Politècnica de Catalunya, (Octubre 1999) p. 3.
- [6] B. Kasemo, J. Gold. Implant Surfaces And Interface Proceses. Adv. Dent. Res. June 1999, p. 8-20
- [7] A.Wennerberg, On surface roughness and implant incorporation. Ph D-thesis. Göteborg: Biomaterials/ Handicap Research, Göteborg University (1996).
- [8] André Schroeder, Franz Sutter y Gisbert Krekeler Implantología Oral. Editorial Medica Panamericana (1993).
- [9] R VAN NOORT Review. Journal of Materials Science, **22** (1987) 3801-3811.
- [10] Xuanyong Liu, Paul K. Chu, Chuanxian Ding. Materials Science and Engineering R **47** (2004) p. 49-121
- [11] Materiales de Ingeniería y sus aplicaciones. Richard A Flinn y Paul K. Trojan by McGRAW-HILL (1974)
- [12] Earl A., Gulbransen y Kenneth F. Andrew, Kinetics of the reactions of titanium with O₂, N₂ y H₂. Metals Transactions, **185** (1949) p. 741-748
- [13] Ti (Titanium). Phase diagrams of binary Titanium Alloys. Edited by Joanne. L. Murria (Second Printed May 1990) J. L. Murray, H. A. Wriedt, p 1-5.
- [14] Titanium A Technical Guide, Written or compiled by Consulting Editor Mattheew J. Donachie, Jr. ASM INTERNATIONAL Metal Park, OH 44073 (1987), p. 6-7.
- [15] Metals Handbook, **2**, 9th Edition. Titanium and Titanium Alloys, by Rodney R. Boyer (1981) p. 458-475.
- [16] Norma ASTM F67.
- [17] <http://gbsystems.com/implante.htm>
- [18] Dra. Natalia Contigiani. Implantología Oral, Enfoque actual. Ediciones del Rectorado. Universidad Nacional de Tucumán. (2001) p. 25.
- [19] Conrado Aparicio Bádenas. Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya. 2004
- [20] Dr. José Closas, Dr. Miguel Troiano. Implantología Oral Enfoque actual. Ediciones del Rectorado. Universidad Nacional de Tucumán. (2001) p. 77-94.

Revisión bibliográfica

Con el objetivo de estudiar el proceso por el cual se forma la capa de óxido superficial es que comenzaremos estudiando el diagrama Ti - TiO₂. Posteriormente seguiremos con el mecanismo de difusión por el cual se forma la misma, su composición, estructura y morfología.

Sistema Ti – O

El sistema Ti-O que estudiaremos presenta las fases de equilibrio y estructuras cristalinas en el rango Ti puro-TiO₂ (ver Figura 1/2) [1].

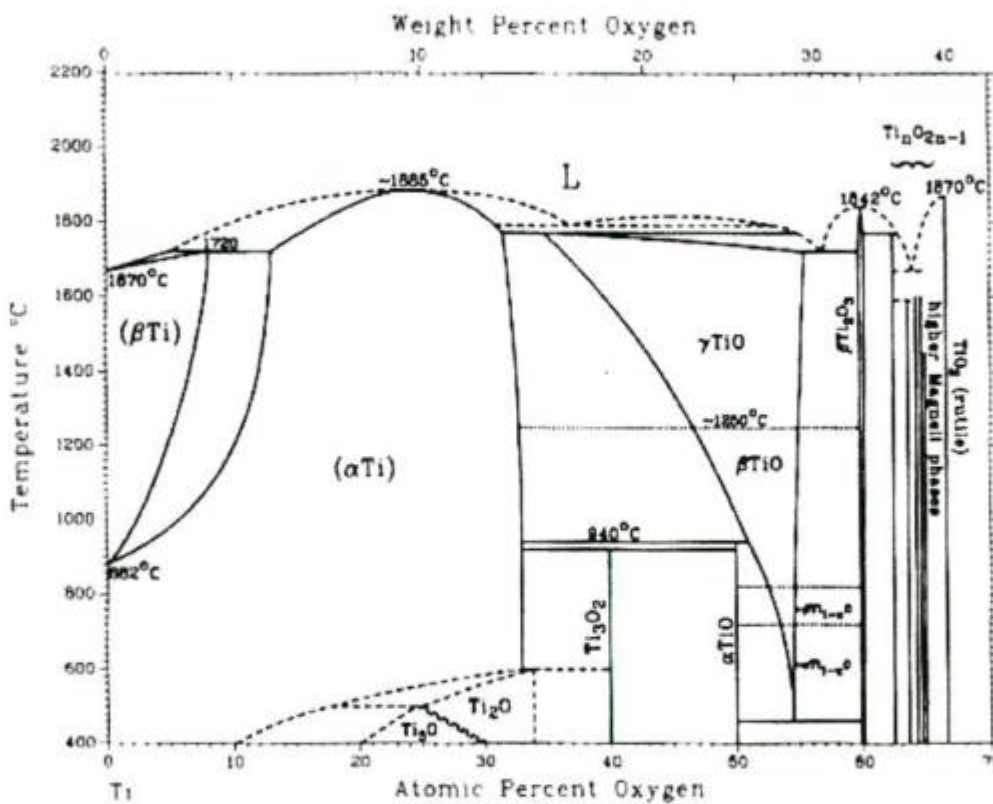


Figura 1/2: Diagrama Ti –TiO₂ [1].

Como ya se mencionó anteriormente el oxígeno es, a baja temperatura, ampliamente soluble en la fase α (hcp) presentando menor solubilidad en la fase β (bcc) de alta temperatura.

La fase estable rica en oxígeno es llamada rutilo (TiO_2). Adicionalmente el TiO_2 posee formas de no-equilibrio a baja presión llamadas anastasa y brusquita y formas de no-equilibrio de alta presión $\text{TiO}_2\text{-II}$ y $\text{TiO}_2\text{-III}$ las cuales son formadas desde la anastasa o la brusquita. Por medio de una transformación polimórfica, la anastasa y la brusquita se convierten en rutilo; dichas

transformaciones son irreversibles [1]. La anastasa y el rutilo presentan estructura tetragonal, mientras que la brusquita es ortorrómbica [2].

Entre el TiO y TiO_2 existe una serie de fases discretas con estequiometrías $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ las cuales son llamadas fases de Magneli. Cuando $4 \leq n \leq 10$ la estructura cristalina hallada es derivada de la estructura del rutilo por corte cristalográfico [1].

2.1 Difusión en metales

Desarrollaremos ahora el proceso por el cual el oxígeno penetra en la red de Ti y los mecanismos que permiten la formación de diferentes fases, poniendo mayor énfasis en la fase externa (óxido de titanio).

Una gran cantidad de propiedades de los cristales son modificadas por el surgimiento de diversos flujos; entre otros, podemos nombrar la transferencia de calor que se realiza con la ayuda de la transferencia térmica, la de cargas mediante la electroconductibilidad y la difusión por medio de la transferencia de sustancia o de masa.

Generalmente se denomina difusión al proceso de nivelación espontáneo de la concentración de uno o más compuestos, aunque esto no es totalmente exacto. La verdadera razón que provoca el desplazamiento de las partículas durante la difusión, es la diferencia de potenciales químicos ($\Delta\mu$) en diferentes puntos del sistema. Dicho potencial incluye, entre otros, la transferencia de masa en el campo de las temperaturas como en el de las tensiones [3].

La difusión es un proceso elemental, en el sentido que se realiza gracias al desplazamiento de diferentes partículas como átomos, iones o moléculas. La teoría de la difusión se basa en las ideas fundamentales de la cinética física y la termodinámica de los procesos irreversibles, encontrándose además fuertemente ligada al estudio de defectos en cristales [4]. Desempeña un papel importantísimo en muchos procesos que determinan la estructura y las propiedades de los materiales, como la cristalización, cambios de fase, sinterización, cementación, etc [3]. La difusión es uno de los procesos más comunes en los cuerpos sólidos; se presenta en metales puros y aleaciones metálicas, en óxidos y compuestos intermetálicos, en dieléctricos y semiconductores y bajo una amplia gama de temperaturas y condiciones externas.

Durante el proceso de difusión de un elemento en otro, surgen de modo sucesivo capas monofásicas, que corresponden en principio al corte isotérmico del diagrama binario a la temperatura de difusión [5]. En la Figura 2/2 podemos ver las curvas de concentración de un componente en un sistema determinado.

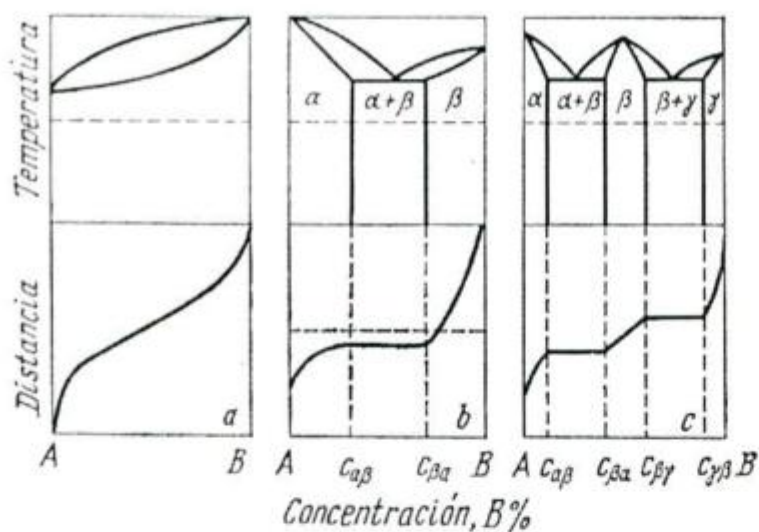


Figura 2/2: Esquema de las curvas de concentración para la difusión del componente B en la muestra compuesta de dos metales A y B (muestras semi-infinita) [3].

En el primer caso, la solubilidad de A en B es total. En el segundo, consideramos que B se disuelve en A; en este proceso a una dada temperatura tenemos la fase β junto a la superficie de separación y en cualquier momento (posterior al inicial) la concentración del componente B varía desde $C = 100\%$ en la superficie hasta $C_{\beta\alpha}$ que corresponde al límite de solubilidad de B en β a la temperatura de trabajo (representada con línea punteada). En la frontera de la fase creciente β se forma una nueva fase, donde la concentración de B varía desde $C_{\alpha\beta}$ hasta cero. En la interfase hay un salto de concentración del componente B ($C_{\beta\alpha} - C_{\alpha\beta}$) responsable de su desplazamiento. Finalmente en el último caso no sólo tenemos la difusión de B en A sino también aparece otra fase y la consecuente difusión de B en la misma.

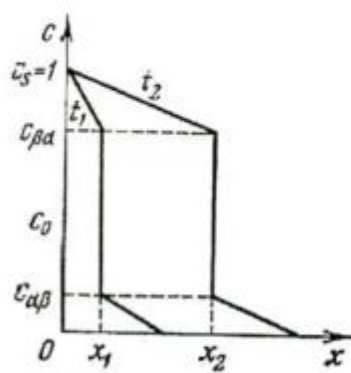


Figura 3/2: Relación entre C y t [3].

Si la cinética de crecimiento de la nueva fase es de difusión, como ya se verá mas adelante, el espesor de la fase aumentará (en ciertos casos) proporcionalmente a la raíz cuadrada del tiempo [4].

En los casos como los anteriormente nombrados, los cuales son heterogéneos (es decir, se producen diferentes fases adyacentes separadas entre sí por una interfase), la velocidad total estará determinada por la etapa más lenta del proceso.

Asimismo, el avance de la interfase dependerá no sólo del coeficiente de difusión de una de las fases respecto de la otra, sino también del ancho de la región de solubilidad, siendo la velocidad mayor cuanto más ancha sea dicha región [3,6].

En el gráfico de la Figura 4/2 se presenta un diagrama esquemático (y sólo a efectos de ejemplificar todo lo dicho) del comportamiento del perfil de concentración en un metal que presenta diferentes fases dependiendo del contenido del elemento difusor.

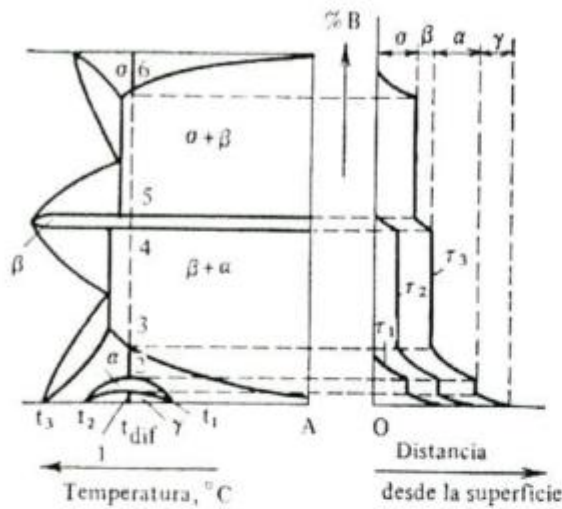


Figura 4/2: esquema de la formación de las capas difusivas de acuerdo con el diagrama de equilibrio. ($\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$) [5].

Si la difusión se produce en una solución sólida homogénea, las curvas de concentración tienen un aspecto suave. En el caso que el sistema conste de varias fases, las curvas de concentración registran escalones (o saltos de concentración) en las regiones bifásicas. Esto se debe a que, en cada una de estas regiones la composición de las fases correspondientes son constantes y por lo tanto el gradiente es nulo al igual que el flujo [5]. Asimismo, el coeficiente de difusión sufren la interfase una variación discontinua de un valor finito a otro.

Las leyes que desarrollaremos debajo, son leyes fenomenológicas; esto quiere decir que las mismas son independientes del *mecanismo* por el cual se produce la difusión. Asimismo, la descripción formal del proceso y el análisis de los mecanismos de transferencia lo realizaremos considerando únicamente el gradiente de concentraciones como fuerza motriz.

La aproximación fenomenológica se basa en la Termodinámica de los Procesos Irreversibles (TPI) o de los estados fuera de equilibrio [4]. Podemos comenzar nuestro estudio diciendo que tres relaciones importantes gobiernan la difusión; la primera y segunda ley de Fick, y la variación del difusión D con la temperatura [3].

Por analogía con la teoría del calor, la aproximación empírica del fenómeno de difusión se basa en una relación lineal entre flujo de materia y gradiente de concentración. Fick consideró las ecuaciones que utilizaba Fourier planteando que "Es suficiente sustituir en la ley de Fourier las palabras *cantidad de calor* por *cantidad de sustancia disuelta* y la palabra *temperatura* por *concentración de la solución*" para poder hallar una solución al problema de la difusión de masa.

De acuerdo con esta analogía, si consideramos que la difusión se produce sólo en la dirección del eje x y que la concentración C de soluto no depende de y ni de z , $C(x)$ se puede escribir en relación a la cantidad de soluto dq que pasa durante un tiempo dt por una superficie S de la siguiente manera:

$$dq = -DS \frac{\partial C}{\partial x} dt \quad (1)$$

donde el coeficiente de difusión D (llamado D_i en el caso que se trate de la difusión del componente i) es una constante que depende de la naturaleza del disolvente, del soluto y de la temperatura, siendo en este caso, independiente de la magnitud $\partial C / \partial x$. Introduciendo la densidad de flujo de la sustancia $J = dq / S \cdot dt$ en la ecuación anterior obtenemos para el caso de difusión unidireccional [3]:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

La ecuación (2), llamada primera Ley de Fick, muestra el hecho empírico de que el flujo se hace cero cuando la muestra se **homogeneiza**; mientras que el signo menos indica que la difusión ocurre en sentido opuesto al gradiente de concentración. Para los problemas tridimensionales la primera ecuación de Fick toma la forma: $J = -D \nabla C$.

El movimiento de los átomos se debe a un gradiente de potencial químico. En el caso que existan fuerzas externas o fuerzas impulsoras actuando sobre las partículas del sistema también se establecerá un flujo debido a ellas [4].

Esta ley resuelve los problemas en régimen estacionario.

La segunda ley de Fick permite resolver los problemas de difusión cuando no existe un régimen estacionario. Esta ecuación se deduce directamente del balance de masa durante la difusión y de la expresión de flujo.

Si calculamos los flujos a través de dos planos x y $x+dx$, situados a una distancia dx uno de otro, como resultado del movimiento de masa durante el tiempo dt en el volumen $S \cdot dx$, quedará en el mismo una cantidad de sustancia $dq = D \cdot S \cdot (\partial^2 C / \partial x^2) \cdot dx \cdot dt$, siempre que el coeficiente de difusión no dependa de las coordenadas [3]. Obtenemos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

Esta es una ecuación diferencial de 2do. Orden en derivadas parciales que tiene solución analítica sólo bajo ciertas condiciones iniciales y de contorno. Las soluciones expresan la forma del perfil de concentración o perfil de penetración $C(x,t)$ y permiten el cálculo del coeficiente de difusión D a partir del perfil de concentración respecto de x obtenido experimentalmente.

Consideraremos las siguientes condiciones iniciales y de contorno para resolver la ecuación (3); diremos que la muestra es semi-infinita ($-\infty < x < 0$) con concentración inicial C_s , D es constante

y la concentración superficial C_0 también se mantiene constante durante todo el tiempo que dura el experimento.

Dichas condiciones podemos expresarlas de la siguiente manera [4,6,7]:

Condición inicial:

$$t = 0, x > 0, C(x, 0) = C_s$$

Condición de contorno:

$$\text{para todo } t > 0, x = 0, C(0, t) = C_0$$

Para este caso, la solución correspondiente a la segunda ley de Fick es:

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4)$$

donde erf es la función error o integral error de Gauss, la cual se define como:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz \quad (5)$$

En el caso particular en que $C_s = 0$ de la ecuación (4) obtenemos la siguiente solución:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (6)$$

donde erfc es la función error complementaria la cual se define como $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ [3, 4].

De la expresión anterior y de la Figura 5/2 podemos ver que para un plano de concentración constante la abscisa varía en forma proporcional a $(Dt)^{1/2}$ es decir que el desplazamiento medio de los átomos cae a valores despreciables para aquellos valores de x que satisfacen la condición $1 \ll x/2(Dt)^{1/2}$ [4, 7].

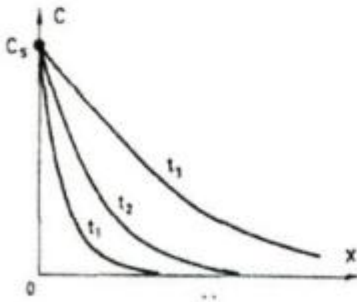


Figura 5/2: Curvas de concentración para muestras semi-infinitas correspondientes a soluciones de la forma (6) para diferentes tiempos, $t_3 > t_2 > t_1$ [3].

Inicialmente el perfil de concentración decae cerca de la interfase. La pendiente en $x = 0$ disminuye a medida que aumenta en el tiempo. Del mismo modo, cuando mayor es D , más rápidamente se aplasta la curva.

Consideraremos ahora que, a partir de la difusión de un componente en otro (por ejemplo un gas – oxígeno en nuestro caso – en el material sólido), se forma una segunda fase a la que llamaremos I, diferente a la original α . En un primer momento diremos que la formación de la nueva fase no produce variación de volumen, el único movimiento que podrán realizar las partículas respecto a un sistema de coordenadas fijo es por medio de la difusión.

Considerando nuevamente un medio semi-infinito y que la concentración en la superficie C_I se mantiene constante, la interfase óxido-metal (donde se producen las discontinuidades) se encontrará después de un cierto tiempo en $x = \xi$, la cual es una función del tiempo a determinar. Como se considera que no hay variación de volumen, respecto a un sistema de coordenadas fijo al metal, en la región $0 < x < \xi$ se ubicará el compuesto llamado fase I, en el cual la concentración de oxígeno corresponde a la ecuación [4,7]:

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} \quad (7 a)$$

y para la región ubicada en $x > \xi$ correspondiente a la solución sólida α :

$$\frac{\partial C_\alpha}{\partial t} = D_\alpha \frac{\partial^2 C_\alpha}{\partial x^2} \quad (7 b)$$

donde las concentraciones C_I y C_α son las correspondientes al gas y D_I y D_α son los coeficientes de difusión del gas en las fases I y α respectivamente.

Con las siguientes condiciones de contorno hallamos las soluciones a las ecuaciones 7 a y b [7]:

$$\begin{aligned} C_I(0, t) &= C_1 & C_I(\xi, t) &= C_2 \\ C_\alpha(\xi, t) &= C_3 & C_\alpha(\infty, t) &= 0. \end{aligned}$$

Las soluciones de las ecuaciones que verifican las condiciones antes nombradas son de la forma [7]:

$$C_I = C_1 + A \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_I t}}\right) \quad \text{y} \quad C_\alpha = B \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right)$$

donde A y B son constantes que quedan determinadas por las condiciones de contorno en $x = \xi$; de todas formas para que las anteriores se cumplan también es necesario que $\xi/2(D_I t)^{1/2}$ y $\xi/2(D_\alpha t)^{1/2}$ sean constantes ya que:

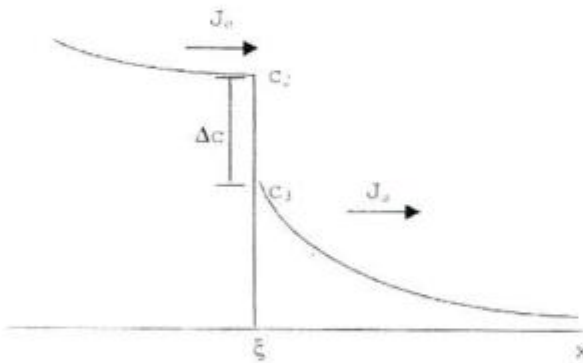
$$C_I(\xi, t) = C_1 + \text{Aerf}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{D_I t}}\right) = C_2 \quad \text{y} \quad C_\alpha(\xi, t) = \text{Berfc}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right) = C_3$$

Esto nos muestra que ξ es proporcional a $t^{1/2}$ que caracteriza a los sistemas denominados de cinética parabólica.

Siguiendo con el análisis anterior, si la interfase I/α se encuentra a una distancia ξ de la superficie $x=0$, a ambos lados de la misma obtendremos que la diferencia de flujo entre ambas fases es:

$$J_e - J_s = \Delta C \cdot \frac{\partial \xi}{\partial t} \quad (8)$$

La ecuación anterior es llamada comúnmente condición de Stefan, donde J_e es el flujo de la especie difusora que llega y J_s el que se aleja de la interfase, ambos calculados en $x=\xi$ y ΔC representa la diferencia de concentraciones del difundente en las fases I y α , en este caso $\Delta C = C_2 - C_3$ [7].



Considerando que no hay variación de volumen, la diferencia entre los valores de flujo a ambos lados de la interfase es la responsable del desplazamiento de la misma.

Figura 6/2: Perfil esquemático de la concentración cercana a la interfase [7].

Siguiendo con el estudio del comportamiento del titanio en presencia de oxígeno, consideraremos ahora el caso en que este material se encuentra en un medio que contiene elementos (como oxígeno) que pueden difundir y con el que reacciona químicamente provocando la formación de un compuesto sobre la superficie y dos fases dentro del material para el caso que la temperatura sea superior a la temperatura de transición α/β .

Al compuesto gas-metal (óxido) lo llamaremos fase I , mientras que las fases α y β se denominarán II y III respectivamente (dependiendo cada una de ellas de la proporción de oxígeno que contiene la matriz). Lo anteriormente nombrado ocurre en los sistemas formados por oxígeno y los elementos del grupo IVB; Ti, Zr y Hf, y los del grupo VB como V, Nb y Ta de la tabla periódica.

En las fases antedichas la distancia interatómica se ve modificada debido a que la matriz del compuesto debe alojar a la especie difusora (intersticialmente) provocando un cambio de densidad de los átomos de la matriz. Este cambio de densidad ocurre en la interfase, lugar donde se produce la reacción, presentándose un sistema de tres fases separadas por *interfases móviles* [4, 7].

Tomando una pieza de simetría sencilla, supondremos que la difusión se realiza en una única dirección siendo ésta normal a la superficie (por ejemplo el eje x). Asimismo consideraremos que el espesor del metal es suficientemente grande respecto del espesor de los compuestos. De esta forma, el centro de la muestra se corresponde con $x = \infty$ donde la concentración es nula. Si la pieza está "suspendida" en el medio se puede considerar también que el plano $x = \infty$ permanece fijo y que la fase *I* se desplaza rígidamente debido a su expansión. Como la interfase compuesto-metal se mueve, la misma experimentará un desplazamiento $d\xi$ en un tiempo dt respecto del sistema fijo; este parámetro junto con el coeficiente de expansión $f = V_{MeZz}/V_{Me}$ (el cual es el cociente entre el volumen por átomo de metal en el compuesto, V_{MeZz} respecto del volumen por átomo en el metal, V_{Me}) representarán el espesor de la capa de compuesto dado por $f \cdot d\xi$. Por otro lado también podemos obtener el desplazamiento rígido de esta fase dado por $v = -(1 - f) d\xi/dt$.

Cumpliendo las condiciones anteriores y planteando las leyes de Fick, obtendremos el flujo del elemento difusor en cada una de las fases (*I*, *II* y *III*) dado por:

$$J_I = -D_I \frac{\partial C_I}{\partial x} + vC_I \quad J_{II} = -D_{II} \frac{\partial C_{II}}{\partial x} \quad J_{III} = -D_{III} \frac{\partial C_{III}}{\partial x} \quad (9)$$

donde D_I , D_{II} y D_{III} son los coeficientes de difusión del elemento difusor en cada una de las fases y $v \cdot C_I$ es el flujo asociado al desplazamiento rígido de la fase *I*.

Asimismo, las ecuaciones correspondientes a la segunda Ley de Fick en cada una de las tres fases son:

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C_I}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_I}{\partial x} \quad \frac{\partial C_{II}}{\partial t} = D_{II} \frac{\partial^2 C_{II}}{\partial x^2} \quad \frac{\partial C_{III}}{\partial t} = D_{III} \frac{\partial^2 C_{III}}{\partial x^2} \quad (10)$$

Las condiciones de contorno que deben satisfacer las ecuaciones anteriores son las siguientes:

$$\begin{array}{lll} C_I(\xi_0, t) = C_1 & C_{II}(\xi_1, t) = C_3 & C_{III}(\xi_2, t) = C_5 \\ C_I(\xi_1, t) = C_2 & C_{II}(\xi_2, t) = C_4 & C_{III}(\infty, t) = 0 \end{array}$$

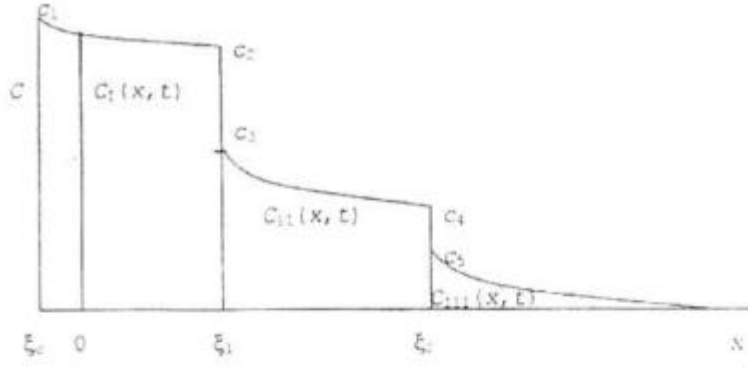


Figura 7/2: Gráfico esquemático de la concentración de difundente en las fases presentes [7].

Considerando que este proceso está controlado por difusión, el movimiento de las interfases deben verificar las siguientes leyes parabólicas:

$$\xi_0 = -(f-1)\xi_1 \quad \xi_1 = 2\gamma_1\sqrt{D_I t} \quad \xi_2 = 2\gamma_2\sqrt{D_I t}$$

Los valores de concentración del flujo del elemento difusor en cada una de las fases se encuentran en función de los parámetros anteriormente nombrados; asimismo, considerando todas las condiciones anteriores obtenemos [7]:

$$C_I(x, t) = C_1 - (C_1 - C_{II}) \frac{\operatorname{erf}\left[\frac{x}{2\sqrt{D_I t}} + (f-1)\gamma_1\right]}{\operatorname{erf}(\gamma_1 f)} \quad (11 a)$$

$$C_{II}(x, t) = C_3 - (C_3 - C_4) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x\varphi_I}{2\sqrt{D_I t}}\right) - \operatorname{erf}(\gamma_1\varphi_I)}{\operatorname{erfc}(\gamma_2\varphi_I) - \operatorname{erf}(\gamma_1\varphi_I)} \quad (11 b)$$

$$C_{III} = C_5 \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x\varphi_{II}}{2\sqrt{D_I t}}\right)}{\operatorname{erfc}(\gamma_2\varphi_{II})} \quad (11 c)$$

donde $\varphi_I = (D_I/D_{II})^{1/2}$ y $\varphi_{II} = (D_I/D_{III})^{1/2}$.

Para que el comportamiento del Ti en presencia de un elemento difusor como el oxígeno, pueda describirse mediante estas ecuaciones es necesario que el medio que posee el elemento difusor sea "infinito", esto es, que suministre una cantidad suficiente de dicho elemento para que la concentración a la entrada del sólido se mantenga constante y pueda reaccionar con el material.

2.1.1 Relación del coeficiente de difusión con la temperatura y la presión.

Las ecuaciones anteriormente descritas han sido calculadas para el caso que el coeficiente de difusión no dependa de la concentración. Asimismo la difusión de un elemento en otro puede ocurrir en sistemas de más de una fase como así también a diferentes temperaturas y presiones.

Respecto a la relación del coeficiente de difusión con la presión, sólo diremos que dicho estudio se basa en la influencia de la presión hidrostática sobre el material llegándose, a partir de consideraciones termodinámicas, a la relación $(\partial \ln D / \partial p)_T = -\Delta V / kT$, donde ΔV es el volumen de activación el cual puede ser calculado, en forma experimental, a partir de mediciones de D a temperatura constante y variando la presión. Esta determinación es de gran utilidad ya que aporta información acerca de los mecanismos de difusión que actúan en el sistema estudiado [4].

Salvo en el cero absoluto, los átomos de un cuerpo vibran respecto de su posición de equilibrio; la frecuencia con que lo hacen depende de la masa de la partícula y de las fuerzas interatómicas. Por medio de fluctuaciones térmicas, en un instante, la partícula en la posición x_1 (ver Figura 8/2) adquiere la energía necesaria para sobrepasar la barrera de potencial que la separa de otra posición de equilibrio vecina, x_2 (nodo o intersticio); es en ese momento cuando se produce un salto desde una posición normal o de equilibrio a otra, llamado salto difusivo. Es fundamental para que dicho salto ocurra, que exista una vacancia vecina en la cual el átomo que se desplaza pueda alojarse si el mecanismo de difusión es por vacancias.

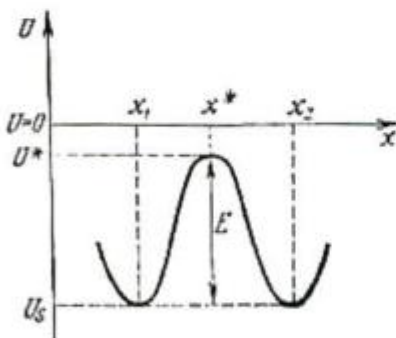


Figura 8/2: Cambio de la energía potencial del átomo durante el salto de difusión [3].

La figura representa las posiciones de equilibrio de los átomos en el cristal (pozos de potencial). La diferencia entre la energía de la cresta U^* y el mínimo U_s representa la energía de activación de la difusión, $E = U^* - U_s$ es la energía necesaria para superar la barrera de potencial.

La frecuencia de salto puede expresarse de la siguiente forma: $\Gamma = \nu \cdot \exp(-\Delta G / kT)$ donde $\Delta G = \Delta G^f + \Delta G^m$ (donde ΔG^f , ΔG^m representan la energía libre de formación y de migración de vacancias respectivamente) y ν es la frecuencia propia de la red.

Si analizamos el caso donde los saltos de los átomos ocurren por un proceso exclusivo de migración por vacancias, el coeficiente de difusión puede escribirse como $D = a^2 \Gamma n_v$, donde a es el parámetro de red y n_v el número de vacancias. El valor del coeficiente D dependerá, además, de la estructura cristalina del material (parámetro α) como así también de la dirección en la que se produzca la difusión en el caso de cristales no cúbicos.

Reemplazando el valor de Γ y n_v en D , hallamos $D = \alpha a^2 v \exp(-\Delta G/kT)$, conocida más comúnmente como $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ y llamada Ley de Arrhenius.

Dado que $\Delta G = \Delta H_v^{f,m} - T\Delta S_v^{f,m}$, resulta $D_0 = \alpha a^2 v \exp[(\Delta S^f + \Delta S^m)/k]$ (factor de frecuencia) y $Q = \Delta H^f + \Delta H^m$ (energía de activación). Esta expresión permite calcular el coeficiente de difusión en el rango de T correspondiente a una única fase y mecanismo de difusión [3, 4].

En el caso que la difusión ocurra en un sistema con gradiente de composición química, aparece un cambio local en la concentración como consecuencia de dos flujos en direcciones opuestas de átomos de soluto y solvente. Cuando la experiencia de difusión se hace a dilución infinita, que implica el movimiento de una cantidad infinitamente pequeña del elemento difusor en el solvente, se puede considerar que éste no cambia su concentración y se considera un único coeficiente de difusión: el del soluto en ese solvente. Cuando la difusión es intersticial, como es el elemento oxígeno en el presente trabajo, aparece un único flujo de masa correspondiente al soluto en una red de solvente fija y en este caso también es necesario un único coeficiente de difusión [8].

El comportamiento *tipo Arrhenius* en la difusión en sólidos implica que actúa un único mecanismo de difusión. Cabe destacar que determinados materiales presentan una desviación respecto de este comportamiento, hecho que ha generado una gran cantidad de trabajos para determinar los mecanismos actuantes.

En estos casos se considera que D_0 y Q son independientes de la temperatura. La autodifusión en metales actúa por un mecanismo de vacancias y existen reglas "semi-empíricas" que se cumplen en la mayoría de los metales estudiados. Dichas relaciones son las siguientes: $Q = 34.T_m$ ó $Q = 16.5L_m$, siendo T_m y L_m la temperatura de fusión y el calor latente de fusión respectivamente (con un error aprox del 20%) y $5 \times 10^6 < D_0 < 5 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{s}$ [4].

Notablemente, este comportamiento no es obedecido por algunos elementos. En particular, Ti, Zr y Hf, los cuales transforman desde una estructura bcc, fase β , a altas temperaturas a una hcp, fase α , a menores temperaturas. En ambas fases, α y β , las desviaciones a la ley de Arrhenius dieron lugar a numerosos trabajos experimentales y algunos de índole teórica, en los que se trató de explicar las "anomalías" presentadas. Dichas "anomalías" se pueden agrupar de la siguiente forma:

- a) la autodifusión y difusión de solutos sustitucionales en Ti y Zr en fase β mostraron curvaturas positivas muy pronunciadas que podían ser interpretadas con los parámetros Q y D_0 variando con la temperatura ó como dos regiones, en cuyo caso a la más cercana a la temperatura de transición α/β le correspondían valores de los parámetros Q y D_0 mucho menores a los dados por las reglas "semi-empíricas", imposibles de justificar por un mecanismo simple de vacancias.
- b) Solutos como Fe, Co y Ni mostraron ser difusores ultra-rápidos en Ti, Zr y Hf en ambas fases. Ellos cumplen con las condiciones dadas en [9] para disolver parcialmente como intersticiales y difundir, por lo tanto, parcialmente por un mecanismo intersticial.
- c) La autodifusión de Zr en fase α mostró una curvatura negativa muy pronunciada [11] que es seguida también por la difusión de solutos sustitucionales como Hf [12,13], Pb [14] y Au [15] y por los difusores ultra-rápidos como Fe [16] y Co [17].

Más recientemente, y a diferencia de lo que sucede en Zr- α , la autodifusión de Ti- α [18] mostró un gráfico de Arrhenius recto, al igual que para una cantidad de solutos sustitucionales y los solutos ultra-rápidos [19 y referencias en dicho trabajo].

No se hará una revisión completa de los diversos trabajos y modelos sugeridos para explicar las desviaciones a la ley de Arrhenius observada en Ti y Zr pues excede a los objetivos de esta tesis. Describiremos brevemente los últimos.

La fase β fue estudiada con anterioridad a la fase α pues los órdenes de magnitud de los coeficientes de difusión en esta fase ($\leq 10^{-17} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) no permitieron investigar un amplio rango de temperaturas con las técnicas convencionales utilizadas para los experimentos de difusión.

Respecto a la fase β , una idea original de Sánchez y De Fontaine [10], basada en observaciones hechas en aleaciones de Zr-Nb [20], sugería una fuerte dependencia entre la energía de activación y la temperatura debido a la presencia, a bajas temperaturas de la fase β , de otra transformación de fase. Los metales del Grupo IVB presentan, como ya se dijo en la pag. 4 del capítulo 1. Introducción, a altas presiones ó en determinadas aleaciones una fase metaestable llamada ω la cual tiene una estructura hexagonal no compacta. El modelo propuesto por Sanchez y De Fontaine [10] sugiere que los complejos activados formados en las cercanías de la temperatura de transición $\beta \rightarrow \alpha$ (átomo en la posición x^* de la Figura 8/2) y el embrión ω (de la fase ω hexagonal no compacta) tienen la misma estructura y por lo tanto juegan el mismo rol en el proceso del salto atómico. Sin embargo los mecanismos de formación son muy diferentes: mientras la concentración normal de los complejos activados puede seguir la ley de Arrhenius, los embriones ω podrían ser

fuertemente controlados por efectos cooperativos, los cuales, a baja temperatura conducen a la transición $\beta \rightarrow \omega$. De ese modo, a temperaturas cercanas a la de transición, la concentración de embriones ω podría ser alta resultando ello en un incremento de la difusión. Asimismo a elevadas temperaturas las vibraciones térmicas podrían llevar a la destrucción de estos embriones y consecuentemente desarrollarse la difusión siguiendo la clásica ley de Arrhenius

Un estudio posterior de Chr. Herzig [21] interpretó la amplia y sistemática dispersión del comportamiento en autodifusión y la curvatura en el gráfico de Arrhenius de los metales bcc de transición (ver Figura 9/2), en base a la variación sistemática y a la dependencia con la temperatura de la entalpía de migración de las vacancias, que resulta de la fuerte anarmonicidad de los modos fonónicos de baja energía, relevantes para la difusión. La energía de activación (proporcional a la pendiente en los gráficos de Arrhenius de la Figura 9/2) y la energía fonónica decrecen sistemáticamente con el decrecimiento de la concentración de los electrones d y la decreciente estabilidad de la fase bcc mientras la difusividad y el grado de curvatura crece desde el grupo VI (W, Mo, Cr) al grupo IV (Hf, Zr, Ti) de los metales bcc (ver Figura 9/2). La dependencia con la temperatura de las curvas de dispersión fonónicas fue medida en diferentes metales y aleaciones bcc [21]. Los modos fonónicos blandos $L2/3[111]$ y $T_{1/2}[110]$ son particularmente anarmónicos y están relacionados al efecto isotópico, E , pronunciadamente no uniforme en los metales bcc. La dependencia de E con la temperatura en Ti- β y Zr- β por un lado y en Cr y Fe- α por el otro es similar a la del modo fonónico $T_{1/2}[110]$ y es interpretada como una dependencia del factor ΔK (energía cinética compartida por el átomo que salta con los átomos primeros vecinos) con la temperatura.

En cuanto a la fase α , la más reciente aparición de técnicas adecuadas para analizar profundidades de difusión desde centenares de Angstroms hasta algunos micrones, permitió encarar estudios sistemáticos en rangos extendidos de temperatura. Sin dichas técnicas, los tiempos de tratamiento térmico necesarios son prohibitivamente largos, no solamente para las necesidades del investigador sino por la vida media de los trazadores radioactivos que se debían utilizar. Este no es el caso del Ti cuyo isótopo radioactivo Ti^{44} tiene una vida media de 48 años, pero para extender el estudio de autodifusión por debajo de 750°C hubiera sido necesario recocidos de varios años de duración. La técnica de Ion Beam Sputtering (IBS) para el estudio de la autodifusión y de Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) y Heavy Ions RBS (HIRBS) para la difusión de elementos más pesados que la matriz permitieron acumular un gran cuerpo de datos. Ello posibilitó encontrar un comportamiento distinto en Ti- α respecto a Zr- α , tanto en autodifusión como en la difusión de solutos sustitucionales e intersticiales. Se pudo demostrar que la autodifusión de Zr- α está influida por la presencia en la matriz de pequeñas cantidades (algunos ppm) de impurezas ultra-rápidas, particularmente Fe. Consideraciones sobre los diagramas de fase Zr-Fe y Ti-Fe y la estructura

electrónica de estos metales así como datos de experiencias Mössbauer realizados en Zr- α [22] permitieron sugerir la existencia de distintos embriones que podrían formar los átomos de la matriz y de la impureza con las vacancias en la matriz del Zr- α . La autodifusión de Ti- α es menos sensible a dichas impurezas.

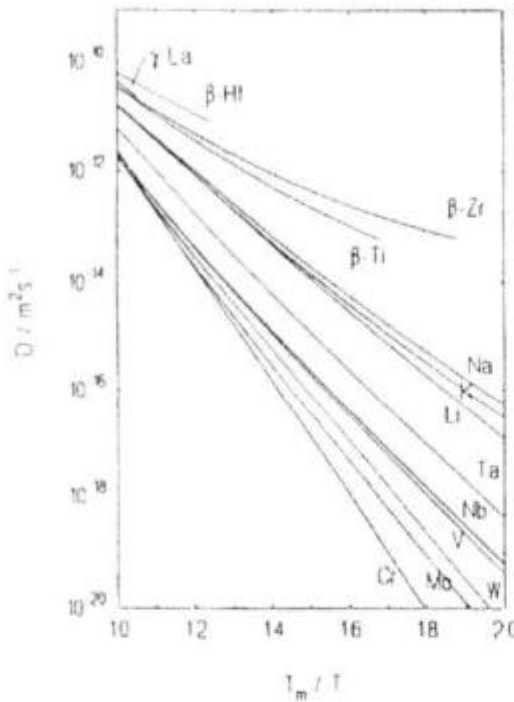


Figura 9/2: Dependencia de D con la temperatura para metales bcc normales y "anómalos" [21].

En cuanto a la difusión de los solutos ultra-rápidos, también se observó una diferencia en el comportamiento en Ti- α respecto a Zr- α . En Ti- α los gráficos de Arrhenius son normales, excepto para el P que muestra una curvatura negativa [23].

2.2 Difusión en óxidos – TiO₂.

Una gran cantidad de trabajos han puesto especial atención en la estructura, formación y morfología del TiO₂ como así también, en la capacidad de disolver gases que posee el titanio, especialmente hidrógeno, nitrógeno y oxígeno. Dicho comportamiento presenta grandes inconvenientes en los procesos de fabricación que se realizan a altas temperaturas como así también en la vida en servicio de componentes e instalaciones por lo que es de gran interés conocer la influencia de las diferentes atmósferas de trabajo. La formación de óxido u otros compuestos durante la producción o tratamiento del material provoca una disminución en la ductilidad, aumento en la dureza y deterioro de las propiedades mecánicas en general; es por ello

que los cuidados de limpieza y verificación de las atmósferas de trabajo son altamente controladas [25-29].

Trabajos realizados bajo diferentes condiciones de proceso (tiempo, temperatura y presión) han contribuido al entendimiento del proceso de oxidación proporcionando también una gran cantidad de resultados. Sin embargo en muchos casos estos resultados son característicos de las condiciones a las cuales fueron hallados no siendo transferibles a otras condiciones de trabajo [25].

Como surge del diagrama de equilibrio Ti-TiO₂ (ver Figura 1/2), el máximo porcentaje de oxígeno que puede permanecer en solución sólida en la fase α Ti es ~30%at., ubicado en los sitios intersticiales octaédricos de la red. La unión entre el Ti y el oxígeno es esencialmente del tipo metálica-covalente. Si se adopta el valor de ~ 0.80Å como radio metálico del oxígeno y un número de coordinación de Pauling de 6, es "generalmente" aceptado que dichos átomos ocuparán los sitios intersticiales en la red la fase α siendo altamente soluble en ésta. Por otro lado si se considera la geometría de la red en las fases α y β , se suscita qué serias distorsiones podrían ocurrir en el caso que los átomos de oxígeno (considerando el radio metálico antes nombrado) se introdujeran en los intersticios de la red de la fase β Ti (bcc) [30].

2.2.1 Crecimiento de la capa de óxido

La cinética de reacción del oxígeno con el Ti obedece, según diferentes investigadores, una ley logarítmica, lineal o parabólica dependiendo ello de las condiciones de trabajo. Por esto, a continuación desarrollaremos una revisión de algunos de los trabajos realizados.

K. Hauffe [26] considera que el proceso total de oxidación está determinado por la formación de una capa de óxido, disolución y difusión del oxígeno en el metal base; de esta forma Carl Warner citado en el mismo libro [26], considera que la ley de crecimiento cuasi-cúbica, hallada también en estos materiales, estaría determinada por la superposición de dos velocidades parabólicas. En otros trabajos citados en el mismo texto, el autor destaca, investigaciones de Gulbransen y Andrew afirman que entre los 250 y 600 °C a 760mm Hg de oxígeno, la ley de crecimiento de la capa es parabólica.

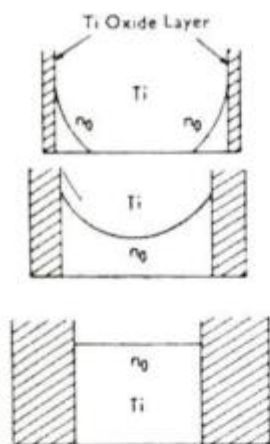


Figura 10/2: Oxidación de titanio considerando una muestra de espesor finito; al comienzo de la oxidación, durante la misma y solubilidad en equilibrio [26]. n_0 representa el perfil de concentración de oxígeno en el metal base.

El esquema de la Figura 10/2 representa la oxidación de titanio. Inicialmente el gradiente de concentración de oxígeno es alto, motivo por el cual la velocidad de oxidación también lo es. Durante el proceso de oxidación, el gradiente de concentración disminuye constantemente provocando que la velocidad total de oxidación disminuya observando un cambio en la ley de velocidad de cúbica a parabólica entre los 438 y 592°C como podemos ver en Figura 11/2.

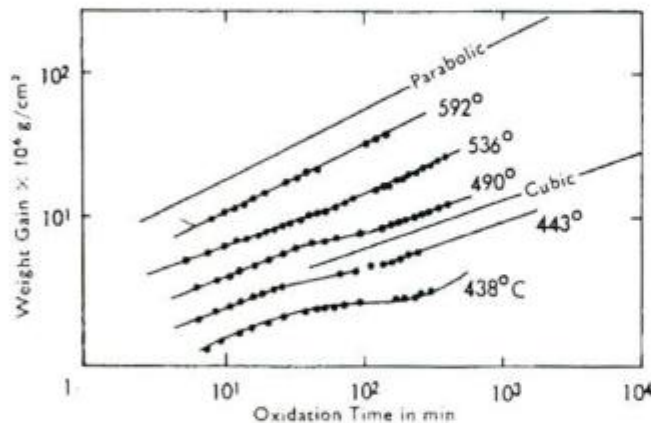


Figura 11/2: Representación de la ley de oxidación de una muestra de titanio Kroll en aire seco a una atmósfera de presión [26].

Autores como Tor Hurlen [31], trabajaron bajo atmósferas de oxígeno puro hallando que entre los 300 y 500°C (dentro del rango de 10^{-2} a 760mm Hg) la velocidad de oxidación parecería estar representada por una ley logarítmica o por una serie de ecuaciones, y no como se pensaba anteriormente a su trabajo, por ecuaciones cúbicas. Con el resultado anterior concuerdan D. David y col. [32] quienes trabajaron a 400, 450 y 475°C en periodos superiores a 2 hs. (suponiendo que en cada caso la totalidad del óxido formado es TiO_2 .)

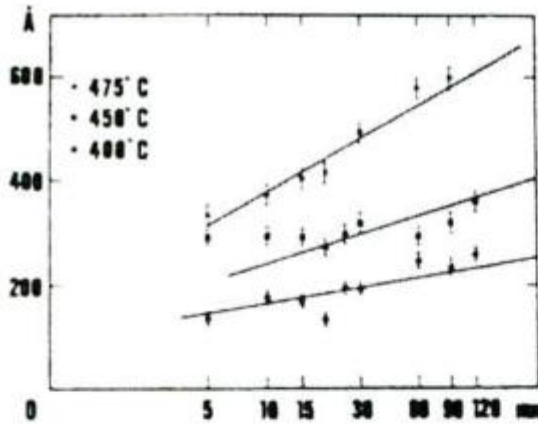


Figura 12/2: Cinética de oxidación de Ti, curvas semi-logarítmicas [32].

Por otro lado, Tor Hurlen [31] afirma que la oxidación del titanio parecería cambiar del tipo logarítmico al parabólico a una temperatura de 550°C; sin embargo es difícil determinar cuál es la cinética que sigue el crecimiento del óxido ya que aumenta más rápidamente que la ley parabólica pero más lenta que la cúbica o logarítmica. Entre 600 y 700°C confirma, y en concordancia con Gurruppa [29], que la velocidad de oxidación es parabólica (excepto a bajas presiones de oxígeno). En ambas condiciones las constantes de velocidad de crecimiento de la capa aumentan con el incremento de la temperatura.

A bajas presiones (10^{-1} y particularmente a 10^{-2} mm Hg) y para capas formadas entre 650 y 700°C, la capa de óxido es menos adherente y más quebradiza distinguiéndose por una desviación de la ley parabólica en la curva tiempo-oxidación [31].

R. J. Wasilewski, G. L. Kehl [8] estudiaron la difusión del nitrógeno y el oxígeno en el titanio. La difusión del oxígeno fue estudiada en el rango entre 950 y 1414°C suponiendo que D es independiente de la concentración de soluto. La reacción entre el titanio y el oxígeno ocurre a velocidades considerablemente más altas que para el nitrógeno. Con este trabajo también se estableció que el TiO_2 y el TiN poseen gran cantidad de sitios vacantes. Asimismo dichos autores consideran que la difusión en la estructura relativamente abierta de la fase β (bcc) sería mas alta que la que ocurre en la fase α (hcp) siendo esta una explicación de porqué el óxido crece menos en la fase β .

Cálculos basados en otros autores Jenkins [8] han hallado que la velocidad de difusión del oxígeno en la red de $\text{Ti } \alpha$ es aproximadamente 10^{-10} y 10^{-9} cm^2/seg a 700°C y 800°C respectivamente y que extrapolando dichos valores se encontrarían iguales órdenes de magnitud para la fase β Ti.

Arkharov y Luschkin, citados en Oxidation of metals [26], reportaron que la velocidad de oxidación del titanio en aire a 1150°C es mayor que en atmósfera de oxígeno. Los estudios realizados, en capas de TiO_2 obtenidas entre 1100 y 1200°C oxidadas en aire y en atmósfera de oxígeno respectivamente por medio de difracción de Rayos X, indicaron que la *celda* del óxido era diferente para cada uno de los casos estudiados. La desviación que presenta la celda del TiO_2 para las oxidaciones realizadas en aire y oxígeno a 1200°C se incrementan con el espesor de la capa de óxido. Jaffe y col. consideraron que la introducción de nitrógeno en el TiO_2 es el responsable de este hecho y podría deberse a que el mismo incrementa la concentración de vacancias. El incremento constante en el tamaño de la celda y en la velocidad de oxidación es asociado a la adición de la producción de vacancias. Sin embargo los autores destacan que deben realizarse otros experimentos que colaboren a la corroboración de este hecho [26].

Otro fenómeno observado por diferentes autores se encuentra relacionado con el comportamiento que presentan las curvas de velocidad de oxidación. Dichas curvas, sean éstas lineales o parabólicas según los diferentes autores, presentan interrupciones que explicarán, como veremos más adelante, la morfología observada en la capa de óxido.

Las curvas tiempo vs crecimiento de la capa de oxidación, obtenidas de estudios realizados entre 300 y 500°C [31], presentaron quiebres o interrupciones a partir de los cuales la velocidad crecía rápidamente. Estos quiebres coinciden, para algunas condiciones de trabajo como temperaturas entre 500 a 650°C y bajas presiones, con la aparición de *wiskers* en la superficie de las muestras. Asimismo se observó que la cantidad de *wiskers* se incrementa con la disminución de la presión y el aumento de la temperatura y el tiempo.

Este hecho también fue observado por otros autores como Morton y Baldwin [26] quienes encontraron un curso irregular en la cinética de oxidación en el rango entre 900 y 1000°C, donde después de cierto tiempo de oxidación aparecen cambios periódicos en la velocidad; ésta se acelera y luego decrece gradualmente hasta el valor donde la curva había sido interrumpida. Es así que, en base a experimentos realizados por Hauffe y Kofstad durante largos períodos de tiempo (varios días), pudieron confirmar que las fluctuaciones en la curva tiempo-oxidación podrían deberse al *cracking* periódico en la capa de óxido; de esta forma la ley de velocidad cuasi-lineal podría también ser la envolvente de pequeñas parábolas separadas por los intervalos antes nombrados.

Denis y col. citados en [6] suponen para el caso del Zr (el cual presenta un comportamiento similar al titanio) que a medida que la interfase óxido-metal avanza, junto con el óxido se generan defectos aislados. Sería razonable pensar que como la oxidación continúa, la tensión generada en el óxido debido a la presencia de estos defectos provoca, después de cierto tiempo de oxidación, la ruptura de dicha capa. Fisuras profundas aparecen en el óxido por las que el oxígeno molecular penetra desde la superficie. Durante este período dichos autores destacan que se establece una

cinética lineal destacando que la posición de la interfase y el incremento del peso siguen dicha relación con el tiempo. De esta forma el comportamiento de la difusión es tal que podría ser representado por un coeficiente de difusión creciente linealmente con el tiempo.

J. Stringer [33] trabajó en el rango entre 850 a 1000°C en oxígeno comercial a presiones menores que la atmosférica. En este caso la velocidad de crecimiento de la capa de óxido es inicialmente parabólica, y contiene dos términos: uno de ellos representa la formación de la capa de rutilo por migración de defectos aniónicos con una energía de activación de 25.400 ± 1000 cal/mol mientras el segundo representa la formación de la fase titanio con oxígeno en solución debido a la difusión de átomos de oxígeno ubicados intersticialmente con una energía de activación de 61.800 ± 2000 cal/mol.



Figura 13/2: Muestra oxidada durante 24 hs. a 910 C° y presión de 760 mmHg de oxígeno [31].

La Figura 13/2 muestra la microestructura de una probeta obtenida en las condiciones mencionadas. La misma, al igual que otros autores, muestra el óxido formado por capas paralelas a la superficie con poros distribuidos al azar en la totalidad de la capa [31].

Finalmente diremos que K. Hauffe [26] determinó, basándose en las experiencias realizadas y los datos obtenidos por diferentes autores, la siguiente tabla de velocidades de crecimiento del óxido en relación con la temperatura y el tiempo (sin considerar la presión). Con los rangos de temperaturas aquí citados concuerdan parcialmente los autores de los trabajos [31,32].

	300°C	400-600°C	700-800°C	900-1000°C	1100°C
oxidación 1 h	logarítmica	cúbica	Parabólica	parabólica	parabólica
Tratamientos prolongados	cúbica	parabólica	Parabólica con interrupciones	lineal	Parabólica y lineal

2.3 Óxidos - TiO_2

La diferencia básica entre los metales y los cerámicos es la unión que presenta su estructura. Los diferentes tipos de uniones interatómicas que pueden hallarse en los ordenamientos cristalinos son las llamadas uniones iónicas, covalentes, metálicas o de electrones libres y en algunos casos de van der Waals. En su gran mayoría los cerámicos son compuestos semi-iónicos determinando ésto una alta dureza.

El ordenamiento cristalino es característico de metales y cerámicos; sin embargo, a diferencia de los metales, los compuestos cerámicos presentan una amplia variedad de composiciones químicas, reflejándose esto en su estructura cristalina la cual está formada por aniones y cationes. La fórmula química MX (donde M es el elemento metálico y X uno no metálico) determina la estructura más simple; un ejemplo de este ordenamiento es la *estructura del cloruro de Cesio* (Cs Cl). Dicha estructura se construye con la red de Bravais cúbica simple en la que cada átomo está en el centro de un cubo cuyos vértices están ocupados por átomos de la especie opuesta; de esta forma hay dos iones por celda unitaria (uno Cs^+ y uno Cl^-). Respondiendo a la misma fórmula química pero con diferente ordenamiento existe la *estructura tipo cloruro de sodio* (NaCl); ésta puede verse como la interrelación de dos celdas fcc, una de iones de sodio y otra de iones cloro. Comparten esta estructura el TiO , CaO , BaO y NiO entre otras. La fórmula química MX_2 incluye un gran número de estructuras cerámicas importantes como la estructura de la fluorita (CaF_2), una de las estructuras de la sílice (SiO_2), estructura rutilo (TiO_2), etc.

Por su parte los cerámicos además de los defectos planares, lineales y puntuales, vacancias e intersticiales de átomos extraños, átomos mal colocados, característicos de los metales, tienen imperfecciones electrónicas. De esta forma electrones y agujeros son relativamente libres de moverse en el cristal pudiendo encontrarse también vacancias e intersticiales aniónicas o catiónicas cargados. El cristal debe ser eléctricamente neutro, por lo tanto la suma de las cargas efectivas positivas debe ser igual a la suma de las cargas efectivas negativas [4,5].

En el caso de óxidos no estequiométricos, la concentración de defectos es función de la temperatura y de la presión parcial de los componentes. Tal es el caso de los óxidos deficientes de oxígeno. En este caso el déficit de oxígeno aumentará con la presión de oxígeno decreciente. Los óxidos con una proporción de oxígeno inferior a la estequiométrica pueden serlo por deficiencia de oxígeno, en cuyo caso predominan las vacancias aniónicas, o por exceso de cationes en cuyo caso predominan los intersticiales catiónicos. En ambos casos los óxidos son conductores tipo n. Entre los óxidos deficientes de oxígeno, podemos nombrar el TiO_2 [4].

Buesen y Butler como así también Kofstad, citados en Oxidation of metals, han investigado los defectos en la estructura rutilo por métodos gravimétricos en el rango de 1200K-1500K. El cambio de peso isotérmico del rutilo en equilibrio en una atmósfera de CO y CO_2 ha sido encontrada proporcional a $p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ y la concentración de vacancias de oxígeno es aproximadamente 10^{19}cm^{-3} de

acuerdo con la siguiente ecuación: $O \text{ (red perfecta)} \leftrightarrow V_O + 2e^- + \frac{1}{2}O_2$. Por debajo de esta concentración de vacancias el cambio de peso es aproximadamente proporcional a $p_{O_2}^{-1/2}$ [26].

Por otro lado el nitrógeno y el carbono difunden aproximadamente 2 ó 3 órdenes de magnitud más lento que el hidrógeno mientras que el oxígeno posee velocidades intermedias entre ambos grupos. Una forma de interpretar esto es que el hidrógeno difunde en forma de protón mientras que el N y oxígeno podrían presentarse en los intersticiales como iones cargados negativamente. Esto indicaría el enorme incremento de la dureza que sufre el titanio metálico debido a las altas tensiones de unión y un aumento considerable de tensión en la red, aunque no descartan que la difusión sea atómica [8]. Asimismo, se esperaría que la difusión del oxígeno fuera más rápida que la del nitrógeno, ya que el radio del O^{2-} es de $1.32\text{\AA}$ y el del N^{3-} es de $1.70\text{\AA}$.

En el rutilo los iones metálicos están octaédricamente coordinados y la estructura puede ser vista como consistente de octaedros TiO_6 que comparten sus aristas y vértices de modo que cada ión de oxígeno pertenece a tres octaedros vecinos.

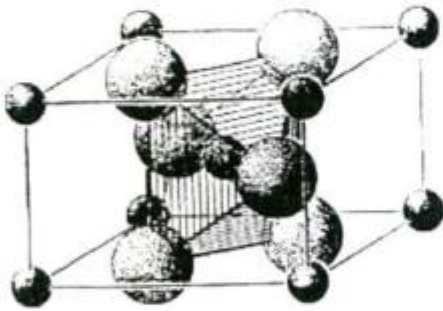


Figura 14/2: Estructura cristalina del rutilo [34].

La composición teórica at. del oxígeno en el rutilo es 66.667%; siendo los parámetros de red: $a=0.4594\text{nm}$, $c=0.2959\text{nm}$ [1]. Los valores de los parámetros de red, a y c , alcanzados para la fase rutilo se han incrementado desde los correspondientes a la fase hcp del titanio puro. Estos valores fueron evaluados por D. David y col [35] tratando titanio entre los 700 y 950°C bajo atmósfera de oxígeno puro.

Y. A. Bertin y col. [36] han reportado, al igual que autores citados en dicho trabajo, que el parámetro de red c se incrementa en mayor medida que el parámetro a . El parámetro c presenta un crecimiento lineal con el contenido de oxígeno hasta aproximadamente un 7%, entre el 7 y 15% el aumento de dicho parámetro es lento, finalmente para porcentajes mayores de 15% el valor de c se incrementa rápidamente una vez más. La variación observada se encontraría relacionada con la estructura TiO_6 y su posible ordenamiento para diferentes concentraciones de oxígeno.

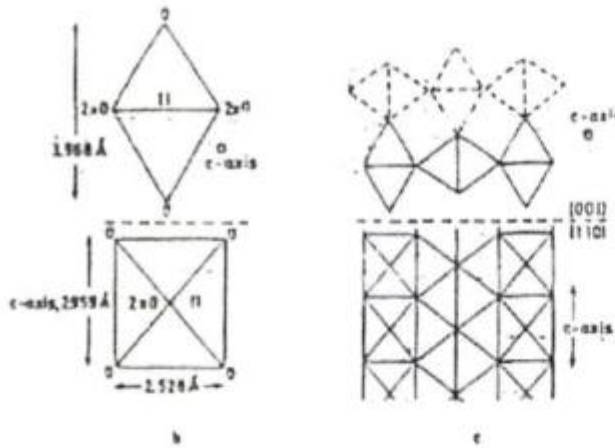


Figura 15/2: Representación de la distorsión que presenta la celda intersticiales favoreciendo el transporte de iones en dicha dirección.

2.3.1 Morfología

Los films de óxido de titanio copian fielmente las características morfológicas de la superficie metálica, al menos en el comienzo de dicho crecimiento [32].

D. L. Douglass y Van Landuyt [37] trabajaron con muestras oxidadas térmicamente a presión atmosférica en el rango de temperaturas entre 450 y 700°C para varios tiempos, concluyendo también que inicialmente el film de óxido copia la superficie del sustrato con un coeficiente de correlación cercano a la unidad y que este comportamiento es similar al que puede observarse en el film de óxido de zirconio (aunque el óxido de titanio copia mejor la superficie sobre la que crece.) Asimismo advirtieron que la capa de óxido se inicia por nucleación de una malla de óxido que crece sobre los granos del metal distinguiéndose una que se encuentra en mayor medida, la cual nuclea dentro de los granos de óxido y rara vez cruza bordes de grano, mientras que la segunda nuclea en borde de grano y atraviesa los mismos.

Para el caso de muestras policristalinas, la velocidad de crecimiento de la capa de óxido depende de la orientación cristalográfica de los granos; asimismo dichos films también son policristalinos. Muestras observadas por medio de *electron diffraction diagrams* mostraron determinada textura la cual podría estar relacionada con la orientación de los granos. Este hecho podría indicar el crecimiento epitaxial que presentan los granos de óxido [32].

La capa de óxido de titanio obtenida por tratamiento térmico no es homogénea, es una estructura laminar y compuesta por varios óxidos.

Los films de óxidos de titanio son relativamente protectores y poseen propiedades de adhesión siendo la interfase óxido-metal un área crítica respecto de las propiedades antes nombradas [32].

Por encima de 800°C, y especialmente para largos tiempos de oxidación, la formación de TiO está acompañada de Ti_2O_3 ubicada entre el Ti y el rutilo. El espesor de estos óxidos depende de la velocidad de formación individual de los mismos, de los defectos que se encuentren en sus estructuras y la difusión iónica asociada [26].

La Figura 16/2 muestra la formación de óxido a diferentes temperaturas.

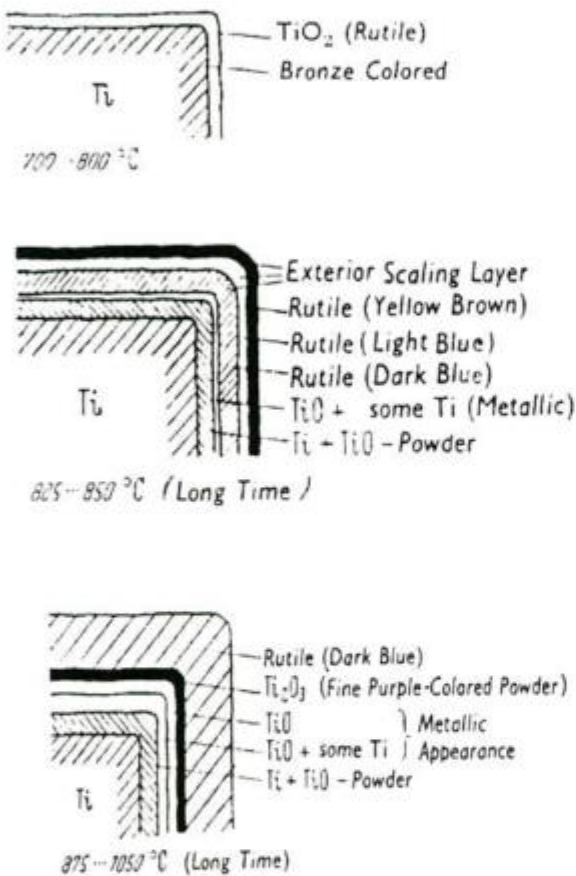


Figura 16/2: (a) Formación de TiO_2 a una temperatura superior a 800°C en un corto período. La coloración de este óxido es azul.

(b) Después de un largo período de tiempo entre 825 y 850°C la capa de óxido azul también se forma en la parte exterior de las mismas. Capas de TiO se forman entre las fases metálicas del Ti y la capa azul, en estas zonas la capa pierde adherencia.

(c) Entre los 875 y 1050°C se encuentra (después de largos tiempos de oxidación) Ti_2O_3 el cual es relativamente delgado respecto de TiO y TiO_2 . Nuevamente, la capa de TiO es, frecuentemente, la responsable de la pérdida de adherencia [26].

Como se dijo anteriormente por encima de 820°C no se obtuvieron capas de óxido adheridas al Ti puro, ya que la aparición de TiO y Ti_2O_3 , forman una capa de "polvo parcialmente liviano" que provoca la pérdida de adherencia. Por lo tanto el oxígeno tiene suficiente lugar o "espacio" en bordes de grano o poros para el transporte rápido del frente de reacción convirtiéndose en el determinante de dicha velocidad.

A temperaturas por encima de los 700°C, el titanio disuelve oxígeno en cantidades considerables; sin embargo en el enfriamiento, aparece la descomposición en TiO y $\text{TiO}_{0.35}$. El TiO se separa,

preferencialmente, de los bordes de grano conduciendo ésto a la destrucción de la capa compacta inicialmente protectora [26].

En acuerdo con Wallwork y Jenkins [26] la aproximación de la velocidad parabólica en el estado inicial ha sido asociada con la disolución del oxígeno en el metal. Cuando la concentración de oxígeno en la parte exterior de la capa de metal es rica en composición, la formación del óxido comienza a tomar lugar y eventualmente la ley es lineal (nucleación y recristalización).

En la región donde la oxidación es predominantemente logarítmica, ocurre un repentino quiebre en la curva tiempo-oxidación, reproducible en los espesores de film de óxido los cuales son independientes de la presión de oxígeno aplicada pero fuertemente dependientes de la temperatura. En este punto la velocidad de la oxidación y la constante de la velocidad logarítmica se incrementan súbitamente.

Estudios realizados con rayos X sobre muestras con tratamientos a diferentes tiempos, no mostraron cambios en la estructura de la capa de óxido asociada con los quiebres en las velocidades de las curvas [31].

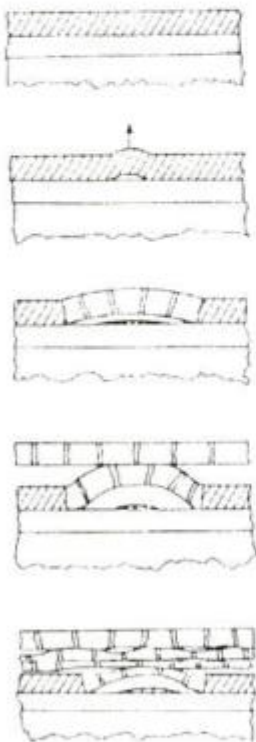


Figura 17/2: Formación de la capa de óxido [33].

Eventualmente la capa de óxido se ampolla y despegas de la superficie del metal y reaccionando con el oxígeno se convierte en estequiométrico. Cuando esto se repite se forma una lámina blanca porosa y la ley de velocidad se convierte en lineal. La capa gris se torna blanca cuando se despegas de la muestra y se le aplica temperatura (contrariamente cuando el tratamiento es realizado en vacío la capa blanca se torna gris). El cambio de peso asociado con algunas de estas reacciones es muy pequeño y el cambio de parámetro de red no es detectado. Ambas capas poseen la estructura correspondiente al rutilo.

La capa estequiométrica blanca se forma aparentemente porosa por el oxígeno gaseoso, ya que nuevos óxidos coherentes se forma debajo de la capa despegada

Como cada capa ampollada es nuevamente presionada por las capas que se encuentran debajo estas son obligadas a separarse obteniéndose la morfología observada [33].

En otros estudios realizados en el rango entre 850 a 1000°C, J. Stringer [33] considera que la ley parabólica está compuesta de dos etapas; la difusión de oxígeno gaseoso por los poros de la capa se convierte en el controlador de la segunda estableciendo una nueva ley de velocidad inicialmente parabólica pero tendiendo a lineal a muy largos tiempos. La desviación a la ley de velocidad parabólica fue acompañada por la aparición de ampollas blancas en la capa.

Estas ampollas son localizadas en aquellos lugares donde la capa se había despegado de la superficie del metal y reaccionado (como se dijo anteriormente) con el oxígeno convirtiéndose en estequiométrico. La ampolla se extiende bajo toda la capa de óxido blanca despegándose del metal.

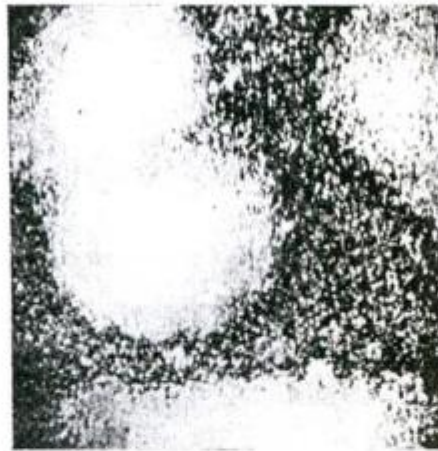


Figura 18/2: Ampollas de óxido de titanio [33].

De esta forma la capa blanca formada en la etapa posterior de la oxidación contiene fisuras lenticulares paralelas a la superficie del metal confiriéndole una estructura laminar. Estas láminas están compuestas de cristales columnares con su eje normal al plano de las láminas [33].

Concuerda con este resultado Gurrappa [29] quien realizó tratamientos a 600, 700 y 800°C durante 100h en aire encontrando que a temperaturas mayores de 800° la capa se hallaba formada por láminas, evidenciándose mayoritariamente en los bordes de las muestras.

Autores como I. Halley-Demoulin y col. [38] trabajaron con titanio a 950°C encontrando (y en acuerdo con los demás autores anteriormente nombrados) que el crecimiento del óxido está gobernado por la difusión aniónica y que la morfología que presenta es estratificada como se observa en la Figura 19/2.

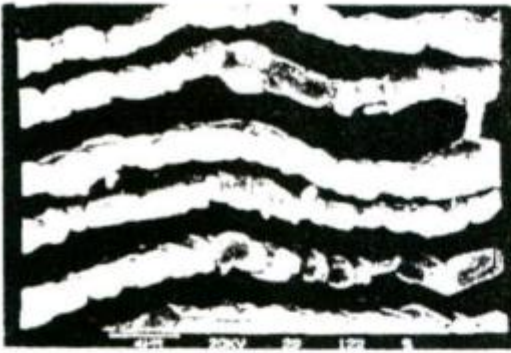


Figura 19/2: Capa de rutilo obtenida a 950°C [38]

Durante la formación del óxido las tensiones se relajan de forma tal que generan láminas en la capa de óxido paralelas a la superficie de la muestra.

En este trabajo los autores concluyen que existe una fuerte relación entre la capa estratificada y la textura de la fibra de la misma [38].

Estos resultados concuerdan con los hallados por C. Rousselet y col. [39] quienes realizaron tratamientos a 760 y 960°C bajo una presión de 100 mbar.



Figura 20/2: Estratificación de la capa de TiO_2 hallada a 760°C (a) y 960°C (b) y (c) [39].

Los autores encontraron que a 760°C los estratos son delgados (aprox. 10µm) poco separados unos de otros formando numerosos y pequeños cristales entrelazados. A 960°C los estratos mucho más delgados son separados por un espacio mayor formando pequeños cristales entrelazados para tiempos cortos (aprox. 30 min.) y tendiendo a monocristales enlazados unos con otros (con un espesor aprox de 1µm) para tiempos mayores (del orden de las 50 h). En este caso el espacio entre estrato puede alcanzar los 4µm.

Con estos resultados los autores concluyen que con el incremento de la temperatura el espesor de los estratos es menor aunque su separación mayor [39].

2.3.2 Color

En el caso de las muestras obtenidas con tratamientos a bajas temperaturas (400 y 500°C), las muestras oxidadas presentan colores de interferencia característicos correspondientes a diferentes espesores de capa [30]. Autores como Toshio y col. [40] afirman que el óxido de titanio de colores es altamente resistente a la corrosión y que en estos casos la incorporación del titanio con oxígeno no es un problema, siéndolo solo en casos excepcionales, donde por cuestiones tecnológicas la capa es removida.

Como podemos ver en la Figura 21/2 el color observado sobre la superficie del titanio está íntimamente relacionado con el espesor de óxido (t) formado [41].

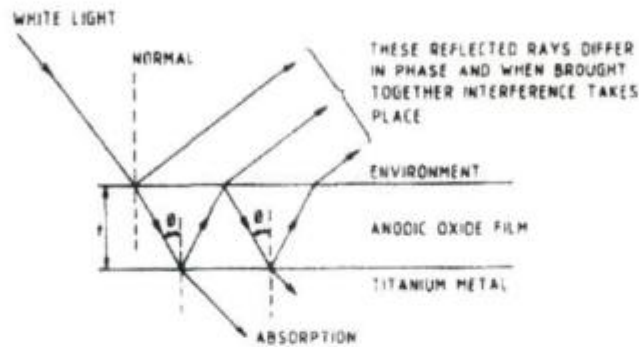


Figura 21/2: Gráfico esquemático en el que se muestra la influencia del espesor del óxido superficial con el color observado [41].

La capa oxidada formada sobre la superficie del titanio es semitransparente, lo que implica que algunos rayos de luz blanca se reflejan en la superficie externa de la misma y otros rayos de luz blanca se reflejan en la interfase metal base- capa de óxido. La suma de estos rayos reflejados, pero desfasados, crea colores de interferencia. De esta forma es posible obtener una amplia gama de colores dependiendo estos del espesor de la capa, la cual, en el caso de los tratamientos termoquímicos es función de la temperatura y del tiempo.

Algunos de los colores que se observan dependiendo del espesor del film, son los siguientes [41]:

- 10 nm	Sin color
10 – 25 nm	amarillo
25 – 70 nm	azul
70 – 170 nm	azul - verde
170 nm	Blanco -

En dicho trabajo la muestra oxidada a 600°C durante 10 min. mostró ser óxido de titanio del tipo rutilo, presentando una gran cantidad de micro grietas

Si el óxido se obtiene a temperaturas superiores a 800°C, el titanio es severamente oxidado con la consecuente formación rápida de poros en el film, de esta forma a temperaturas superiores a la anterior el óxido parecería no ser protector encontrándonos con las morfologías descriptas anteriormente [40].

Con el resultado anterior concuerdan H. M. Flower y P. R. Swann [42] quienes observaron el comportamiento del óxido formado en el rango de temperaturas entre 450 y 850°C. Dichos autores también determinaron que si bien el color obtenido entre varios granos era diferente se hallaban dentro del mismo rango de color de interferencia. Asimismo dicho óxido creció con mayor rapidez en los bordes de grano que en el material base, de esta forma éste último es quien controla la velocidad de crecimiento.

J. Alcisto y col. [43] han estudiado, utilizando la propiedad que presenta el titanio de formar óxido de distintos colores a diferentes temperaturas, la forma de relacionar la historia térmica del material con el espesor de óxido formado. Si bien el objetivo del trabajo por medio de esta propiedad no ha podido ser directamente relacionado, si quedó demostrado que existe una relación entre el color superficial obtenido y la preparación superficial anterior al tratamiento de oxidación.

En este trabajo, el material fue expuesto a temperaturas en el rango de 371 a 760°C y en períodos entre 6 min. a 100h obteniéndose los colores observados en la Figura 22/2.

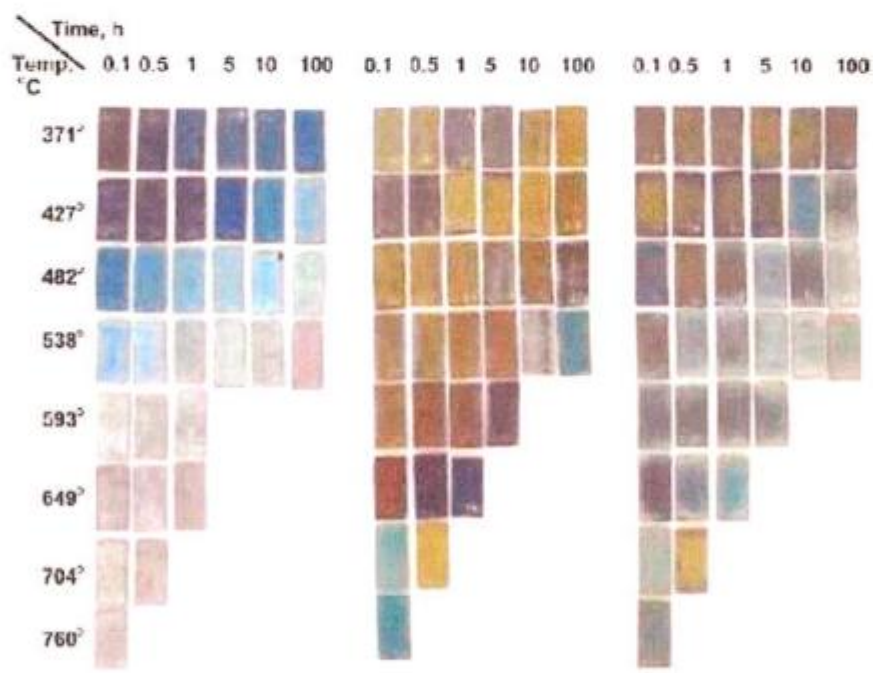


Figura 22/2: Colores obtenidos en el rango de temperaturas de 371 a 760°C y períodos de 6 min. a 100h [43].

2.4 Referencias

- [1] J. L. Murray and H. A. Wriedt. Phase diagrams of binary Titanium Aloys. Edited by J. L. Murray O. (Second printed May 1990) p. 211-229
- [2] Gulbransen y Kenneth F. Andrew. Metals Transactions, **185** (1949) p. 741-748
- [3] Difusión en Metales. B. S. Bokshtein. Editorial MIR Moscú (1980)
- [4] Difusión en sólidos, IT-44/95 Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato, UNSAM-CNEA. Dymont Fanny, Iribarren Manuel, Pérez Rodolfo y Balart Silvia.
- [5] Tratamiento químico-térmico de los metales Yu. Lajtín, B. Arzamásov. Editorial Mir, Moscú Traducción al español, Editorial Mir (1987)
- [6] Alicia Denis, Eduardo A. Garcia. Oxidation of metals, **1-2** (1988) p. 153-167
- [7] Simulación de la incorporación de oxígeno e hidrógeno en Zry en condiciones de accidente severo en un reactor nuclear de potencia. Tesis del Ing. Daniel O. Diaz.
- [8] R. J. Wasilewski, G. L. Kehl. Journal of the institute of metals, **83** (1954-55) p. 94-104
- [9] T. R. Anthony, J. W. Miller and D. Turnbull, Scripta Met. **3** (1969) 183.
- [10] J. M. Sanchez and D. de Fontaine. Acta Metallurgica, **26** (1978) p. 1083-1095
- [11] J. Horvath, F. Dymont and H. Mehrer: J. Nucl. Mater, **126** (1984) p. 206-214
- [12] F.Dymont, M.Behar,H.Dhers, P.L.Grande, E.Savino and F.Zawislak: Appl. Phys.A **51** (1990) p. 29
- [13] Hood, G.M., Zou, H., Schultz, R.J., Roy, J.A. and Jackman, J.A.: J. Nucl .Mater., **189** (1992) p. 226-230
- [14] Pérez, R.A. and Dymont, F.: Appl. Phys. A. **68** (1999) p. 667-671
- [15] R.A.Pérez and F. Dymont: Proceedings ot The First International Conference on Diffusion in Solids and Liquids. University of Aveiro, Aveiro Portugal, (2005) p. 539-544
- [16] Nakajima, H., Hood, G.M. and Schultz, R.J.: Philos. Mag. B, **58** (1988) p. 319-337
- [17] Kidson, G.V.: Phil. Mag. A **44** (1980) p. 341-355.
- [18] M.Köppers, D. Derdau, M. Friesel and Chr. Herzig: Defect Difusión Forum, **143-147** (1997) p. 967-972
- [19] R.A.Pérez, H.Nakajima and F.Dymont: Materials Transaction,s **44** (2003) p. 2 -13
- [20] J.D.Axe, D.T.Keating, S.C.Moss: Phys.Rev.Lett., **35** (1975), p. 530
- [21] C. Herzig, Defect and Difusión Forum, **95-98** (1993) p. 203-220 y referencias en dicho trabajo
- [22] Y. Yoshida, M. Menningen, R. Sielemann, G. Vogl, G. Meyer and K. Schroeder: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) p.195-198
- [23] H.Nakajima, J.Nakazawa, Y.Minonishi and M.Koiwa: Phil.Mag. A **53** (1986) 427-437)
- [24] Fanny Dymont. Titanium '80. Science and Technology Proceeding of Fourth International Conference on Titanium. Edited by H. Kimura, O. Izuni. (1980) p. 519-528
- [25] Metals and ceramics. By G. C. E. OLDS. OLIVER & BOYD Edinburgh (1968)

- [26] Oxidation of metals. Karl Hauffe. Plenum Press, New York USA (1965)
- [27] Titanium. A technical guide. Written or compiled by Consulting Editor Matthew J. Donachie, Jr. ASM INTERNATIONAL (1987)
- [28] C. Coddet, K. Ramoul, A. M. Chaze, G. Béranger, B. Champin, L. Graff, M. Armand. Titanium '80. Science and Technology Proceeding of Fourth International Conference on Titanium. Edited by H. Kimura, O. Izuni. **4** (1980) p. 2755-2764
- [29] I. Gurrappa. Journal of Alloys and Compounds, Article in press (2004)
- [30] A. E. Jenkins y H. W. Worner. Journal of the institute of Metals, **80** (1951-1952) 1337 p. 157-166
- [31] Tor Hurlen. Cand. Real. Journal of the institute of metals **89** (1960-61) p. 128-136
- [32] D. David, P. Cremery, E. A. Garcia y G. Beranger. Titanium '80 Sience and Technology. Proceeding of Fourth Internacional Conference on Titanium, Edited by: H. Kimura and O. Izumi. **4** (1980) p. 2811-2817
- [33] J. Stringer. Acta Metallurgica, **8** (November 1960) p 758-766
- [34] Nouveau traité de Chimie Minérale. Sous La direction de Paul Pascal. Tome **IX**. p 5
- [35] D. David, E. A. Garcia, G. Béranger. Titanium '80. Science and Technology Proceeding of Fourth International Conference on Titanium. Edited by H. Kimura, O. Izuni. (1980) p. 537-5547
- [36] Y. A. Bertin, J. L. Gacougnolle, J. Parisot, J. De Fouquet, D. Deshers. Titanium '80. Science and Technology Proceeding of Fourth International Conference on Titanium, Edited by H. Kimura, O. Izuni. (1980) p. 529-536
- [37] D. L. Douglass y J. Van Landuyt. Acta Metallurgica, **14** (April 1966) p. 491-503
- [38] I. Halley-Demoulin, C. Valot, D. Ciodmak, M. Lallemand, J. J. Heizmann y C. Laruelle. Materials Science Forum, **157-162** (1994) p. 521-528
- [39] C. Rousselet, L. Lattaud, D. Ciosmak, G. Bertrand, C. Laruelle, J. J. Herizmann. Materials Science and Engineering, **87** (1987) p. 145-150
- [40] Toshio Fukuzuka, Kazutoshi Shimogori, Hiroshi Satoh y Fumio Kamikubo. Titanium '80 Science and technology. Proceeding of Fourth Internacional Conference on Titanium, Edited by H. Kimura, O. Izumi **4** (1980) p. 2783-2792
- [41] A. K. Sharma. Thin Solid Films, **208** (1992) p. 48-54
- [42] H. M. Flower, P. R. Swann. Acta Metallurgica, **22** (1939) p. 1339-1347
- [43], J. Alcisto, A. Enriquez, H. Garcia, S. Hinkson, M. Hahn, J. Foyos, J. Ogren, E. W. Lee, O. S. Es-Said. Engineering Failure Analysis, **11** (2004) p. 811-816

Materiales y Métodos

Para la realización de este trabajo se utilizaron muestras planas en las medidas detalladas debajo; posteriormente se emplearon los mismos emergentes (o muñón) que son utilizados en pacientes.

El objetivo de ello fue el de realizar una gran cantidad de tratamientos térmicos para monitorear el óxido obtenido y de esta forma, una vez obtenido el óxido deseado, buscar su reproducción en la pieza. Asimismo las muestras planas presentaron gran versatilidad a la hora de realizarles numerosos ensayos, análisis y estudios que no eran posibles sobre muestras que presentaran cierta curvatura.

Como se verá más adelante la capa hallada fue caracterizada por diferentes técnicas, siendo muchas de ellas más apropiadas en ciertos casos no pudiéndose aplicar en otros.

3. 1 Material y preparación de muestras.

El material utilizado para la realización de los tratamientos térmicos fue titanio comercial (c p) grado 2. Según norma ASTM F67, la composición química de dicho titanio es la siguiente: N: 0.03, C: 0.10, O: 0.25, Fe: 0.30, H: 0.0125 y Ti: Bal; presentando una estructura hcp correspondiente a la fase α . A partir de una placa, se obtuvieron muestras planas de aproximadamente 15mm de lado y un espesor de 0.85mm. También se realizaron tratamientos con muestras cilíndricas para, finalmente realizar los ensayos con las piezas sobre las que se deseaba obtener el recubrimiento de óxido, (dichas piezas fueron provistas por fabricantes, constando de muñones o pilares y otras de superficie más irregular).

Las muestras fueron desbastadas con papel abrasivo grano 400 y 600; posteriormente se les realizó una limpieza en una solución 35% de HNO_3 (ácido nítrico), 5% HF (ácido fluorhídrico) y 60% de H_2O (agua), siendo estos porcentajes en volumen, durante 10 segundos para luego ser enjuagadas en agua destilada. Finalmente se les realizó una última limpieza en agua destilada bajo ultrasonido durante 4-5 minutos y secadas con aire frío.

Antes y después de cada tratamiento térmico las muestras fueron medidas con calibre y micrómetro y pesadas en una balanza eléctrica Mettler con una precisión de 10^{-5} g.

3. 2 Tratamientos térmicos.

Los tratamientos térmicos fueron realizados en diferentes hornos dependiendo de la versatilidad que cada uno mostró para los diferentes tratamientos.

En cada proceso, antes de comenzar las series de tratamientos, se midió la variación de temperatura dentro del horno para la ubicación del plateau. El plateau indica en qué sector físico del horno se tiene la misma temperatura y ésta permanece constante (mínima variación de temperatura); con ello se busca colocar las muestras en dicha zona y asegurarnos que durante el tiempo en que transcurre el proceso toda la muestra se encuentra a la misma temperatura.

El plateau se obtuvo realizando mediciones de temperatura a lo largo del horno (debiéndose también medir en diferentes puntos del diámetro de la cámara); dichas mediciones son tomadas por medio de una termocupla la cual permanece en un mismo lugar hasta que la temperatura se estabiliza siendo ésta medida con un adquisidor de datos.

En todos los tratamientos térmicos la temperatura fue medida con una termocupla Tipo K (Ni-Cr).

3. 2. 1 Tratamientos en aire a presión atmosférica.

Los tratamientos térmicos en aire y a presión atmosférica fueron realizados en un horno Adamel LHOMARGY Systeme CHEVENARD-JOUMIER ejecutándose dos series de tratamientos.

El primero de ellos se realizó en el rango de temperatura entre 300°C y 1000°C con el objeto de conocer a qué temperatura se obtenía el color de óxido esperado. Los colores, tal como se ha dicho, se corresponden con el espesor de óxido ya que es la interferencia con la luz la que produce dicho efecto.

Las muestras fueron colocadas, en un soporte de cuarzo, en el horno que se encontraba estable a la temperatura deseada,. Una vez completado el tiempo de ensayo, que varió entre los 5 y 20 minutos, fueron retiradas del mismo.

Con estos experimentos se obtuvieron óxidos de diferentes colores, variando entre el amarillo, el violáceo y el azul, lográndose sólo a temperaturas elevadas (aprox. 600°C) un óxido celeste muy claro para llegar al blanco a temperaturas del orden de 940°C, superiores a la de transformación α/β .

En la actualidad, los colores son usados en implantes de todo tipo para diferenciar fácilmente unos implantes de otros, tamaños, tipo y número de roscas, formas, etc; no obstante, estos colores son obtenidos electroquímicamente ya que por medio de temperatura va acompañado de un aumento en el tamaño de grano, pudiendo alterar las propiedades mecánicas de las piezas en cuestión.

Una vez encontrado el rango de temperaturas óptimo en el que se forma completamente el óxido de color blanco, se realizó la segunda serie de tratamientos variando esta vez el tiempo entre 30 minutos a 15 horas manteniendo la temperatura del horno constante a 940°C. Con esta segunda serie de ensayos se buscó observar el crecimiento de la capa de óxido.

El enfriamiento de las muestras se realizó manualmente en el horno y en varios pasos debido a que el horno no presentaba la opción de crear una rampa de enfriamiento controlada, realizándose de la siguiente manera: una vez cumplido el tiempo de permanencia de la muestra en la cámara, el horno fue apagado; pasada una hora (en la cual el mismo por su propia inercia llegaba a una temperatura entre 600°C y 650°C) fue abierto y a partir de allí la muestra fue desplazada hacia la entrada en forma manual, sacándose definitivamente a una temperatura de aproximadamente 250°C. La intención de este procedimiento es que la capa de óxido no se desprenda del material base debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica que presentan el titanio y el rutilo.

Finalizado cada uno de los tratamientos las muestras fueron pesadas, medidas y clasificadas con un número que se correspondía con el tiempo del tratamiento térmico.

3. 2. 2 Tratamientos en aire a diferentes presiones

Los ensayos realizados a bajas presiones de aire como los realizados en atmósferas de oxígeno tuvieron como finalidad tratar de obtener recubrimientos más adherentes o con alguna característica no encontrada en los realizados en aire.

Estos tratamientos se realizaron en un horno ADAMEL L HOMARGY Systeme CHEVENARD-JOUMIER de menores dimensiones que el anterior; la muestra fue colocada en un equipo TV 70 LP que consta de una bomba mecánica y una turbo molecular.

Los ensayos se realizaron en el rango entre 10^{-1} y 760 torr. En este caso las muestras, previa preparación superficial, fueron colocadas en el tubo de cuarzo de forma tal que quedaran cercanas a la termocupla con la que cuenta el equipo para medir la temperatura del tratamiento. Se realizó vacío por medio de una bomba mecánica y una vez llegada la presión a 1.10^{-3} torr se permitió el ingreso de aire en forma controlada por medio de una válvula de aguja con accionamiento manual. Una vez que la presión se estabilizó en el valor deseado se acercó el horno (el que puede deslizarse por un sistema de rieles) de forma tal que la muestra (dentro del tubo) quede ubicada en el plateau del horno. A partir de este paso se controló la presión y la temperatura durante el tiempo que persistió el tratamiento.

Los tratamientos se realizaron a $9.6.10^{-1}$ torr, 1.10^1 torr, 6.10^1 torr, $1,5.10^2$ torr, 4.10^2 torr, $7,6.10^2$ torr.

3. 2. 3 Tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno.

Estos tratamientos se realizaron en un horno ADAMEL-Lhomargy Systeme CHEVENARD-JOUMIER, controlado por un MINICOR Controller tipo P+I+D (obteniendo una desviación de $T < 5^{\circ}\text{C}$) con

posibilidades de realizarle vacío por medio de una bomba mecánica (hasta 1.10^{-3} torr). La termocupla utilizada fue Tipo K (Ni-Cr) envainada para su protección.

La entrada de oxígeno (99.99%) en el horno fue realizada manualmente y medida por el manómetro que poseía el mismo. Se realizaron tratamientos a baja presión de oxígeno y con atmósfera estática. En este caso se observó que la capa de óxido no llegaba a cubrir la totalidad de la superficie como tampoco en otras pruebas con atmósfera dinámica a presión levemente superior a la atmosférica (regulada por el burbujeo de oxígeno).

Las muestras preparadas superficialmente como se detalló en el punto 3. 1, fueron colocadas en el horno una vez estabilizada la temperatura del mismo; acto seguido se realizó vacío dentro de la cámara por medio de la bomba mecánica (esto fue logrado en un tiempo inferior a cuatro minutos aproximadamente) y una vez llegada a la presión de 1.10^{-3} torr se permitió la entrada de oxígeno.

Después del tratamiento térmico las muestras se mantuvieron en la atmósfera de oxígeno hasta que el horno llegó a los 600°C, momento en el que fue abierto y la muestra se extrajo, para ser enfriada, de igual forma que lo descrito para las muestras en aire.

3. 3 Preparación metalográfica de las muestras.

Para ser observadas al Microscopio Óptico (OM) y por medio del Scanning Electron Microscopy (SEM), las muestras fueron cortadas transversalmente e incluidas a fin de que pudieran ser manipuladas y permanecieran fijas durante el desbastado y pulido.

Las muestras incluidas fueron desbastadas con papel abrasivo al agua de granulometría 320, 400, 600 y 1200. Las mismas fueron giradas 90° cada vez que se cambiaba la granulometría del papel; esto permite determinar en qué momento desaparecen las marcas dejadas por el papel anterior. Posteriormente fueron pulidas con paño con una suspensión de diamante de 6µm y 3µm en etilenglicol. Aquí se presentó el inconveniente de que el paño de diamante redondea los bordes y no es parejo en aquellos casos donde se tienen fases de diferente dureza.

La estructura metalográfica solo puede ser observada después de un ataque químico o electrolítico con un reactivo adecuado. Mediante el ataque es posible poner de manifiesto forma, tamaño y claroscuro o la coloración de cada uno de los constituyentes metalográficos [1].

Por lo anterior es que las muestras fueron atacadas con una solución 45% en volumen de HNO₃ (ácido nítrico), 5% HF (ácido fluorhídrico) y 50% de H₂O (agua). Los primeros 5 segundos se aplicó dicha solución con un hisopo para luego ser sumergidas durante 10 segundos más mientras se agitaba; finalmente fueron enjuagadas con abundante agua.

Con este ataque no revelamos en gran medida la capa de óxido por la cual se trabajaron otras muestras con paño con ceniza de dicromato de amonio; en este caso el pulido y el ataque ocurren simultáneamente.

Las muestras observadas al microscopio óptico presentaron una capa de óxido que cubría toda la superficie; en los bordes la capa fue más delgada coincidiendo con las publicaciones consultadas [2]. Se presentaron diferentes formas de granos en la totalidad del área metálica observada; en la zona adyacente a la capa de óxido los granos son equiaxiales formando una franja o ribete, seguidos de una zona donde los granos tienen forma más irregular mostrando un alargamiento en dirección normal a la superficie. La observación fue favorecida al utilizar luz polarizada debido a que la estructura era hcp.

3. 4 Caracterización de la superficie y material base.

Para evaluar características de la capa de óxido formada y la del material base se comenzó el análisis con un examen metalográfico por medio de MO seguido por observación con SEM. Para caracterizar la imagen se realizaron Rayos X (RX), Microsonda electrónica (WDS) y X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) y finalmente se realizaron ensayos de desgaste, adherencia y medición de densidad.

3. 4. 1 Examen metalográfico

El examen metalográfico tiene por objetivo establecer el estado de un metal o aleación; dicho estado depende de la integridad del metal y de su estructura. La primera está determinada por la continuidad o discontinuidad de la masa metálica, como ser fisuras, sopladuras, inclusiones no metálicas, etc; mientras que la estructura dependerá de los tratamientos térmicos, o procesos que haya sufrido el material. El examen metalográfico nos proveerá un diagnóstico y un pronóstico del material, pudiendo evaluar mediante el primero el estado actual del metal mientras que por medio del segundo podemos predecir el estado a alcanzarse en el futuro.

3. 4. 1. 1 Observaciones por medio de microscopio óptico.

El microscopio metalográfico es un microscopio común con un arreglo tal que permite observar la luz reflejada por la superficie opaca del metal [1].

3. 4. 1. 2 Medición de tamaño de grano y capa de óxido.

El tamaño de grano y espesor de capa de óxido se midieron mediante un ocular graduado. Para medir tamaño de grano se contaron el número de granos que se encontraban contenidos en una línea recta y de longitud conocida; se calculó un promedio de dichos tamaños de grano. De igual forma se realizaron mediciones en varias zonas de la muestra y en diferentes direcciones. Los granos presentaron diferentes longitudes dependiendo de la dirección en la cual se las medía.

De forma similar se midió la capa de óxido, con el ocular graduado se tomaron mediciones del espesor de la capa en diferentes regiones y posteriormente se obtuvo un promedio.

3. 4. 2 SEM

El principio de funcionamiento de estos equipos se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía (alrededor de 1-50 keV) con la materia; permite obtener una gran cantidad de información de las muestras sobre las cuales impacta dicho haz. Esta interacción puede provocar difusión elástica o inelástica entre los electrones del haz y la materia pudiéndose indagar sobre la topografía del material, composición y estructura cristalográfica entre otras características.

Las diferentes señales emitidas son recogidas por detectores; dependiendo de los detectores con los que cuentan los equipos y el análisis que pueda efectuarse, es la clase de información que se obtendrá del material o muestra.

La interacción del haz de electrones con la materia puede dividirse en difusión elástica e inelástica; la primera de ellas contempla los procesos en los cuales la trayectoria de los electrones es alterada pero sin modificación de su energía cinética (ejemplo de ello son los electrones retrodifundidos que permiten obtener información sobre la composición y la topografía de la muestra debido a que el coeficiente de retrodifusión depende del número atómico Z y del ángulo de la superficie); en la segunda existe una transferencia neta de energía del haz electrónico a los átomos de la muestra (los electrones secundarios son los que permiten alcanzar la máxima resolución en las imágenes topográficas de una muestra).

La profundidad de foco es mayor al microscopio óptico, pudiéndose obtener imágenes "en foco" de todos los puntos de la superficie irregular; por otro lado su rango de aumento va de 12 a 50.000x presentando gran facilidad de pasaje de uno a otro. La resolución es de 100Å a 1.000Å para electrones secundarios y de 1.000Å para electrones retrodifundidos [3].

La preparación de las muestras es sencilla, sólo se necesita que las mismas se encuentren secas y sean conductoras de la electricidad. Para ello fueron preparadas metalográficamente y posteriormente se les realizó un recubrimiento conductor, con oro y caminos de plata para obtener un mejor contacto con la platina.

Las muestras fueron colocadas en la cámara del microscopio y se observó la microestructura prestando mayor detenimiento a aquellos detalles que no habían podido ser observados con el microscopio óptico.

3. 4. 3 XPS

El objetivo de realizar XPS a las muestras fue el de obtener información sobre el óxido formado sobre la superficie. Esta técnica sólo se aplicó a las muestras cuya capa de óxido fue de pequeño espesor ya que como se explicará más adelante es una técnica de análisis superficial.

El interés por el estudio de las superficies surge del hecho que muchas veces suelen tener propiedades diferentes al resto del material base. Caracterizar una superficie significa conocer qué especies atómicas la componen, cómo están distribuidas, qué compuestos forman y cuál es su evolución en el tiempo.

La técnica de XPS identifica los elementos que constituyen las primeras capas atómicas y determina qué compuestos químicos la forman basándose en la determinación de las energías de los electrones emitidos por una sustancia al ser irradiados con rayos X.

La muestra a analizar es expuesta a un flujo de fotones quasi-monoenergéticos de rayos X, de energías conocidas $h\nu$. Estos fotones son absorbidos por la muestra, perdiendo su energía en el proceso de fotoemisión: parte es gastada en arrancar los electrones de las distintas órbitas atómicas, superando la energía de ligadura que los une al núcleo, E_b y el resto es cedida a los mismos como energía cinética E_c .

El balance de energía es $h\nu = E_b + E_c$ para el caso de átomos libres. Dado que $h\nu$ es conocido y E_c se puede medir, puede determinarse, con un cálculo sencillo, los valores de E_b . Cada elemento químico posee una estructura electrónica propia por lo que la determinación de la energía de ligadura de uno o más orbitales de cada elemento permite la inmediata identificación del mismo.

Conociendo las energías de los fotones incidentes y midiendo las energías cinéticas de los electrones característicos (picos) es posible la identificación de los elementos que le dan origen.

Esta técnica es de análisis superficial ya que los electrones que dan origen a los picos provienen de las primeras capas atómicas de la muestra. Por lo mismo es muy sensible a los átomos que se hallan en la superficie detectando así los gases adsorbidos sobre la misma; esto puede provocar picos muy intensos confiriendo información errónea.

Un área de análisis grande (llamada comúnmente wide) permite integrar la señal de un elemento repartido en pequeñas concentraciones y obtener picos importantes aunque la cantidad de dicho elemento sea pequeña. Una vez que se ha realizado el análisis anteriormente nombrado, se realiza un narrow, el cual consta del análisis más detallado de elementos que fueron encontrados en el primer análisis como también de aquellos que uno espera encontrar; a partir de éste se puede conocer en qué estado de composición se encuentran los mismos.

Como método analítico puede ser aplicado a todos los elementos de la tabla periódica excepto el H. Se obtienen excelentes picos de elementos livianos como el oxígeno, carbono, nitrógeno, etc. [4].

Las muestras fueron colocadas en la cámara del equipo marca Vacum Generator Scientific, modelo ESCA3 Mark II y fueron irradiadas con un haz de electrones, por medio de un espectrómetro de alta resolución. Se obtuvieron espectros de fotoelectrones producidos por rayos X donde se podían apreciar picos muy finos por encima del fondo. Inicialmente se realizó un análisis *wide* y una vez que se hallaron los elementos que componían la superficie se realizó un *narrow* para confirmar los elementos encontrados anteriormente y en qué estado se encontraban. Posteriormente se realizó un *sputtering* para sacar algunas capas del orden de los Å de la superficie y volver a realizar otro *narrow*. En algunos casos se pueden realizar sucesivos *sputtering* de forma tal de poder evaluar espesor de láminas delgadas o recubrimientos muy finos, ya que se realizan análisis *narrow* después de cada *sputtering* para poder conocer a partir de que distancia desde la superficie cambió la composición de elementos como así también su estado químico. En nuestro caso esto no fue posible debido al espesor de la capa de óxido blanco pero sí fue aplicado para los óxidos de colores azul y amarillo los cuales son más delgados. El *sputtering* suele provocar el arrancamiento de los elementos más livianos del compuesto de la superficie (siendo el oxígeno en este caso) con lo cual, en muchos casos, se incorpora un error a la medición.

La preparación de las muestras para aplicar esta técnica es muy sencilla, sólo deben estar limpias y ser de un tamaño óptimo para ser manipuladas dentro de la cámara. Se colocaron una muestra de color azul y una amarilla para observar el tipo de óxido superficial. Inicialmente se les realizó un análisis *wide*, y posteriormente uno *narrow*. También se realizaron algunos *sputtering* para verificar la presencia de otros óxidos u óxidos no estequiométricos en el espesor de la capa de óxido.

En el caso de la muestra de color amarillo se buscó en el primer *wide* la presencia de nitrógeno; no hallándose se descartó la posibilidad de que la capa tenga nitruros (ya que el color típico de los mismos es el amarillo)

3. 4. 4 Análisis microestructural. Caracterización de recubrimientos y superficies por difracción de Rayos X.

Las técnicas de difracción de rayos X nos permiten determinar de forma no destructiva, fases presentes, tensiones residuales, orientaciones cristalinas como así también microdeformación. Nuestro objetivo principal fue el de verificar que la capa superficial blanca fuese rutilo.

Los átomos que se encuentran en la red cristalina se presentan ordenados en forma periódica y con idéntico entorno de vecinos. Esto provoca que su imagen de difracción de XRD forme una red geométrica de puntos.

La emisión coherente de la radiación incidente por el átomo es llamada difusión. Esto significa que el átomo emite con la misma longitud de onda de la radiación incidente y con una relación de fase

definida entre la radiación incidente y la emitida. El elemento difusor es el electrón. Siguiendo la teoría clásica del electromagnetismo, toda carga oscilante emite radiación de la misma frecuencia, por lo tanto al recibir la radiación, el electrón oscila en la frecuencia correspondiente y emite radiación coherente. Esto hace que los rayos X difundidos por cada punto de la red cristalina tengan una diferencia de fase definida entre sí, la cual puede ser destructiva o constructiva según las direcciones. Las direcciones constructivas corresponden a los haces difractados y están definidas por la ley de Bragg [5].

El arreglo ordenado de átomos en una estructura cristalina permite definir planos caracterizados por una distancia interplanar d fija. La ley de Bragg dice que se producirá difracción (correspondiente a la difusión por un plano de la red) si se cumple la relación $\lambda = 2.d.\sin \theta$, donde λ es la longitud de onda de la radiación X utilizada y θ es el ángulo de difracción definido por la dirección del haz incidente y el plano difractante.

Los haces difractados están caracterizados por su posición angular respecto del haz incidente, su intensidad y por su forma. Generalmente esta información se presenta en un gráfico llamado diagrama de difracción el cual representa la intensidad de los picos y su ubicación en 2θ . La intensidad de los picos difractados depende de cada estructura cristalina, del plano difractante y de la distribución en volumen de los granos en condiciones de difractar.

Mediante un difractómetro se registran las intensidades difractadas por una muestra plana. El tubo de rayos X permanece fijo y la muestra y el detector giran a una velocidad ω y $2.\omega$ respectivamente, de forma tal que los planos paralelos a la superficie de la muestra son los que están en condiciones de difractar.

Identificación de fases: Por medio de difracción de rayos X se pueden identificar elementos y fases, esto es posible debido a que cada elemento posee una estructura cristalina única (pudiéndose conocer su distancia interplanar, etc.) como así también dichas distancias en el caso que se encuentre combinado; a su vez podemos conocer en qué proporción se encuentra dicha fase debido a que las intensidades de las líneas de difracción de cada fase dependen de la fracción en volumen que dicha fase presenta en la muestra [5, 6].

3. 4. 4. 1 Tensiones residuales. Microtensiones

Las tensiones residuales son tensiones que suelen permanecer "retenidas" en los materiales que han sido expuestos a tratamientos térmicos; asimismo las tensiones residuales de compresión son, generalmente, beneficiosas ya que mejoran la resistencia a la fatiga entre otras.

La difracción de Rayos X es un método no destructivo que permite, a partir del análisis del difractograma, conocer el estado tensional de la superficie estudiada. Por medio del cálculo de los

parámetros de red y su comparación con los parámetros de red teóricos o del material sin tratar se puede conocer la deformación que la misma presenta y a partir de ella el estado de tensiones.

Por medio de la Ley de Bragg se puede calcular el espaciado cristalino en la dirección ψ , d_ψ , de la muestra en estudio y con ello el valor del esfuerzo elástico en la dirección ψ , $\varepsilon_\psi = (d_\psi - d_0)/d_0$ donde d_0 es el espaciado cristalino de la muestra sin tratar. Con ε_ψ , el módulo de Young del material y la relación de Poisson, se puede conocer el estado de tensiones de la superficie estudiada [7].

3. 4. 4. 2 Microanálisis cuantitativo

El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra alcanzada por un haz de electrones de alta energía de una microsonda electrónica permite la identificación de los elementos que la componen. De esta forma se midió la composición de la capa de óxido y del material base de las muestras tratadas térmicamente.

Por medio de la determinación de las longitudes de onda de los fotones X característicos emitidos, se pueden identificar los elementos que se encuentran en un material; dicho análisis se realiza haciendo incidir la radiación sobre una familia de planos de un cristal de espaciado conocido d_{hkl} bajo un ángulo θ de forma de verificar la ley de Bragg. Así existe un fuerte haz difractado para la radiación de longitud de onda λ cuya intensidad se puede determinar mediante un detector adecuado, generalmente un contador proporcional. Esta técnica se aplica sobre un $1\mu\text{m}^3$ de material.

El relieve de la superficie se evidencia a través de los efectos de masa, de absorción y el de fluorescencia siendo las mediciones de oxígeno las más sensibles a los efectos topográficos.

El efecto de masa ocurre porque el volumen excitado en la muestra depende de la inclinación local de la superficie. La inclinación tiende a aumentar el número de electrones retrodifundidos, lo cual produce un decremento en la emisión de los rayos X. Este efecto siempre tiende a disminuir la intensidad medida en una superficie con relieve con respecto a la medida en una superficie plana patrón.

El efecto de absorción ocurre al variar, de acuerdo a la topografía local en el punto de impacto del haz, el camino de absorción que recorren los rayos X en la muestra. Dependiendo de las condiciones de posicionamiento del haz y del detector y del tamaño de los "accidentes de relieve", el efecto de la absorción puede conducir a aumentar o disminuir la emisión de rayos X relativa a un patrón plano.

El efecto de fluorescencia tiene relevancia en el análisis cuantitativo de pequeñas partículas, porque la emisión por fluorescencia originada en las partículas es sólo una pequeña parte del total con

respecto a un blanco considerado en volumen; ello conduce a la disminución de la emisión de rayos X característicos en comparación con un blanco en volumen.

Cuando el efecto de masa es el dominante (por ejemplo, para partículas de tamaños menores a $3\mu\text{m}$ y un haz de 20 keV) la emisión de rayos X de toda la energía es afectada similarmente y el procedimiento de normalización resulta confiable. Cuando las dimensiones y elementos a medir son tales que el efecto de masa predomina sobre las líneas de rayos X de alta energía y el de absorción sobre líneas de baja energía, el procedimiento de normalización puede conducir a errores considerables [8].

Las muestras deben prepararse sólo con pulido con papel de tamaño de grano lo más chico posible para evitar la formación de escalones debido a la diferente dureza que presenta el material (entre material base y capa de óxido). Este requisito es fundamental para la obtención de buenos resultados en la medición de composición con microsonda electrónica [8].

3. 4. 5 Microdureza

La prueba de microdureza es básicamente una prueba de laboratorio. Usar cargas muy ligeras permite probar partes muy pequeñas y secciones muy delgadas; además, puede utilizarse para determinar la dureza de constituyentes individuales de la microestructura. Como a menor tamaño de la indentación el terminado de la superficie debe ser mejor, se necesita una preparación superficial obtenida mediante la técnica de pulido metalográfico.

El indentador Vickers es el más sensible de los probadores de dureza utilizados en la producción industrial. Tiene una escala continua para todos los materiales y el número de dureza es virtualmente independiente de la carga.

La dureza de un material es un concepto relativo, ya que es posible afirmar que un material es más duro que otro pero no existe una medida o patrón único para definir la dureza cuantitativamente sino que es mediante una convención preestablecida. La dureza de un material puede definirse conceptualmente como su resistencia a una deformación plástica superficial localizada producida por otro material más duro (llamado indentador). En el caso de los recubrimientos la dureza es importante ya que está ligada a la energía de cohesión entre átomos, fuerzas intermoleculares, longitud de enlace y grado de enlaces covalentes (generalmente diferentes al del material base); como así también relacionado con su comportamiento tribológico [5, 9, 10].

3. 4. 5. 1 Técnicas de medición de la dureza.

La medición de la dureza de un recubrimiento se basa en producir una deformación plástica del material superficial utilizando un indentador de geometría bien definida al que se le aplica una carga F también conocida. Si la superficie de la impronta es S [mm²], la dureza quedará definida como $H = F/S$ [kgr/mm²].

Dureza Vickers: La determinación de la dureza Vickers se determina por medio de una impronta de diamante de forma piramidal de base cuadrada, con un ángulo $\alpha = 136^\circ$ medido entre dos caras opuestas por el vértice [8]. En esas condiciones, se puede calcular la superficie S de una impronta y seguidamente la dureza Vickers (H_v) resultando, $H_v = 1.8544 F/d^2$ [kgr/mm²], donde d es la diagonal de la impronta dejada por el indentador.

Para los casos donde la carga aplicada se encuentra en el rango de 1 a 100gr, se observa que la dureza aumenta al disminuir la carga. Este fenómeno llamado "efecto del tamaño de la indentación" se considera que puede deberse a la disminución de los efectos de borde de grano en la deformación plástica del material superficial y, en parte a una mayor importancia de la recuperación elástica al disminuir la carga aplicada [5].

La indentación producida en una medición de dureza tiene un efecto perturbador tanto en el propio recubrimiento como en material base o sustrato que se extiende a profundidades del orden de 10 veces la profundidad de la impronta. Para el caso de la indentación Vickers, la profundidad total afectada por la impronta es del orden de $1,4d$. Esto significa que a menos que el espesor del recubrimiento sea mayor a $1,4d$, la medida estará afectada por las propiedades del sustrato y no representará la verdadera dureza del recubrimiento. En estos casos se puede cambiar la carga F de modo de reducir el tamaño de la impronta y satisfacer la condición de "no perturbación" [5].

Las muestras fueron ensayadas con un microdurometro LEITZ (DURIMET). La superficie de las muestras se encontraban planas y pulidas de tal forma de evitar confusión en la medición (ya que la medición fue por medios ópticos). La probeta se mantuvo bien apoyada en el soporte para evitar su movimiento evitándose además las vibraciones de la máquina.

Una vez aplicada la carga (siempre perpendicular a la superficie), la misma debe mantenerse durante 20 segundos y no debe producir deformaciones en la cara opuesta. El centro de la impresión debe distar del borde de la probeta o de otra impresión, no menos de tres veces la longitud de la diagonal. Para el cálculo de la dureza debe tomarse como diagonal de la impresión el valor medio de las diagonales medidas con aparatos que permitan obtener la aproximación requerida dentro de los límites de error. Se deben descartar aquellas improntas que no cumplan la distancia mínima entre sí, como las que se encuentren deformadas debido a la presencia de algún borde de grano, inclusión, etc [9,10].

La microdureza fue medida en las muestras tratadas y sin tratar.

La medición fue realizada desde el centro de la muestra hacia la superficie, de forma tal de conseguir un perfil de dureza. Esto se debe a que la interfase es de difusión; por lo tanto el límite entre el recubrimiento y el sustrato presentan una zona en la que las propiedades varían gradualmente.

La carga utilizada para el material base fue de 100 gr. mientras que para la capa de óxido fue de 200gr.

En muchos casos los valores hallados para algunos puntos son un promedio de varias mediciones realizadas a la misma distancia de la capa de óxido.

3. 4. 5. 2 Evaluación del error en la medición de la microdureza

Según el manual del equipo con el que se determinó la microdureza [10], el error del instrumento de medición está asociado a la potencia de resolución de la parte óptica y al mínimo error de enfoque inevitable, que de ella depende. Este error de enfoque asciende a $\pm 0.2\mu\text{m}$ para una impronta de 10μ , esto significa un error de $\pm 2\%$ en las mismas. Dado que la diagonal interviene con el cuadrado en este cálculo, se duplica a $\pm 4\%$ dicho error respecto a la citada dureza. En las huellas mayores disminuye correspondientemente la influencia del error de lectura, de forma que los límites de error, susceptibles a alcanzarse con el DURIMET, son de un $\pm 2\text{-}3\%$ en las diagonales mayores de $25\mu\text{m}$.

El error debido a la medición defectuosa (o sea debido a la colocación de la línea de medición fuera de la impronta) es de $\pm 0.5\mu\text{m}$.

3. 4. 6 Adherencia

La adherencia de un recubrimiento es una propiedad especialmente importante desde el punto de vista funcional, y se refiere a la habilidad de capas o recubrimientos para permanecer unidos al sustrato en condiciones de servicio. La adherencia está asociada, básicamente, a la interfase entre el sustrato y el recubrimiento, dependiendo fuertemente del tipo de unión que existe entre los mismos (fuerzas de unión a nivel atómico o de anclaje mecánico).

Las propiedades de la interfase son las que determinarán la adherencia entre los materiales, pudiendo encontrar: interfase abrupta, compuesta, de difusión y de anclaje mecánico.

En el caso de la interfase obtenida por difusión presentará una transición gradual de las propiedades entre el soluto y el solvente. La interfase de difusión tiene una alta adherencia aunque depende fuertemente del espesor.

Los principales factores a tener en cuenta en relación con las propiedades estructurales son la morfología del recubrimiento y las tensiones residuales.

La estructura del recubrimiento es significativa desde el punto de vista de la cohesión, cuanto mas ordenada es la estructura mejor será el comportamiento mecánico.

3. 4. 6. 1 Técnicas de caracterización de la adherencia

Hasta el momento no existen técnicas universalmente aceptadas para la determinación cuantitativa de las propiedades de unión del recubrimiento-sustrato en condiciones de funcionamiento reales; algunas de estas técnicas son: tracción, de momento, ultracentrífuga, ultrasonido, ondas de choque, fuerza electromagnética, fuerza tangencial, cinta adhesiva, indentación y rayado.

Para el caso de recubrimientos duros y muy adherentes las técnicas más usadas son las de indentación y rayado (inclusive en la actualidad se utiliza la nanotecnología para la realización del test de rayado [11]); las mismas son de fácil aplicación e inmediata interpretación

3. 4. 6. 2 Técnica de rayado para medición de comportamiento adhesivo-cohesivo.

Descripción de la técnica: Un equipo estándar de rayado cuenta con una punta Rockwel C de diamante como indentador. El sustrato con su recubrimiento se fija sobre una plataforma que desliza bajo el indentador, con velocidad fija durante el rayado (dx/dt). La fuerza aplicada por el indentador sobre la superficie del recubrimiento está controlada por un mecanismo de palanca y aumenta linealmente con el tiempo (dL/dt). Ambos movimientos están controlados por motores eléctricos y la fuerza aplicada por el indentador sobre el sustrato se mide utilizando una celda de carga con lectura digital. La detección de la carga crítica de adherencia puede ser medida por un detector de emisión acústica (cuya señal presenta oscilaciones de alta frecuencia cuando se produce la ruptura de la capa) o mediante la observación en microscopio óptico de la raya producida por el indentador. La carga crítica L_c puede determinarse en base a la medida de la longitud del trazo producido hasta la falla observada en el recubrimiento, conociendo la velocidad de incremento de la carga aplicada.

La técnica de rayado permite vincular la carga crítica de adherencia con la tensión de corte o con el trabajo necesario para separar la película del sustrato aunque en la práctica los modos de falla son más complejos que la simple falla adhesiva a nivel de la interfase [5].

La medición fue realizada con un equipo REVETEST – Automatic Scratch Tester. El instrumento permite seleccionar la carga aplicada en el rango de 100 a 1200 N (para el caso de medir con emisión acústica), como así también incrementarse la misma regularmente. Se selecciona la máxima y mínima carga para el ensayo y en el caso de realizar más de un test por muestra la

distancia entre ambos no puede ser mayor a 2mm aunque también depende de la deformación del sustrato y la extensión de la rotura que se produzca en el sustrato.

La carga se incrementa regularmente a medida que se desplaza la muestra 10N/mm, se aplica la carga a una velocidad de 10N/mm. De esta forma $dx/dt = 10\text{mm/min}$, y $dL/dt = 100\text{N/min}$. La impronta es Rockwell C de radio = 0.2mm (200 μm), el número de impronta de diamante es 244 o 271.

3. 4. 7 Rugosidad

El análisis de la rugosidad de las superficies está íntimamente relacionada con la topografía que la misma presente. De esta forma completaremos la observación de las superficies tratadas en el punto 3. 4. 2 de este capítulo con la realización de perfilometría sobre las mismas.

Los parámetros estadísticos más usuales son: R_a mide la desviación aritmética media del perfil; R_t diferencia entre altura máxima de pico y valle más profundo; R_z promedio aritmético de R_t ; Δ_a , Δ_q pendiente de las asperezas.

Los valores mas usados son R_a , R_z y en algunos casos Δ_a y Δ_q . Los parámetros antes nombrados poseen una relevante importancia para el análisis de desgaste.

En nuestro caso particular la intención de medir este parámetro fue para observar de qué forma la capa oxidada cubre la superficie del sustrato.

El método por el cual se estudió la propiedad antedicha fue por contacto para lo cual la muestra debe ser plana [12].

3. 4. 8 Densidad

Determinación de la densidad por el método hidrostático: Este método se basa en la diferencia entre el peso de un objeto al aire y el peso del mismo sumergido en un líquido. Esta diferencia de pesos es debida al empuje hacia arriba que recibe todo el cuerpo sumergido en un fluido. El empuje es igual al peso del líquido de inmersión contenido en un volumen igual al del objeto o sea el peso del líquido desplazado.

Todas las pesadas se realizan al aire incluso las del líquido de inmersión ya que la densidad del aire es despreciable.

Las mediciones se realizaron con un Baño Termostático HAAKE FK2 con termómetro de corte y fueron pesadas en balanzas Mecánicas Mettler H54AR y H35AR.

Para calcular la densidad de la pastilla deben hacerse las siguientes consideraciones:

La densidad de las muestras (D_0) es igual a su peso (P_a) dividido su volumen (V): $D_0 = P_a/V$

El volumen que es el líquido desplazado, es igual al empuje (E) dividido la densidad del líquido (D_l): $V = E/D_l$. El empuje es igual a la diferencia entre los pesos de las muestras al aire (P_a) y las muestras sumergidas (P_s): $E = P_a - P_s$, luego llegamos a $D_0 = P_a \cdot D_l / (P_a - P_s)$. En realidad el peso al aire se mide antes de sumergir las muestras y para el peso de inmersión se toman varios pesos y se toma un promedio. Se tomaron pesos a diferentes tiempos de inmersión hasta que dicho peso se estabilizó.

La densidad del líquido también fue calculada antes de comenzar el ensayo, como así también se encuentran calibradas las balanzas y los equipos de medición.

Los resultados hallados con estos ensayos se traducen en volumen de poros abiertos presentes en la muestra, esto es, aquellos poros que se encuentran comunicados entre si; los poros se van llenando con líquido y de esta forma es como apreciamos una variación en el peso de las muestras [13].

3. 4. 9 Desgaste con cepillo.

El cepillado es un método ampliamente utilizado para llevar a cabo la higiene bucal; es así como numerosos estudios son realizados en la actualidad con el objeto de determinar las propiedades y ventajas de un buen cepillado encontrándose entre éstas la remoción de placa y partículas de la superficie dental con el ánimo de evitar gingivitis, caries, etc. La eficiencia de un buen cepillado depende de varios factores entre los que podemos encontrar: diseño del cepillo, técnica y tiempo de cepillado, desgaste del cepillo y fuerza aplicada [14].

La finalidad del ensayo que simula el cepillado dental tiene por objetivo simular las condiciones clínicas. Si bien este ensayo ha sido utilizado por varios autores [14-16] todos ellos destacan la existencia de una gran cantidad de factores que tienen una marcada influencia en los mismos; entre ellos podemos citar el cepillo utilizado (el cual puede ser cambiado o no en el tiempo aconsejado por el odontólogo), los efectos y distribución de la saliva (la cual depende fundamentalmente de cada paciente), la dirección y fuerza aplicada sobre todos y cada uno de los dientes dependiendo de la posición ocupada en la boca, la pasta dental o abrasivo utilizado y la presencia de líquidos de limpieza, entre otros [14-16].

La máquina utilizada se encuentra en el Laboratorio de la Cátedra de Materiales Dentales de la Facultad de Odontología de la Universidad de Buenos Aires (UBA). Para dicho ensayo se utilizaron muestras de iguales dimensiones que para el resto de los ensayos realizados; el tratamiento térmico ensayado fue el de 1 hora a 930°C. Las muestras fueron pesadas antes de realizar el ensayo y posteriormente colocadas en la máquina. La frecuencia utilizada fue de 40 ciclos por minutos, en un medio lubricado con agua destilada, la carga fue de 250 g ($\sim 2.5N$) y el cepillo fue tipo niño.

3.5 Referencias

- [1] Dr. Eduardo J. Dubox Prácticas de Metalografía. Ediciones Marymar. Ed. 1974
- [2] Tor Hurlen, Journal of the Institute of Metals. **89** (1960-61) p. 128-136
- [3] Microanálisis dispersivo en energía. Dr Miguel Ipohorski, Dra Patricia Bozzano y Dr. Raul Versaci. IT/A – 65/98. Copyright 2000
- [4] Técnicas de Análisis de superficies. Dra. Cristina Oviedo. IT/A – 66/98. Copyright 1998
- [5] Caracterización de recubrimientos y superficies por difracción de rayos X. Norma Míngolo y María Ortiz, p. 250, Caracterización de adherencia, dureza y espesor de recubrimientos duros. Dr. Adolfo Rodrigo Tercer curso Latinoamericano. Procesamiento de materiales por plasma. Bs. As. (31 de julio-25 de agosto 2000) p. 207
- [6] Cristalografía y difracción. J. Daniel Hermida. IT/A 58/96
- [7] Residual Stresses: Nondestructive Evaluation. L. Mordfin. Concise Encyclopedia of Materials characterization. Robert W. Cahn FRS, Eric Lifshin. Pergamom Press, p. 417-422
- [8] Estudio de la formación de fases a alta temperatura en los sistemas Zr-Al₂O₃ y Zr(Nb)-Al₂O₃ Tesis Mag. Claudio Ariel Danón, p. 29
- [9] Ensayos de los materiales. Aarón Helfgot Editorial Kapelusz, (1979) p. 420-427
- [10] Manual de Instrucciones y normas para trabajar con el pequeño escleroscopio DURIMET. ERNST LEITZ GMBH WETZLAR
- [11] J Xia, C. X. Li, H. Dong, T. Bell. Surface and Coatings Technology (2005) Article in press
- [12] Tribología y Recubrimientos. Elena Forlerer. 7º Curso Latinoamericano, Procesamiento de Materiales por Plasma, Buenos Aires 2-27 agosto de 2004. CNEA-JICA p. 277-295
- [13] Lidia Pérez; Comunicación privada.
- [14] Amar Dzabic. Institute of Odontology, Karolinska Institutet, Huddinge, Sweden.
- [15] N. Tanoue, H. Matsumura, M. Atsuta. Journal of Dentistry **28** (2000) 355-359.
- [16] R. Richomond, T. V. Macfarlane, J. F. McCord. Dental materials **20** (2000) p. 124-132.

Resultados y Discusión

4. 1 Micrografías del material recibido

Se realizó una micrografía del material en estado de recibido, esto nos permitió observar su microestructura determinando que la misma consta de granos epitaxiales de Ti- α de un tamaño aproximado de 14-20 y 20 μm en el muñón de implante y la herramienta respectivamente.

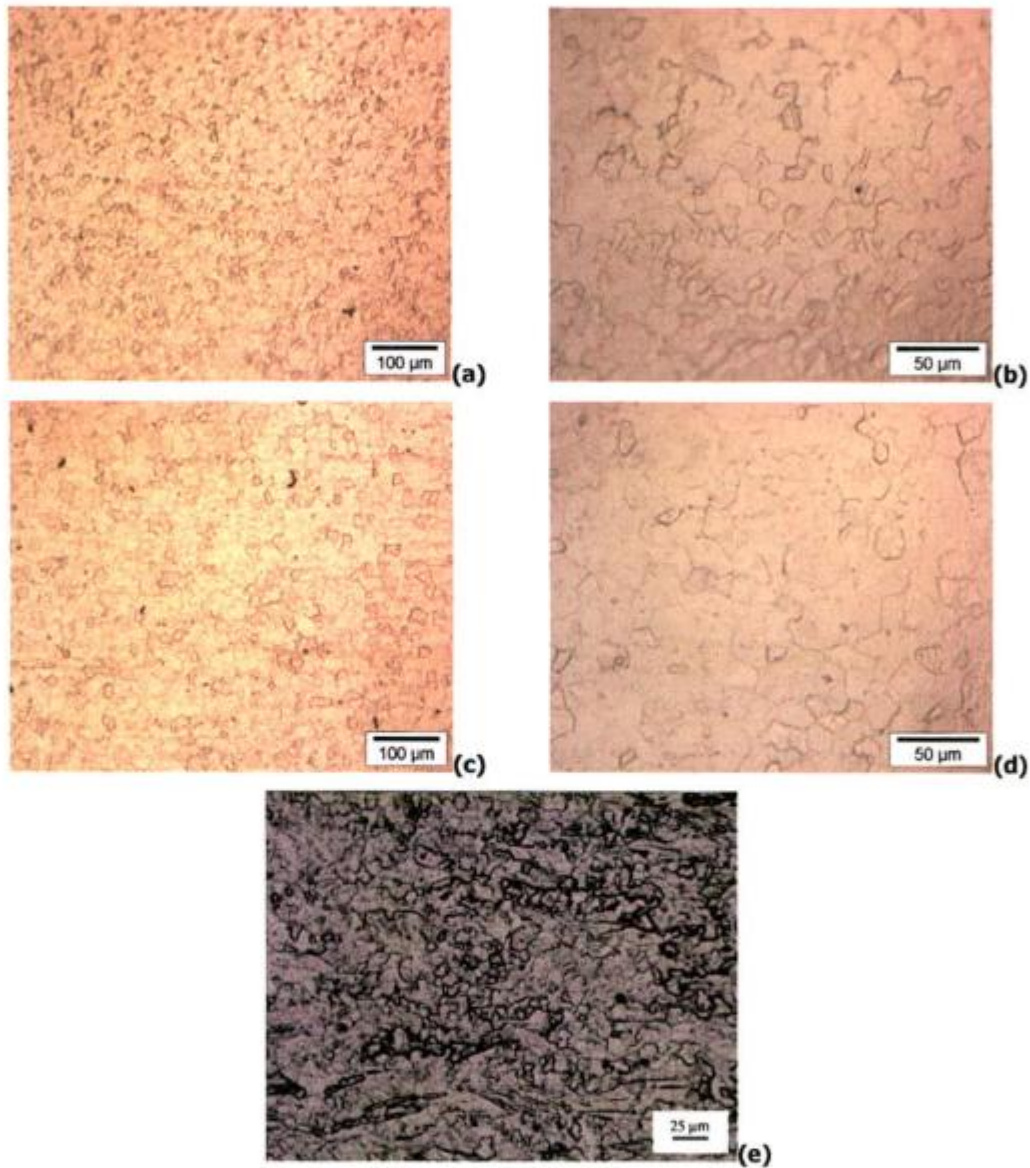


Figura 1/4: Micrografía del Titanio puro. (a) y (b) Muñón de implante dental; (c) y (d) herramienta; (e) chapa plana

4. 2 Tratamientos térmicos realizados

4. 2. 1 Tratamientos realizados a diferentes temperaturas en atmósfera de aire.

Los tratamientos térmicos realizados a diferentes temperaturas y tiempos (como se detalló en el punto 3. 2 1 Materiales y Métodos) presentaron capas de óxido de diferentes espesores evidenciado esto por los distintos colores observados en las muestras tratadas. Asimismo el color sobre la superficie se presentó homogéneo en las muestras decapadas con el reactivo detallado en 3. 1 Materiales y Métodos comparadas con aquellas que sólo habían sido pulidas con papel de granulometría 400 y 600.

Si bien es conocido que se pueden obtener diferentes colores (de interferencia) en el TiO_2 , la diferencia de espesores entre los mismos es del orden de los nm, hecho que dificulta la obtención de colores por medio de tratamientos termoquímicos. Generalmente, cuando se requiere conseguir diferentes colores, éstos son obtenidos por tratamientos electroquímicos de oxidación (de esta forma se puede obtener una gama más completa y controlada de colores). Como se puede observar en la Tabla I los colores hallados mediante los tratamientos termoquímicos realizados mayoritariamente son el amarillo y el azul siendo la diferencia de espesores entre ellos, según la literatura, de aproximadamente 60 nm [1].

Respecto a la obtención de colores podemos decir que actualmente se utiliza la coloración de implantes y herramientas dentales con la finalidad de facilitar al médico odontólogo la asociación inmediata de los diferentes tamaños de implantes con las herramientas correspondientes para su aplicación.

El color obtenido en las muestras desbastadas o desbastadas y decapadas fue diferente aún realizándoles el mismo tratamiento térmico. Este resultado concuerda con los obtenidos por J. Alcisto y col. [2] quienes determinaron por medio de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos, que los colores obtenidos se encuentran directamente relacionados con el espesor de óxido y que se presentan diferentes dependiendo de la preparación superficial previa al tratamiento. Según los mismos autores, esto podría estar asociado a la presencia del óxido protector que posee el titanio naturalmente; de esta forma cuanto más se remueva la capa oxidada original, el nuevo óxido formado tendrá un espesor menor determinando esto la diferencia de espesores y por ende los colores observados.

Como también se dijo anteriormente, el color estuvo determinado por el tiempo y la temperatura de tratamiento y solo se obtuvo el blanco deseado a temperaturas superiores a la de transición α/β . Ver Tabla I/4.

Tabla I/4: Colores obtenidos mediante la variación de la temperatura y el tiempo en los tratamientos térmicos.

Temperatura [°C]	Preparación superficial	Tiempo [min.]	Color observado
300	Decapada	10	Metálico
		60	Metálica
	Sin decapar	10	Metálica
		60	Amarillo claro
350	Decapada	60	Amarilla
	Sin decapar		Amarilla
430	Decapada	40	Amarilla
	Sin decapar		Rojiza
440	Decapada	10	Amarillo - metálico
		20	Amarilla
		30	Amarilla - Rojiza
485	Decapada	10	Amarilla
		20	Amarilla
		30	Amarilla
	Sin decapar (papel 2500)	10	Amarillo – rojizo
		20	Azulada
		30	Violácea
500	Decapada	40	Amarilla
	Sin decapar		Azulada
560	Sin decapar	10	Azul – Rosada
		20	Azul
580	Decapada	10	Azul
	Sin decapar		Azul
	Decapada	90	Celeste
	Sin decapar		Celeste
700	Decapada	60	Grisácea
	Sin decapar		Grisácea

De la Tabla I/4 se desprende que las muestras decapadas presentan espesores de óxidos menores que aquellas que sólo fueron desbastadas siendo esto observado por los colores obtenidos. El resultado anterior podría estar asociado al espesor de la capa de óxido formada posteriormente a la limpieza.

Fotografías de las superficies obtenidas se presentan en las Figuras 2/4 a y 2/4b.

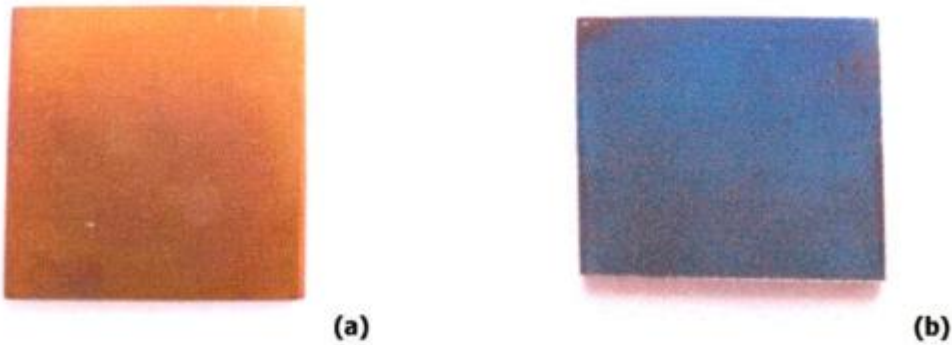


Foto 2/4: (a) Muestra amarilla, obtenida a 350°C; (b) Muestra azul, obtenida a 560 °C

Las muestras tratadas en aire a una temperatura mayor que 940°C mostraron un color blanco parejo en períodos de tiempo superiores a los 30 min. siendo esto independiente de la preparación superficial. Una muestra obtenida a 940°C se observa en la Figura 3/4.



Figura 3/4: Foto correspondiente a la cara frontal de una muestra tratada a 940°C durante una hora

La Tabla II/4 presenta los tratamientos realizados a temperaturas superiores a 940°C y en las cuales el color hallado fue siempre el blanco aunque en algunos casos no cubriera la totalidad de la muestra.

Tabla II/4: Resultados de los tratamientos térmicos realizados a temperaturas superiores a 940°C

Temperatura [°C]	Preparación superficial	Tiempo [min.]	Color observado
940	Decapada	15	La sup. no se cubrió completamente.
		30	Blanco
		40	Blanco
		55	Blanco
		30	Blanco
1010	Decapada	40	Blanco
		60	Blanco
		70	Blanco
		120, 180, 240, 300,	Blanco
		420, 600, 900	

La Figura 4/4 presenta la superficie de una muestra tratada a 940°C durante 15 min. La superficie no fue cubierta en su totalidad por un óxido parejo sino que se presentan núcleos del mismo, en la Figura 4/4 a podemos observar el material base mientras que en la 4/4 b vemos como estos núcleos coalescen; de esta forma para tratamientos durante tiempos mayores la superficie es finalmente cubierta en su totalidad. Este resultado concuerda con lo expuesto por *J. Stringer* [3]; según el mismo autor estas ampollas se extienden sobre la superficie antes que la capa blanca de óxido cubra la superficie para posteriormente desprenderse y formar así la capa estratificada de TiO_2 característica de este metal y observada en cortes transversales de la muestra.

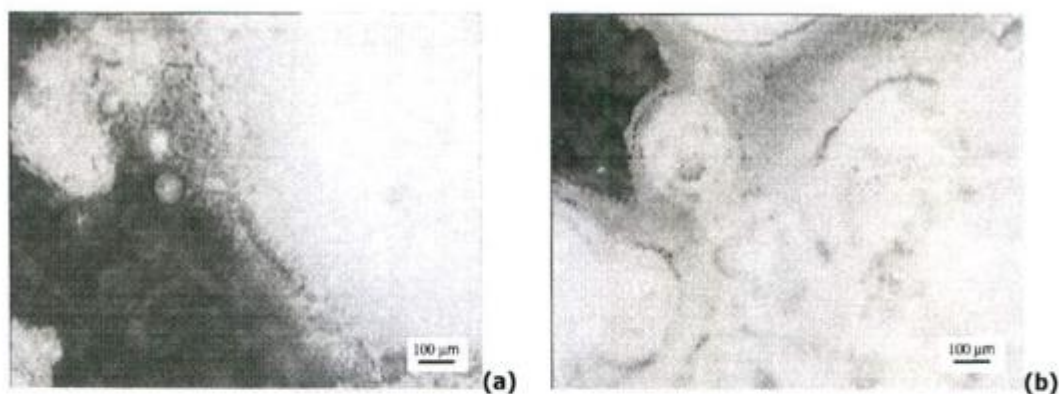


Figura 4/4: Superficie de una muestra tratada a 940°C durante 15 min en atmósfera de aire. **(a)** y **(b)** núcleos de óxido de titanio.

De los resultados obtenidos y de la bibliografía consultada podemos establecer que la capa de óxido es blanca y cubre la totalidad de la superficie en períodos de tiempo superiores a 30 min y temperaturas mayores a la de transición α/β .

Respecto de esto último diremos que como dicha temperatura se incrementa en presencia de oxígeno los tratamientos fueron realizado a temperaturas mayores de forma de asegurarnos un tratamiento térmico en la fase β . Sin embargo, *J. Stringer* [3] quien realizó tratamientos en el rango de 850-1000°C destaca que en los tratamientos realizados a 950°C el tratamiento comienza inicialmente en la fase β pero que con pequeñas cantidades de oxígeno disuelto en el metal es suficiente para que el resto del tratamiento se realice en la fase α .

Según lo expuesto por *R. J. Wasilewski* y *G. L. Kehl* [4] el oxígeno difundiría con mayor rapidez en la fase β (bcc) que en la fase compacta α (hcp), consecuentemente el espesor de la capa formada durante la difusión podría ser menor comparada con la penetración del soluto en el material base. Esta observación será nuevamente expuesta cuando veamos los perfiles de microdureza en los cortes transversales de las muestras tratadas.

Obtenidas las capas superficiales de óxido blanco, se realizó el mismo tratamiento sobre muñones de implantes dentales y herramientas. En este último caso se deseaba observar si la superficie de los mismos era cubierta en su totalidad. Como fue detallado en el capítulo de 3. Materiales y Métodos la

finalidad de obtener la capa de óxido sobre chapa plana fue con el objeto de realizar ensayos que no podían ser realizados sobre superficies curvas.

En las Figuras 5/4 a y 5/4b se puede apreciar la superficie de las piezas nombradas anteriormente, éstas fueron totalmente cubiertas por un óxido de color blanco uniforme y homogéneo a ojo desnudo. Este hecho está de acuerdo con D. David y col. [5] quienes observaron que el óxido superficial cubre la superficie copiando la geometría del metal base. *La observación de la superficie de las piezas comerciales, provista por el fabricante, presentaron un óxido blanco y homogéneo que cubre la superficie al igual que las probetas planas.*



Figura 5/4: (a) Muñón entregado por el fabricante con tratamiento térmico a 940°C durante 60min.

(b) Pieza de forma irregular (herramienta).

4. 2. 2 Tratamientos térmicos bajo atmósfera de oxígeno.

Los tratamientos en atmósfera de oxígeno se realizaron inicialmente en una atmósfera con una cantidad de gas fija. Esto significa que una vez realizado vacío en la cámara del horno, se incorporó posteriormente el oxígeno permaneciendo la entrada de gas a la cámara cerrada durante el tratamiento térmico de una hora. Las muestras así obtenidas no presentaron un óxido que cubriera la totalidad de la superficie ya que el volumen de gas que contiene la cámara del horno no fue suficiente para la formación de una capa continua y uniforme.

Otra dificultad que presentó el horno fue la imposibilidad de realizar una rampa de enfriamiento controlada. Por lo tanto una vez concluido el tiempo de tratamiento, el horno fue apagado; alcanzada la temperatura de 600°C el horno fue abierto realizándose el resto del enfriamiento en aire a presión atmosférica.

Por lo expuesto anteriormente es que se realizaron tratamientos bajo atmósfera dinámica de oxígeno. Esto se logró realizando vacío en la cámara luego de colocada la misma, para posteriormente, introducir oxígeno a una presión ligeramente superior a la atmosférica para impedir de esta forma la entrada de aire. El oxígeno ingresado en la cámara salía de la misma por el extremo opuesto por un conducto conectado a un burbujeador. En los dos casos mencionados el tiempo de tratamiento fue de 60 min.

En todos los casos las muestras obtenidas no fueron cubiertas con el óxido blanco presentando una superficie similar a la Figura 6/4 y 7/4.

En ambos casos el óxido de titanio obtenido creció más sobre unos granos que sobre otros. D. L. Douglass [6] observó, en muestras de titanio policristalinas tratadas entre 450 y 700°C que la orientación de los granos del material base podría tener influencia sobre el crecimiento de dicho óxido; con este resultado concuerda D. David [5] quien trabajó en condiciones de baja presión y 800°C, hallando que los granos poseían diferentes colores unos de otros, lo cual confirmaría el crecimiento epitaxial del óxido y la relación existente entre la velocidad de crecimiento y la orientación cristalográfica del material base. Sin embargo Laurence Lattaud y col. [7] determinaron, mediante análisis por medio de difracción de rayos X de óxidos obtenidos sobre muestras mono y policristalinas, que no existe relación entre la textura original del material base y el óxido en su superficie.

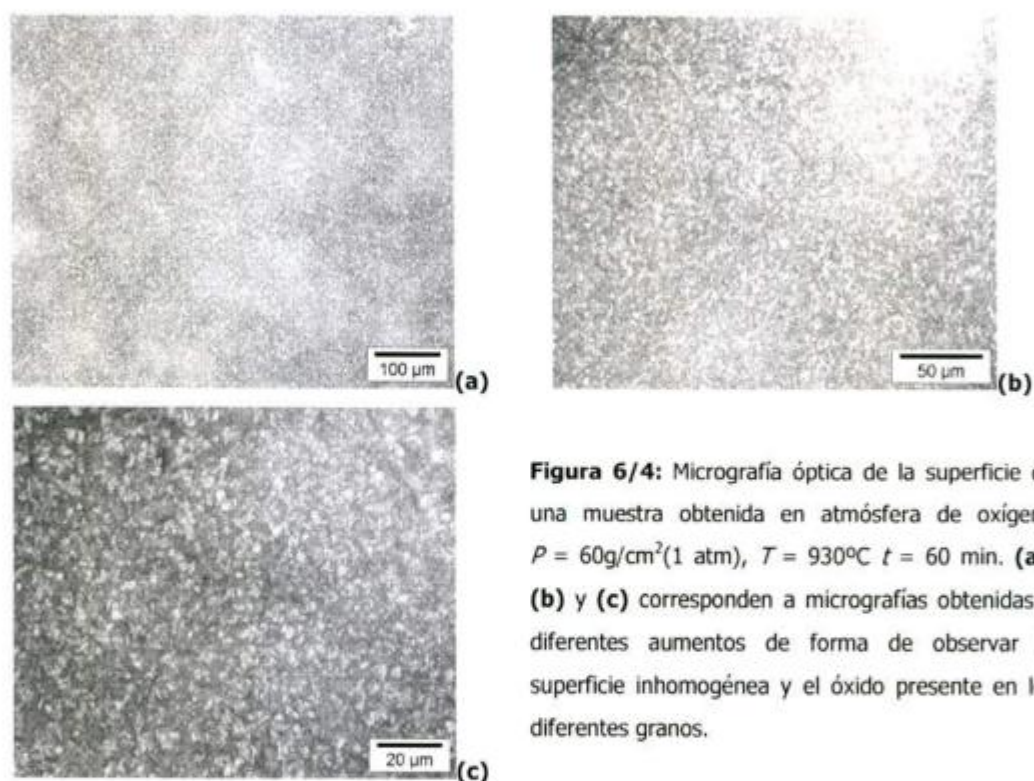


Figura 6/4: Micrografía óptica de la superficie de una muestra obtenida en atmósfera de oxígeno $P = 60\text{g/cm}^2(1\text{ atm})$, $T = 930^\circ\text{C}$ $t = 60\text{ min.}$ (a), (b) y (c) corresponden a micrografías obtenidas a diferentes aumentos de forma de observar la superficie inhomogénea y el óxido presente en los diferentes granos.

En el caso de la Figura 7/4 la capa de óxido se mostró aún menos homogénea que en los casos anteriores; cuando es observado a altos aumentos presenta una estructura similar que la que se muestra en la micrografía de la Figura 6/4 a.

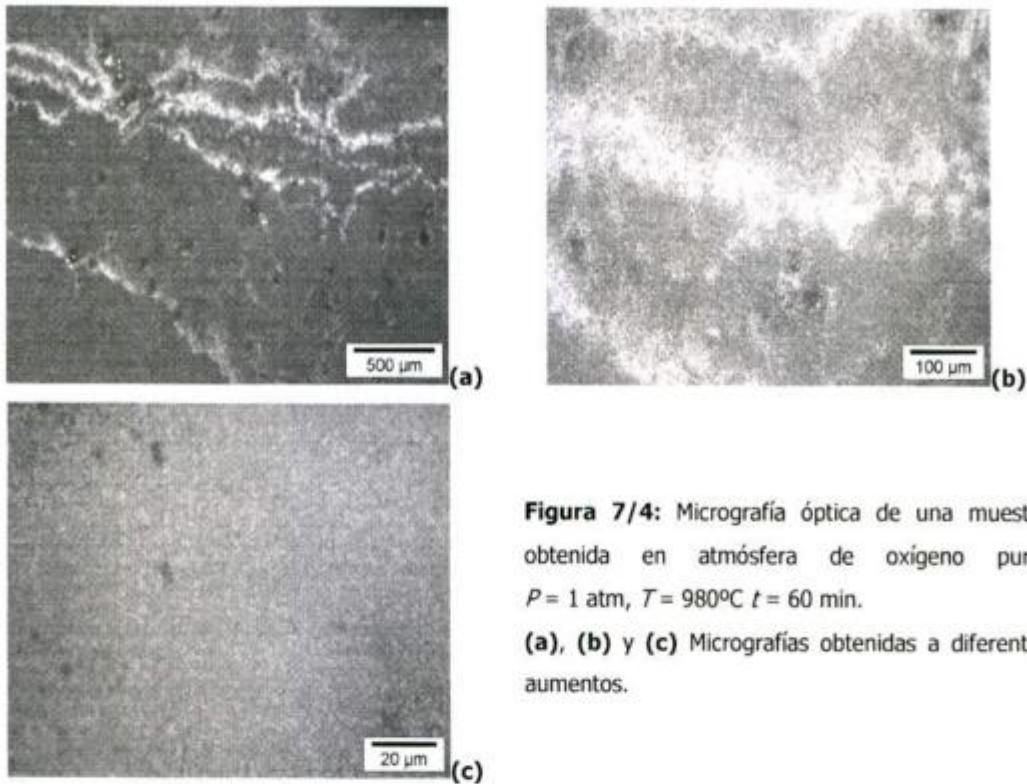


Figura 7/4: Micrografía óptica de una muestra obtenida en atmósfera de oxígeno puro. $P = 1 \text{ atm}$, $T = 980^\circ\text{C}$ $t = 60 \text{ min}$.

(a), (b) y (c) Micrografías obtenidas a diferentes aumentos.

4. 2. 2 Tratamiento en aire a diferentes presiones

Como se explicó en el capítulo de Materiales y Métodos sección 3. 2. 2, los ensayos efectuados a baja presión de aire se realizaron en un horno al cual se le realizó vacío por medio de una bomba mecánica; una vez llegada la presión a 1×10^{-3} torr se permitió el ingreso de aire en forma controlada por medio de una entrada manual. Las muestras ensayadas entre las presiones de $9,6 \cdot 10^{-1}$ torr a $9,7 \times 10^2$ torr presentaron un óxido blanco que cubría la totalidad de la superficie aunque se mostró muy delgado y sin adherencia (desprendiéndose fácilmente aún al retirar la muestra del tubo), lo cual dificultó la precisión en el valor del peso obtenido después del tratamiento térmico ya que parte del óxido fue dañado durante el manipuleo de la muestra dando, en muchos casos, un peso final inferior al que presentaba la muestra inicialmente.

La capa de óxido de la muestra realizada a presión levemente inferior a la atmosférica ($T=930^\circ\text{C}$ y $p=1 \times 10^2$ torr) fue extraída por medio de una cinta doble faz para ser analizada por medio de Rayos X. Dicho resultado y análisis será mostrado en la sección destinada a tal fin.

Por lo expuesto anteriormente se decidió no realizar tratamientos a diferentes temperaturas y tiempos en estas condiciones de trabajo ya que el óxido obtenido no poseía adherencia, y siendo ésta una de las propiedades más importantes se descartó este tratamiento como alternativo.

4. 2. 3 Tratamientos a baja temperatura seguidos de tratamientos a alta temperatura

Como ya hemos explicado, con la finalidad de obtener mayor adherencia se realizaron tratamientos a baja temperatura ($\sim 550^{\circ}\text{C}$) seguidos de un segundo tratamiento a 940°C (temperatura a la cual se obtiene la capa de óxido blanca). De esta forma ya no se partiría de una superficie de color metálico brillante sino de una de color azulado o amarillo esperando que el óxido blanco cubra la superficie en tiempos menores a los obtenidos en el ensayo anterior. De esta forma, se expondrían las piezas durante períodos de tiempo menores a elevadas temperaturas.

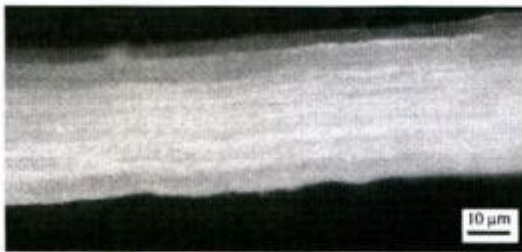


Figura 8/4: Micrografía óptica obtenida con luz polarizada de una muestra de titanio plana obtenida del siguiente tratamiento:

$T_1 = 525^{\circ}\text{C}$ y $t_1 = 7\text{min.}$ seguido de $T_2 = 940^{\circ}\text{C}$ y $t_2 = 20\text{min.}$ Finalizado el primer tratamiento esta muestra se presentó amarilla y posterior al tratamiento a alta temperatura, blanca.

Micrografías ópticas de cortes transversales de una secuencia de uno de los tratamientos realizados se observa en la Figura 9/4. En la Figura 9/4 a podemos observar un corte transversal de la muestra de la Figura 2/4 b posterior al tratamiento a baja temperatura (a partir del cual la superficie se observó, a ojo desnudo, de color azul). En las siguientes micrografías (Figuras 9/4 b y 9/4c) se observa la muestra obtenida luego del segundo tratamiento a elevada temperatura (940°C). La capa de óxido obtenida es de color blanco.



(a)



(b)

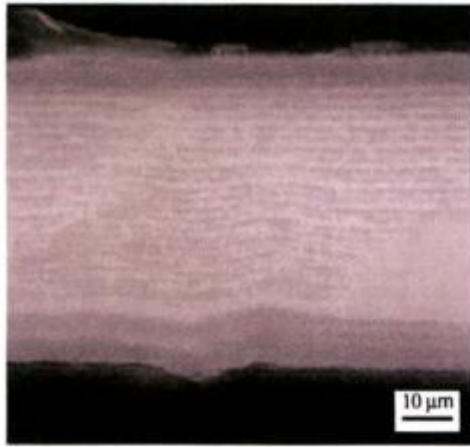


Figura 9/4: Micrografía óptica obtenida con luz polarizada de una muestra de titanio plana obtenida del siguiente tratamiento:

$T_1 = 550^\circ\text{C}$ y $t_1 = 20\text{min.}$ **(a)** corte transversal seguido de $T_2 = 940^\circ\text{C}$ y $t_2 = 40\text{min.}$ **(b)** corte transversal y **(c)** micrografía a mayor aumento de la capa de óxido blanca. Finalizado el primer tratamiento la superficie de la muestra se presentó amarilla y posterior al tratamiento a alta temperatura blanca.

Los tratamientos realizados de esta forma presentaron un óxido uniforme y homogéneo en tiempos menores que los correspondientes a otros tratamientos, por ello se presenta como un proceso atractivo para ser transferido a escala industrial. El inconveniente que presenta, en caso de ser aplicado a nivel industrial, es la interrupción que debe realizarse en el mismo para obtener los diferentes óxidos (uno de baja temperatura y uno a elevada temperatura).

Posteriormente, y con el objetivo de aplicar porcelanas de uso odontológico de forma de cubrir la porosidad propia del óxido de titanio, se realizaron tratamientos térmicos a elevadas temperaturas posteriores al tratamiento de una hora a 940°C [8]. Debido que dicha porcelana usualmente es utilizada sobre la cerámica del implante, posterior a su aplicación se debe realizar un tratamiento térmico a elevada temperatura de forma que sea cocida y adquiriera las propiedades finales. La porcelana, empleada en forma líquida y aplicada con pincel, requiere ser empleada en varias oportunidades de forma de cubrir el color original de la base.

En nuestro caso, y como ya fue expresado, la finalidad de realizar dicho paso es sólo a los fines de cubrir la porosidad propia del óxido obtenido. Micrografías con lupa de los resultados obtenidos se presentan en la Figura 10/4.



Figura 10/4: Macrografía de la muestra obtenida por medio del siguiente tratamiento.

$T_1 = 940^\circ\text{C}$ y $t_1 = 15\text{min.}$

$T_2 = 940^\circ$ y $t_2 = 50\text{min.}$

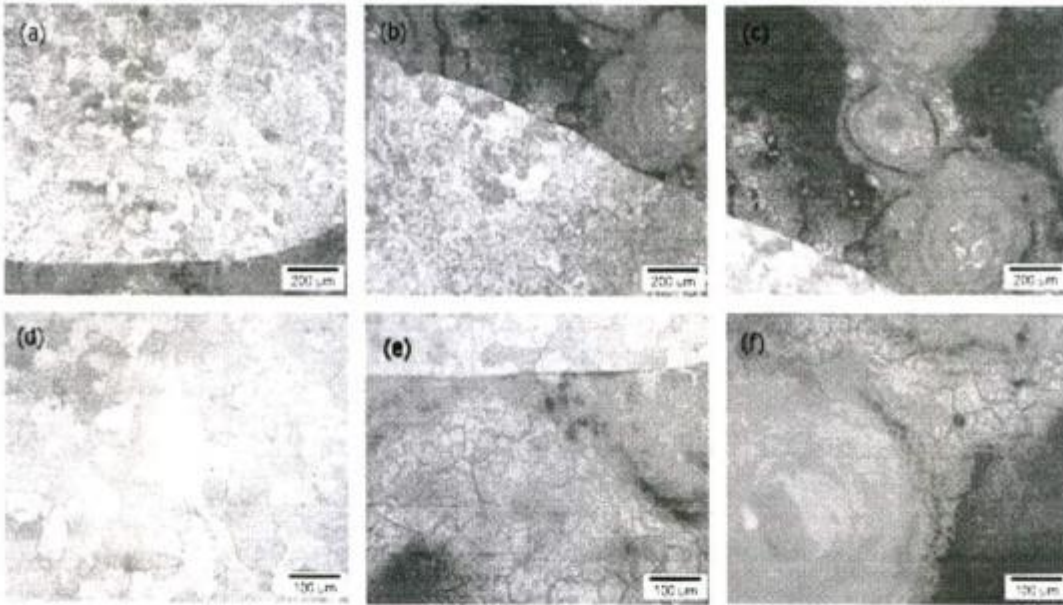


Figura 10/4: Micrografías ópticas de la muestra obtenida por medio del siguiente tratamiento.

$T_1 = 940^\circ\text{C}$ y $t_1 = 15\text{min}$. seguido de $T_2 = 940^\circ$ y $t_2 = 50\text{min}$. a diferentes aumentos observamos **(a)**, **(b)** y **(c)** y **(d)**, **(e)** y **(f)**.

En las micrografías ópticas de la Figura 10/4 se puede observar que inicialmente se ha formado una capa de óxido. Durante el segundo tratamiento dicha capa se desprende y comienza a formarse una segunda capa debajo. Inicialmente esto podría deberse a que cuando realizamos el segundo tratamiento y la muestra es colocada en la cámara del horno que se encuentra a elevada temperatura, la capa de óxido (que posee un coeficiente de expansión térmica diferente al del material base) pierde su adherencia debido a que la dilatación que sufre el material base no puede ser acompañado por la capa de óxido cuyo coeficiente de expansión térmica es menor.

Con los resultados hallados anteriormente se descartó la utilización de barniz odontológico sobre las muestras tratadas debido a que la capa de óxido obtenida se desprende durante el segundo tratamiento a elevadas temperaturas.

4. 3. Microestructura observada en microscopio óptico.

Las muestras observadas al microscopio óptico (ver Figura 11/4) mostraron tres zonas bien diferenciadas: la primera de ellas corresponde al óxido que recubre la totalidad de la superficie de la muestra, la segunda muestra una zona de granos equiaxiales que se prolonga hasta una franja de pequeños precipitados que la divide de una tercera zona, la cual muestra los granos que se extienden en el resto del material base. Los granos de esta última zona se presentan mayoritariamente perpendiculares a la superficie.

A continuación se muestran micrografías donde puede verse claramente las zonas citadas anteriormente.

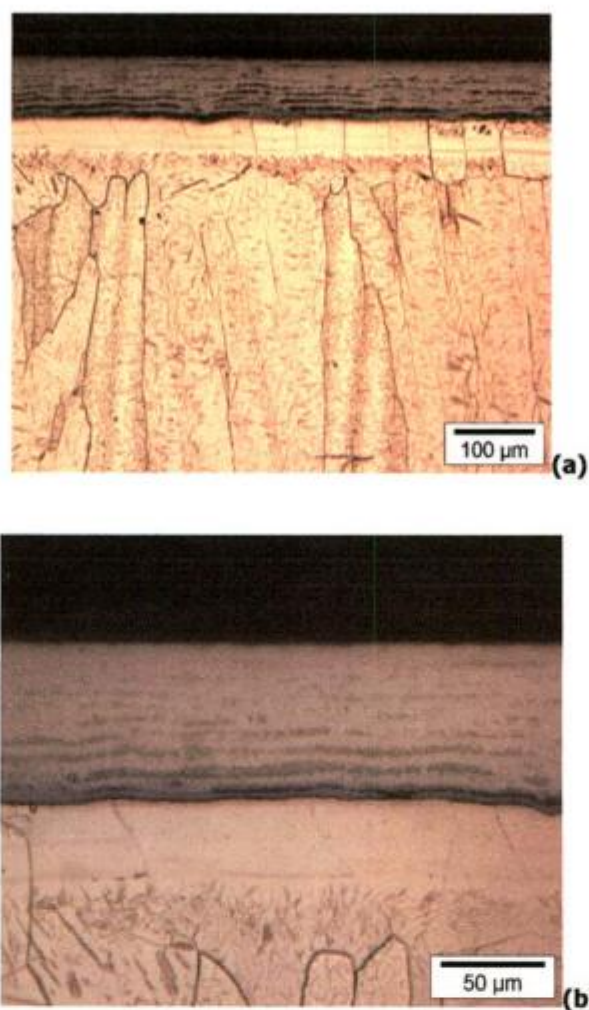
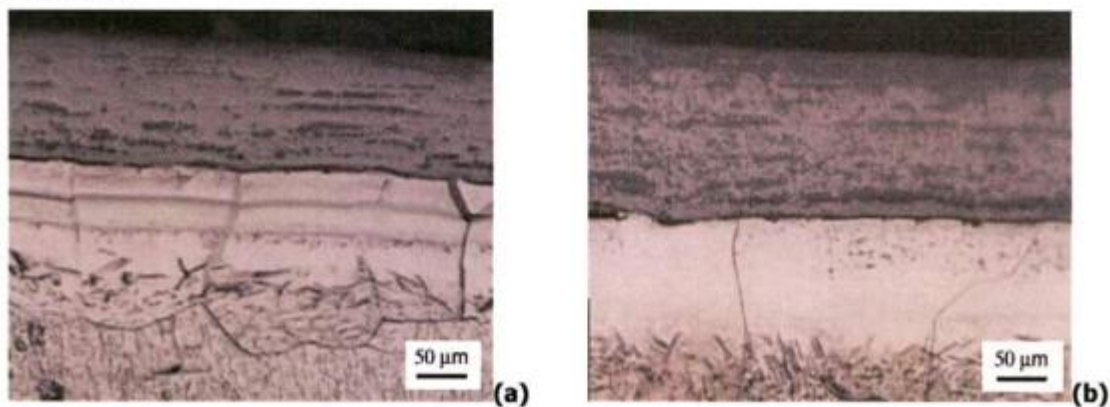


Figura 11/4: Las micrografías ópticas **(a)** y **(b)** corresponden a una muestra tratada a 940°C durante 1h en atmósfera de aire

Las siguientes micrografías ópticas corresponden a muestras tratadas a 940°C y tiempos variables de 1 a 4 h. El espesor del óxido superficial se comportó de acuerdo a las descripciones bibliográficas, aumentando éste a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento (en caso que las temperaturas se mantengan constantes.) Asimismo, en todos los casos, se pueden observar fisuras subsuperficiales paralelas a la superficie tal como lo destacaran T. Hurlen y C. Rousselet y col. [9,10] entre otros.



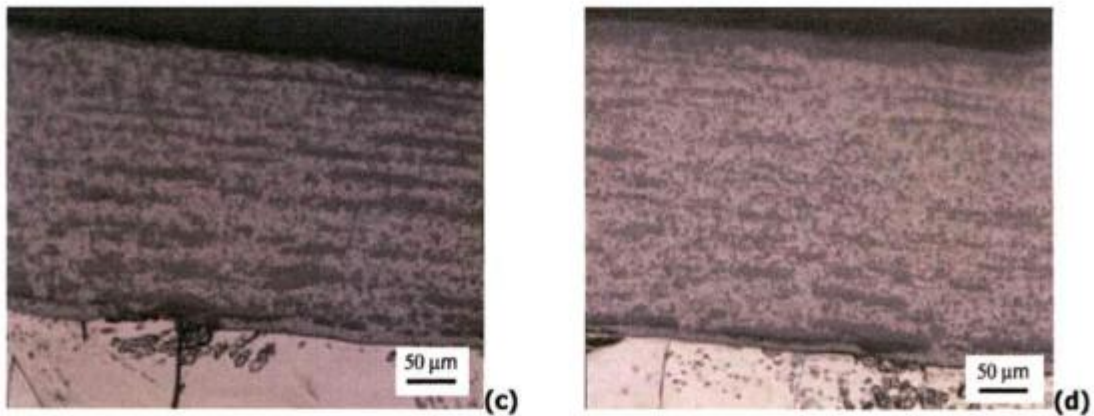


Figura 12/4: Micrografías ópticas de muestras tratadas a 940°C durante: **(a)** 1h, **(b)** 2h, **(c)** 3h y **(d)** 4h.

Como se detalló anteriormente, y al igual que lo hallado por otros autores como D. David y col [5], la capa de óxido cubrió la totalidad de la superficie. Sin embargo acompaña este comportamiento lo reportado por otros autores como T. Hurlen [9] quien destaca la existencia de un adelgazamiento de dicha capa en los extremos de las muestras o en aquellos lugares que se presentan ángulos agudos. Este hecho puede observarse en la Figura 13/4.

T. Hurlen destaca que la existencia de un flujo plástico puede ser probado por medio del transporte de huecos o espacios libres (presentes en la capa de óxido) desde los bordes de la muestra provocando en dichos espacios un adelgazamiento de la capa de óxido.



Figura 13/4: Disminución de la capa de óxido en los bordes de la muestra.

Extremo de la herramienta obtenida a 940°C durante una hora de proceso.

4. 5 Observación a Microscopio electrónico de Barrido (SEM)

4. 5. 1 Corte transversal de la muestra.

Aquí podemos observar la morfología de la capa de óxido, la misma es porosa y posee microgrietas las cuales se alinean formando estratos paralelos a la superficie, hecho que ya fue reportado en la bibliografía por algunos autores [9,10]. Los estratos observados podrían formarse a partir de la relajación de tensiones de compresión existentes en la capa de óxido formada y de la textura presente.

La formación de estas microgrietas son las que provocan, como ya veremos, que aumente la conexión entre los poros del óxido.

Así mismo (y como ya pudo observarse en las micrografías de Microscopio Óptico) la zona siguiente a la capa de óxido se presenta libre de "precipitados" mostrando los granos hexagonales y limpios. Seguidamente se observa una línea de "precipitados" alineados dividiendo ésta la zona de aquélla donde los granos se presentan alargados y con "precipitados" tanto en borde de grano como en volumen (ver Figuras 14/4 b y 14/4 d). Como podemos observar el crecimiento de los granos es mayor en la dirección normal a la superficie.

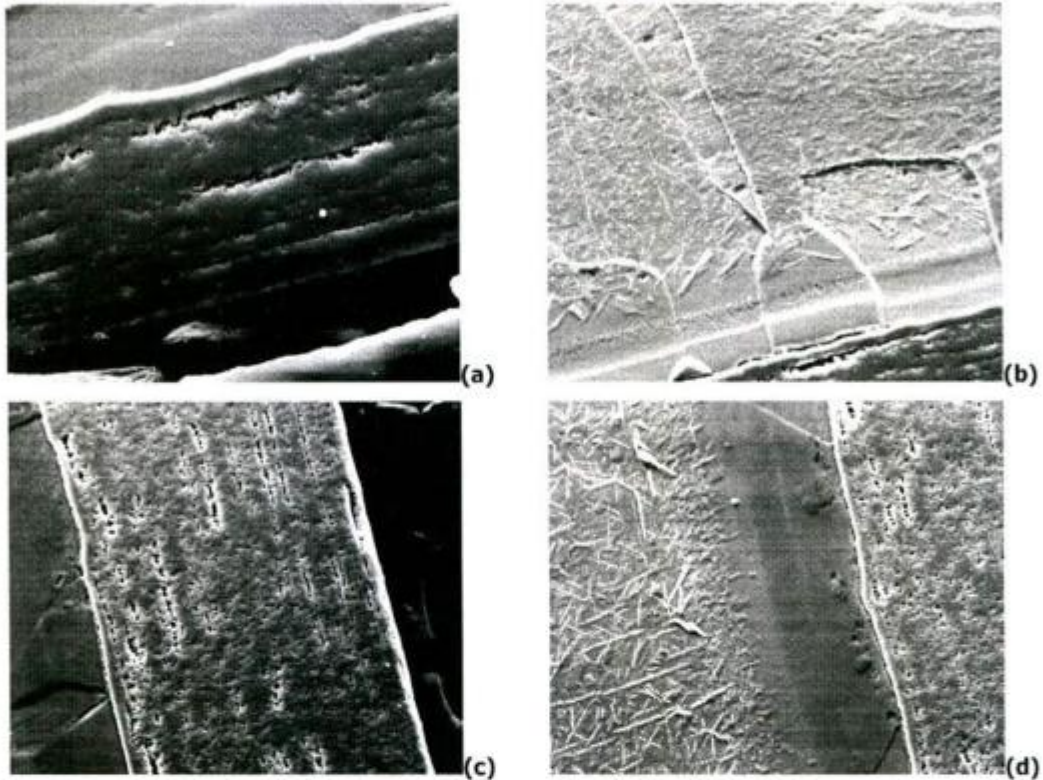


Foto 14/4: Micrografías SEM de una muestra tratada a presión atmosférica a $T = 940^{\circ}\text{C}$
(a) y (b) durante 1h; (c) y (d) 4h

Respecto a la interfase existente entre el material base y el óxido formado no podemos asegurar, por medio de estas micrografías, que exista una relación entre las características de la interfase con el espesor de la capa; es por ello que en este aspecto el análisis ha sido complementado con el ensayo de *Scratch Test*.

Por medio de EDAX se realizó un análisis de los precipitados observados. En la Figura 15/4 vemos que éste muestra la presencia de Ti no discriminándose otros elementos. Esto puede deberse a limitaciones de la técnica ya que en muchos casos los picos de determinados elementos se ven superpuestos con los pertenecientes a los del oro (utilizado para metalizar las muestras) o en otros casos no es posible determinar la presencia de elementos como nitrógeno, boro, etc. debido a sus niveles de energía (menores a los del sodio). Para el elemento oxígeno sólo es posible detectar un nivel de energía motivo por el cual la presencia de este elemento debe ser elevada en la muestra para

poder determinar su existencia por esta técnica. Por ello es que no se ha podido determinar por medio de esta técnica la composición química de dicha zona.

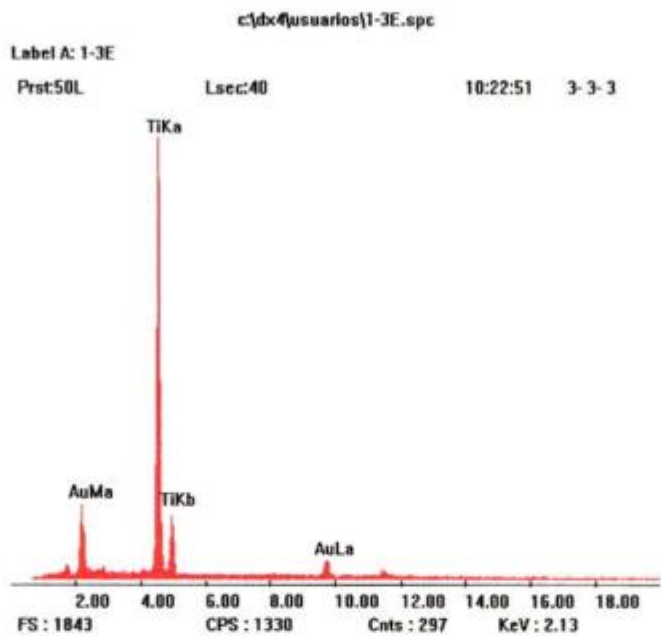
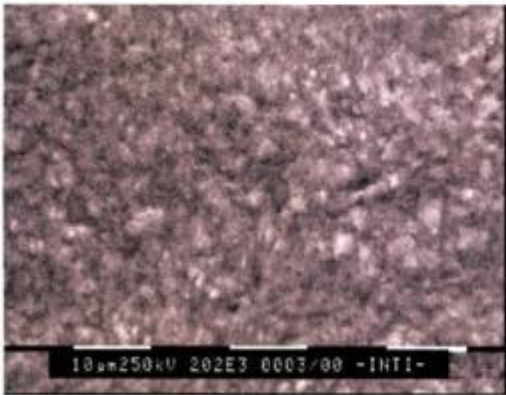


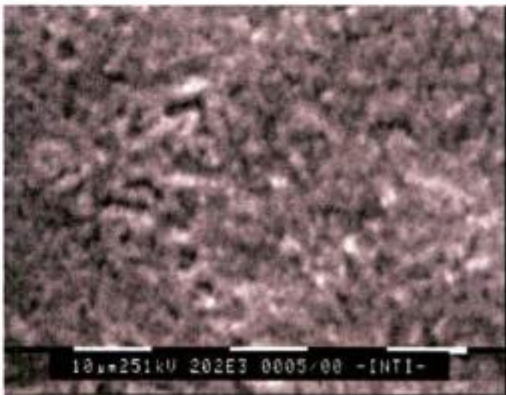
Figura 15/4: EDAX realizado a una de las partículas observadas.

4. 5. 2 Observación de la superficie de las muestras.

La observación superficial del óxido se realizó sin una preparación previa de las muestras; de esta forma podemos observar la morfología del mismo y su variación con el tiempo de tratamiento como así también con los diferentes tratamientos. En las Figuras 16/4 a – 16/4 f podemos observar cómo la rugosidad aumenta con el tiempo de tratamiento.



(a)



(b)

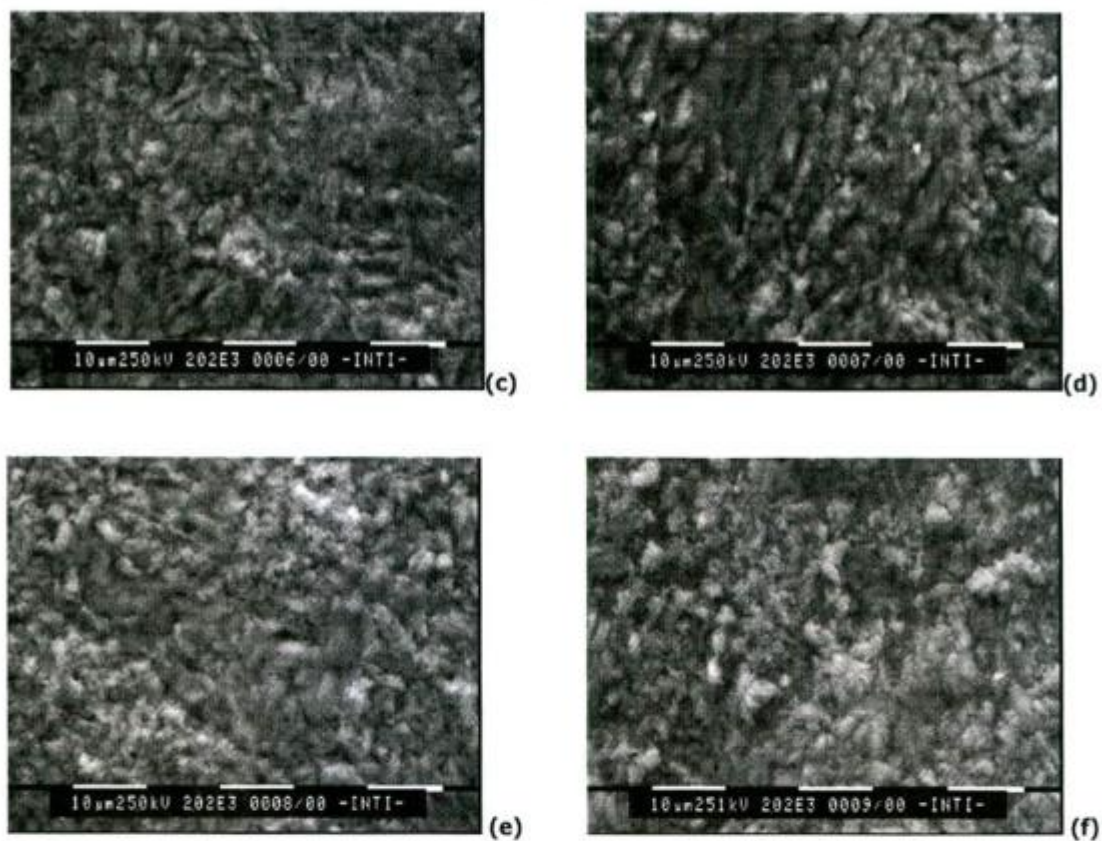


Figura 16/4: Micrografías SEM de muestras obtenidas a 940°C en aire a presión atmosférica. **(a)** 30min. **(b)** 40min. **(c)** 50 min **(d)** 60 min **(e)** 180 min. **(f)** 240 min.

Las Figuras 17/4 y 18/4 muestran la morfología del óxido obtenido en muestras por medio de dos tratamientos térmicos, uno a baja temperatura seguido de otro a elevada temperatura. En este caso podemos ver, tanto en las muestras amarillas como azules, que las tratadas durante 40 min., con un tratamiento posterior a 940°C, muestran una superficie más compacta que aquellas que fueron tratadas durante 30 min.

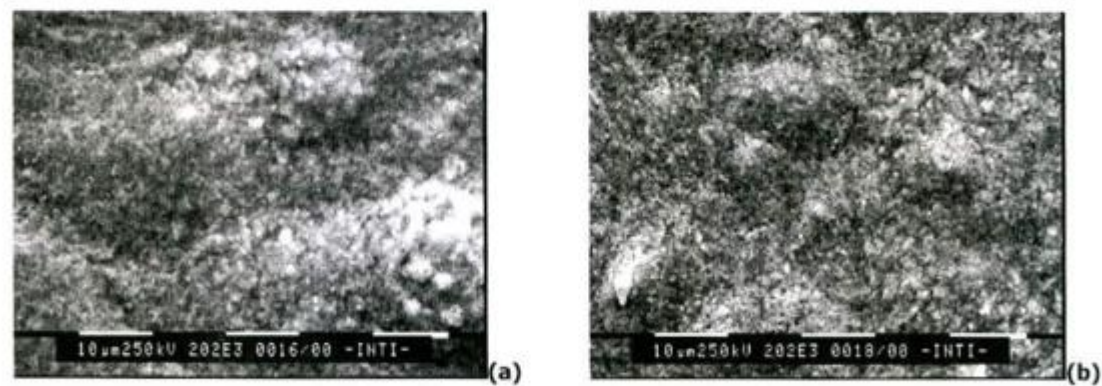


Figura 17/4: Micrografías SEM de dos muestras tratadas a 525°C durante 5-6 min en aire a presión atmosférica (ambas se mostraron amarillas); posterior a este tratamiento se realizó un tratamiento a 940°C durante **(a)** 30 min. **(b)** 40 min.

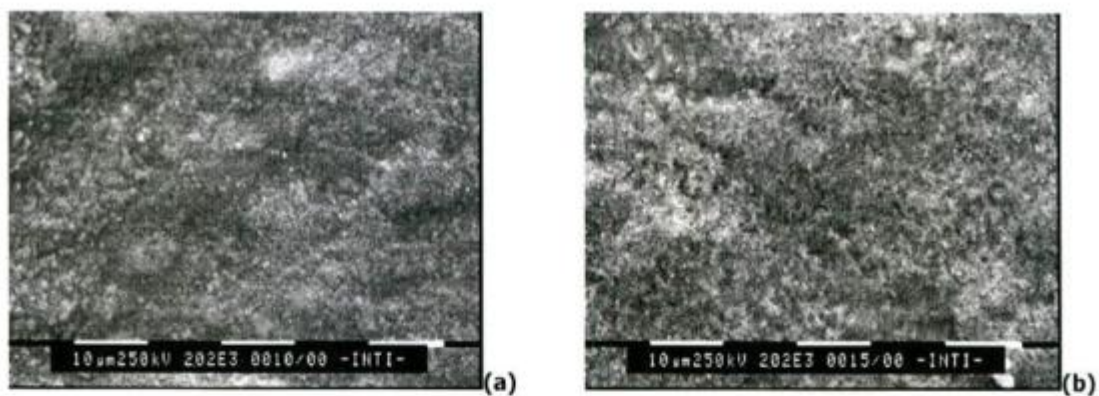


Figura 18/4: Micrografías SEM de dos muestras tratadas a 545°C durante 20 min en aire a presión atmosférica (ambas se mostraron azules); posterior a este tratamiento se realizó un tratamiento a 940°C durante **(a)** 30 min. **(b)** 40 min.

En las Figuras 19 a y b se observa la morfología del óxido de una muestra obtenida en oxígeno puro a presión de una atmósfera.

En estas muestras la morfología obtenida está formada por "bastones" de mayor uniformidad que los observados en los tratamientos anteriores; esto puede deberse a la pureza del gas y el estado controlado de la cámara. Sin embargo esta capa de óxido en muchos casos no cubrió la totalidad de la superficie de la muestra motivo por el cual se descartó este proceso.

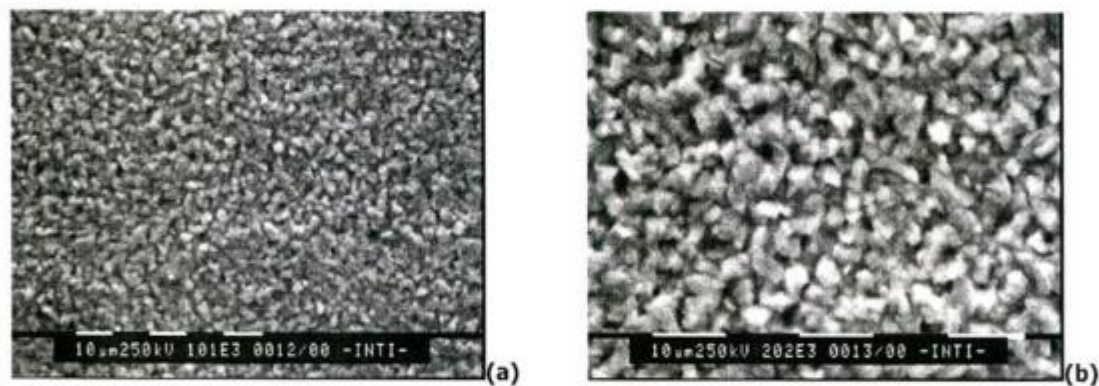


Figura 19: (a) y (b) Micrografías SEM de una muestra obtenida a 970°C en atmósfera de oxígeno a presión atmosférica durante 60 min a diferentes aumentos

4. 5 Espesor de la capa de óxido y tamaño de grano

4. 5. 1 Crecimiento de la capa de óxido

En la Figura 20/4 se ha graficado la curva que representa el crecimiento del espesor de la capa de óxido en función del tiempo de tratamiento; como podemos ver éste es parabólico (coincidiendo con lo detallado en la literatura, capítulo 2. Revisión Bibliográfica), ya que la temperatura a la que se realizaron los tratamientos fue superior a 550°C.

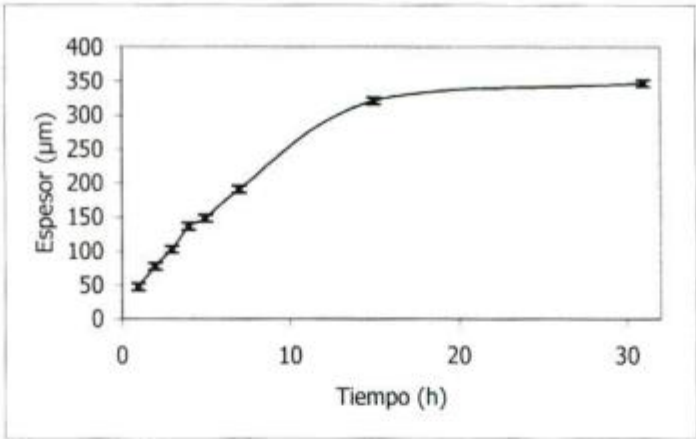


Figura 20/4: Espesores vs. tiempo. Muestras tratadas a 940°C y tiempo entre 1 y 30h.

4. 5. 2 Crecimiento del tamaño de grano

Acompañando el crecimiento de la capa de óxido superficial se encuentra el crecimiento del tamaño de grano (ver Tabla III/4). Los granos no crecieron en iguales proporciones en todas direcciones sino que, en el caso de las muestras planas, progresó en mayor medida en el sentido normal a la superficie de la muestra; asimismo el tamaño de grano no es homogéneo encontrándose una gran dispersión en los resultados.

Tabla III/4: Tamaño de grano

Muestra	Cercanos al óxido	Paralelo a la sup.	Normal a la sup.
Plana sin tratar		11 – 14 µm	
Muñón sin tratar		14-20 µm	
Herramienta sin tratar		20 µm	
Muñón tratado	50 µm	60-70 µm	110-180 µm
Herramienta tratado	60µm	60-80 µm	220 µm*
1 hr.	40-50 µm	140-200 µm	300-400µm
2 hs.	50-70 µm	160 µm	**
3 hs	70 µm		**
4 hs	60-100 µm	160-170 µm	**
t=20min T= 560°C (azul)		11-18 µm	
t ₁ =35min, T ₁ = 548°C	25-35 µm	60-70 µm	150-190 µm
t ₂ = 40min, T ₂ =934°C			

* La dispersión de tamaño de grano varió entre 150 y 500 µm encontrándose en mayor medida granos de un tamaño promedio de 220µm.

** Tamaño de grano mayor a 400µm

Como podemos observar el tamaño de grano de la muestra tratada $T_1= 548^{\circ}\text{C}$, $t_1=35\text{min}$, $T_2=934^{\circ}\text{C}$, $t_2= 40\text{min}$, es menor que la muestra tratada durante 1h a 940°C .

Si bien nuestro trabajo se focalizó en la obtención de un óxido blanco que recubra piezas con fines estéticos no debemos dejar de considerar el estado final del material base. Es por ello que el aumento del tamaño de grano presenta una dificultad para la aplicación de este proceso y ello se debe a que las propiedades mecánicas se ven fuertemente reducidas con el incremento del tamaño de grano.

4. 6 Análisis dispersivo en longitud de onda. Microsonda electrónica

El objetivo del análisis cuantitativo consiste en obtener las concentraciones másicas de los elementos presentes en una muestra a partir del cociente $I_A/I_{(A)}$ siendo éstas las medidas de intensidad emitidas por la muestra A y aquella emitida por un patrón (A) . Es por ello que las diferencias geométricas (por ejemplo irregularidades) presentes en la muestra afectarán la medición ya que al ser contrastadas con el patrón, el valor dado de un determinado elemento puede ser ligeramente erróneo.

Los análisis efectuados a las muestras se realizaron desde la capa de óxido hacia el interior de la misma de forma de obtener perfiles de composición de los elementos presentes. Los gráficos 21/4 y 22/4, muestran la presencia de oxígeno y Ti en proporciones que corresponderían a TiO_2 para la zona correspondiente al óxido de titanio. El porcentaje atómico de oxígeno decae a medida que avanzamos hacia el interior del material base; este hecho es determinado por la difusión de oxígeno en solución en la red de Ti.

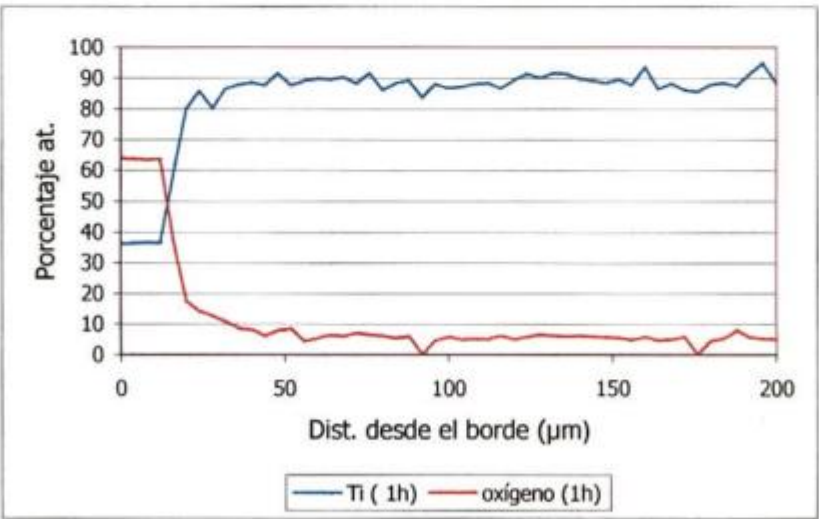


Figura 21/4: Gráfico que presenta el % at. de titanio y oxígeno en una muestra tratada durante 1h.

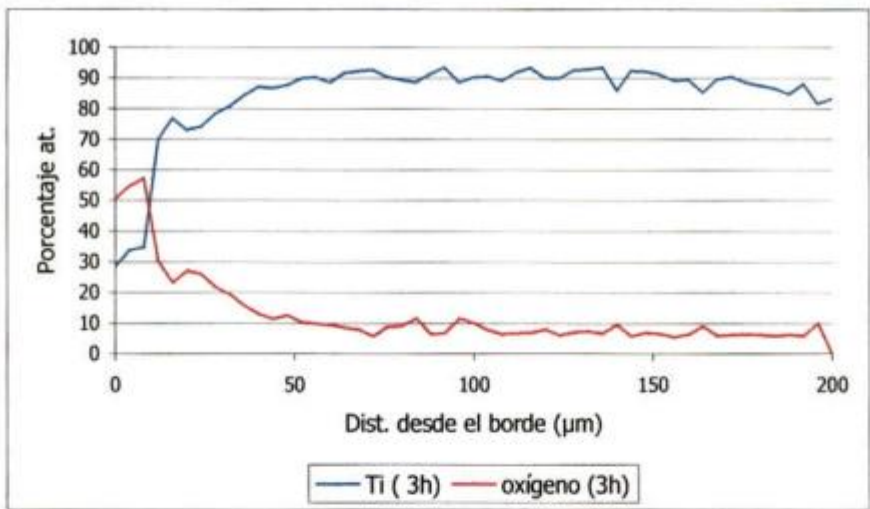


Figura 22/4: Gráfico que presenta el % at. de titanio y oxígeno en una muestra tratada durante 3 h.

Los perfiles obtenidos son similares en todas las muestras analizadas; la diferencia entre los mismos recae en la profundidad a la que encontramos mayores porcentajes de oxígeno ya que no sólo la capa de óxido es mayor, para tiempos mayores, sino que también aumenta el contenido de oxígeno en solución. En la muestra de 1 hora el % at. de oxígeno llega al que presentaba la muestra antes del tratamiento aproximadamente a los 15 μm de la capa de óxido (determinando esto una zona de difusión) mientras que en la muestra de 3 horas se alcanza dicho valor en aproximadamente 30 μm desde la capa de óxido. Asimismo debido que el perfil de concentraciones no fue realizado en el comienzo de la capa (por el redondeo que presentaba la capa de óxido) el espesor de capa de óxido no fue evaluado con esta técnica, si fue determinada la zona de difusión consiguiente a la misma. De esta forma podemos ver que la zona que sigue a la capa de óxido, con granos equiaxiales y libre de precipitados, se corresponde con una fase de mayor porcentaje de oxígeno que el material base.

Algunas de las muestras analizadas dieron un *total analítico* (esto es la suma de las concentraciones en peso no normalizadas de los elementos presentes) diferente del 100%. Esto podría deberse a los efectos de masa, fluorescencia y absorción ya nombrados en la sección 3. 4. 4 Materiales y Métodos; debemos tener en cuenta que este efecto no sólo se presentó debido que las muestras se analizaron en condición atacadas sino también por la presencia de fases con diferentes durezas como son el rutilo y el material base, provocando esto el redondeo en el límite de las fases (interfases). Esta sumatoria de errores es frecuente en muchas determinaciones metalográficas.

4. 7 Rayos X

El análisis de la superficie de las muestras fue realizado por medio de Rayos X (XRD). Para dicho análisis se contó con la importante colaboración de la Dra. M. Ortiz Albuixech. No solo se efectuaron los difractogramas sino que además se simularon los correspondientes al rutilo de manera de aprovechar al máximo la información recogida de los mismos.

Inicialmente se realizó un difractograma de la muestra obtenida a 940°C durante una hora a presión atmosférica. En la Figura 23/4 observamos dicho difractograma obtenido sobre la superficie de la muestra junto con el diagrama simulado para el rutilo. En todos los casos el óxido identificado fue el estable a todas las temperaturas y presión atmosférica Rutilo (TiO_2), tetragonal, grupo espacial N° 136, con parámetros de red $a = 4.593\text{\AA}$, $c = 2.959\text{\AA}$ [11]. La diferencia entre las intensidades experimentales y la simulada indicarían la presencia de textura cristalográfica en el óxido.

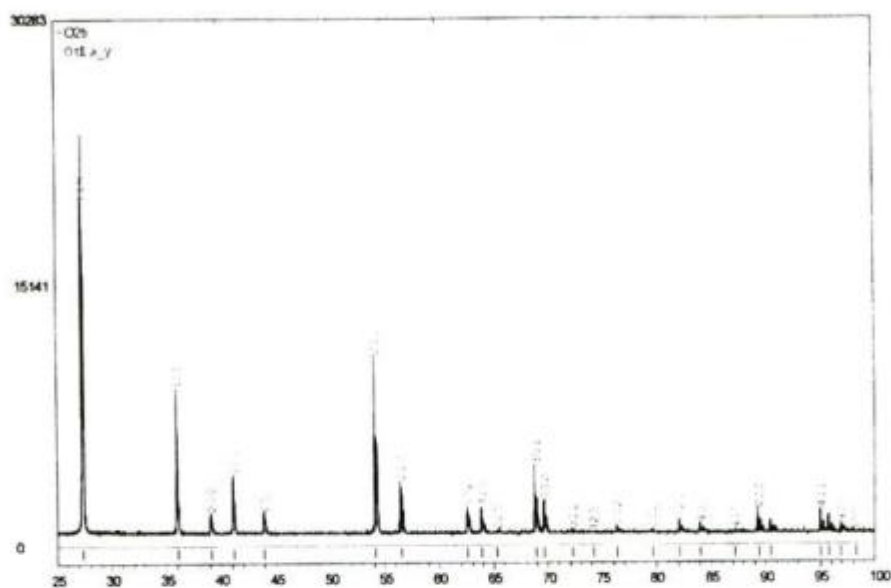


Figura 23/4: Difractograma obtenido sobre la capa de óxido en el estado original y el simulado para el Rutilo.

En la Figura 24/4 se presentan los cuatro difractogramas realizados sobre la misma muestra. El primero de ellos (difractograma gris) corresponde al mostrado en la Figura 23/4 mientras que el resto fue obtenido posteriormente a la remoción sucesiva de óxido mediante pulido mecánico.

En el gráfico presentamos los cuatro diagramas comparativos, observándose en todos ellos la presencia del mismo óxido y la aparición de los picos $\text{Ti } \alpha$ del sustrato marcados con una estrella (*). Por último se realizó un pulido final por medio del cual se llegó prácticamente al material base quedando esto demostrado en el espectro azul por medio de la aparición de los picos correspondientes al $\text{Ti } \alpha$. Los mismos presentaron nuevamente un doblete indicando la presencia de esta fase con distinto parámetro de red en un rango correspondiente al Ti puro y al Ti con oxígeno en solución. Ti : $a = (2.950-2.968)\text{\AA}$, $c = (4.68-4.77)\text{\AA}$. En forma muy aproximada, dadas las características de la muestra, la máxima concentración de oxígeno se estima en un 25% at. [12].

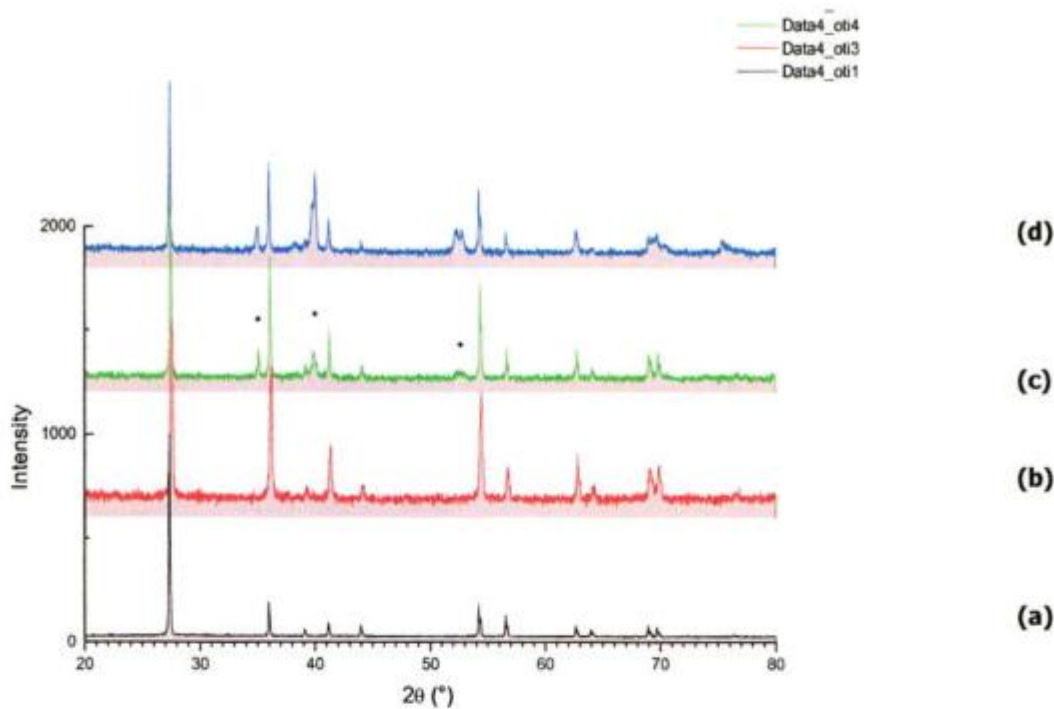


Figura 24/4: Espectros obtenidos a partir del análisis por medio de rayos X de una muestra tratada a 940°C durante una hora a presión atmosférica. Los difractogramas **(b)**, **(c)** y **(d)** corresponden a espesores menores obtenidos por medio de remoción de capa oxidada.

Por otro lado también se realizó el análisis por medio de Rayos X de la muestra tratada a $T= 930^{\circ}\text{C}$ durante una hora a $p=1\times10^2$ torr; si bien dicho óxido se presentó blanco y parejo no se mostró adherido al material base, motivo por el cual fue extraído por medio de una cinta doble faz. La Figura 25/4 muestra los difractogramas simulado y experimental obtenidos sobre la capa de óxido separada de la muestra masiva. Los picos observados corresponden sólo a la difracción de la fase Rutilo. El pico $2\theta=28.67^{\circ}$ corresponde a la cinta adhesiva sobre la que se colocó el óxido.

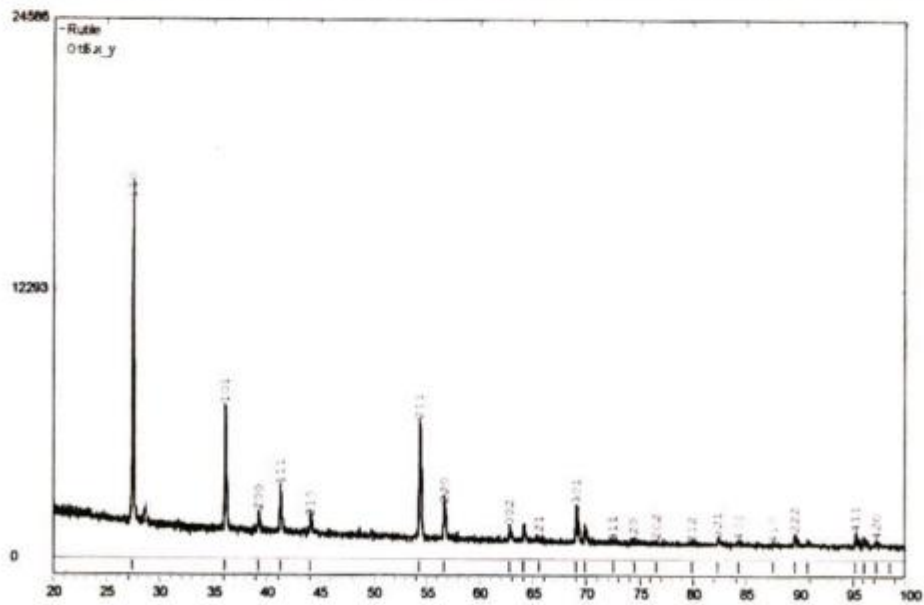


Figura 25/4: Difractograma simulado y experimental obtenido sobre la capa de óxido separada de la muestra masiva

El análisis de la capa de óxido obtenida a 560°C en aire a presión atmosférica durante 20 min. presentó un difractograma en el cual se observa la presencia de la fase $Ti\alpha$ y picos muy pequeños correspondientes a la misma fase con parámetros de red mayores.

Por medio del método de Rietveld [13] se simuló el diagrama correspondiente a una muestra formada por tres capas, una de $Ti\alpha$ con oxígeno en solución, otra con menor contenido de oxígeno y finalmente una formada sólo por $Ti\alpha$, con el fin de poder realizar una modelación sencilla de la muestra real y estimar la profundidad total de la capa enriquecida en oxígeno y obtener una aproximación de su concentración. Los resultados indican una capa superficial de aproximadamente 0.15µm con un porcentaje aproximado de 25% at de oxígeno seguido de una capa intermedia de aproximadamente 0.2µm de espesor y 10%at. de oxígeno. Debido que la modelización fue para estimar la profundidad de la capa enriquecida con oxígeno, se llevaron a cabo mediciones con otras técnicas para verificar su validez. Dicho análisis fue completado por medio de XPS.

Los picos experimentales fueron obtenidos con radiación de Co $K\alpha$ y monocromador: el 90% de la intensidad difractada proviene de una capa de entre 1.5µm ($2\theta=20^\circ$) y 6.5µm($2\theta=100^\circ$). En estas condiciones se detecta un pico de difracción, que se estima corresponde a una fase que está en la superficie de la muestra y que puede atribuirse, dada la menor penetración, a Ti_2O .

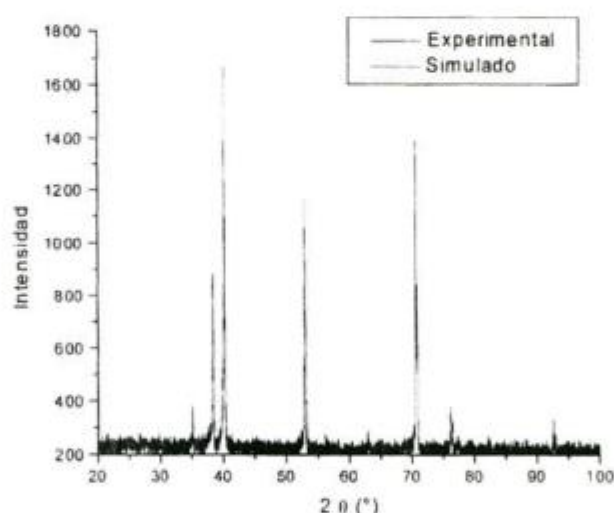


Figura 26/4: Diagrama experimental y simulado de una muestra obtenida a 560°C en aire a presión atmosférica durante 20 min.

Por medio de esta técnica también es posible medir tensiones internas dentro de un recubrimiento y densidad del mismo. En el primer caso podemos, a partir de la variación de la posición de los picos de difracción, conocer el estado tensional de la fase estudiada; dicho análisis ha sido realizado aquí de forma cualitativa destacando únicamente que la capa de óxido se encuentra comprimida respecto de un estado simulado sin tensiones internas [14].

No fue posible medir densidad de la capa de óxido debido que para ello se debe poder observar el pico del material base (Ti en nuestro caso). A partir de la observación de los picos de Ti y oxígeno se puede determinar si la capa es "porosa" comparándola con el valor real de la capa de óxido (el cual

puede conocerse por medio de OM y SEM). De esta forma, si por medio de RX determinamos un espesor el cual no se corresponde con lo observado por otras técnicas, dicha diferencia se asocia con la menor densidad de la fase presente [15].

Este análisis, utilizado en muchos casos para el estudio de recubrimientos, no fue aplicable al caso de las capas de óxido de Ti obtenidas a 940°C durante una hora debido a que el espesor de la misma no permite identificar los picos del material base Ti α .

4. 8 XPS

El análisis dispersivo en energía se realizó sobre dos muestras obtenidas a baja temperatura (amarilla, 350°C y azul, 560°C) con el fin de conocer qué óxido se presenta sobre la superficie de las mismas.

Por lo antedicho es que inicialmente se efectuó un espectro amplio o extendido (*Wide*) a ambas muestras para reconocer los elementos presentes en la superficie. En la Figura 27/4 se presenta el análisis realizado a la muestra amarilla; éste mostró la presencia de titanio, oxígeno y en menor medida otros elementos, como carbono, que contaminaban la superficie de la muestra. Los resultados hallados descartan la presencia de nitruros de titanio en la superficie debido a ausencia de nitrógeno.

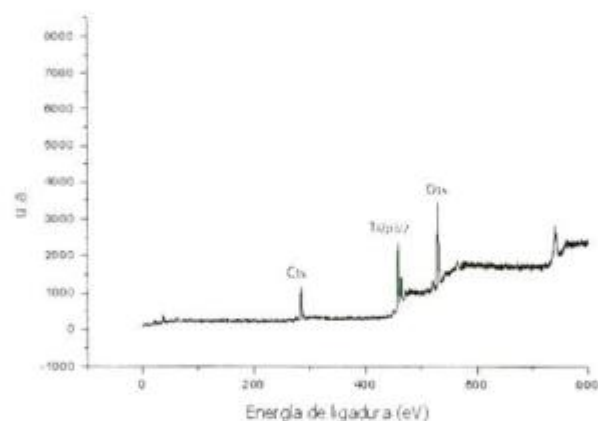


Figura 27/4: *Wide* realizado a la muestra amarilla obtenida a 350°C y presión atmosférica.

En este diagrama podemos observar los picos netos, correspondientes a los elementos presentes, montados sobre un fondo continuo y creciente; los picos están formados por los fotoelectrones provenientes de los diferentes niveles atómicos de los elementos presentes. Las energías cinéticas son mayores para los niveles atómicos menos ligados y la ubicación de los picos en el eje de energías permite la inmediata identificación de los elementos que les dieron origen.

En la Figura 28 se presenta el *wide* correspondiente a la muestra azul; al igual que el caso anterior los elementos hallados son titanio, oxígeno y carbono (en pequeña cantidad).

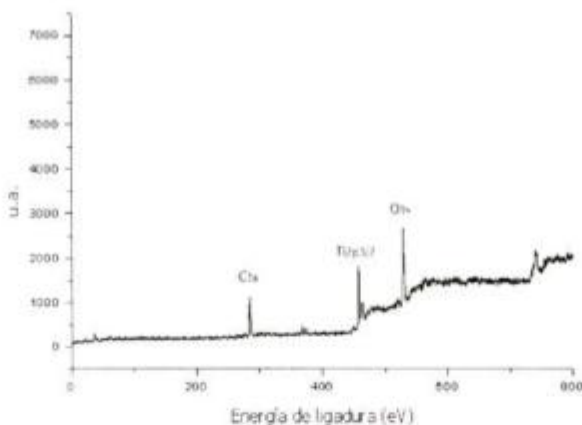


Figura 28/4: Wide realizado a la muestra azul obtenida a 560°C en aire a presión atmosférica.

Se considera que la sensibilidad superficial de XPS es de fracción de monocapa, razón por la cual se realizaron espectros angostos (*narrow*) los cuales abarcan una pequeña región del espectro *wide*. En los resultados hallados (ver Figura 29/4 a y 29/4b) podemos apreciar el desdoblamiento en el pico correspondiente al titanio relacionado con el estado de combinación química de este elemento.

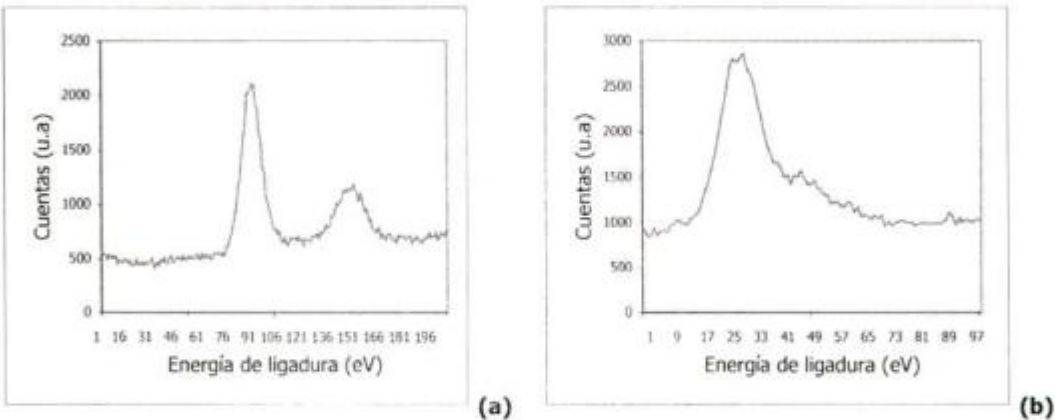


Figura 29/4: Narrows realizados a la muestra amarilla. (a) Pico que representa la presencia de Ti combinado, (b) pico correspondiente al oxígeno combinado

La principal característica de XPS es la posibilidad de brindar información del estado de composición química de los elementos que constituyen la superficie. Esto es debido a que los electrones son sensibles al entorno químico que rodea al átomo del cual provienen; de esta forma, sus valores difieren si se trata de un elemento puro o si se halla combinado con otros. Cuando un metal forma un óxido, cede electrones al oxígeno; de esta forma el apantallamiento de los electrones de valencia disminuye y los electrones interiores están más ligados al núcleo. Las energías de ligadura del metal combinado como óxido serán mayores que las del metal puro. El efecto contrario se registra en el oxígeno donde se producen corrimientos hacia energías de ligaduras menores.

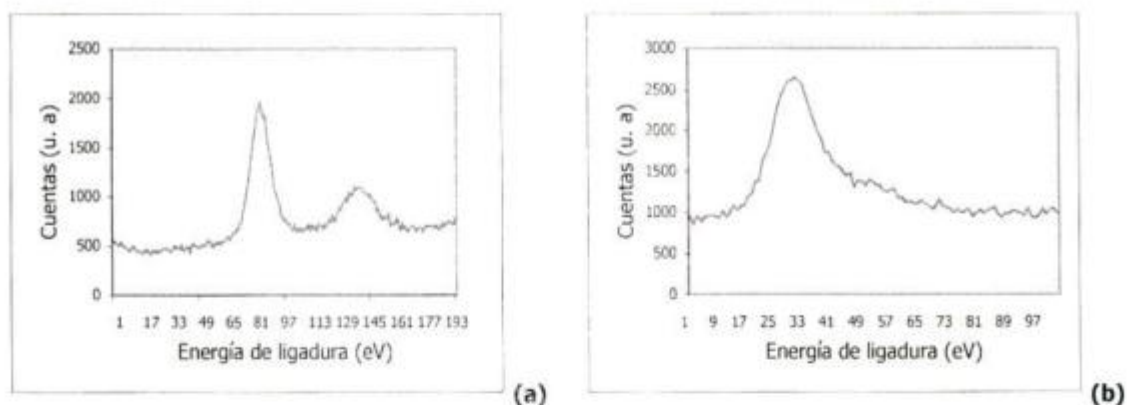


Figura 30/4: *Narrow* realizado a la muestra azul. (a) Pico que representa la presencia de Ti combinado, (b) representa la presencia de oxígeno combinado

A partir del primer *narrow* realizado (ver Figuras 29/4 y 30/4) se determinó la presencia de TiO_2 : 29.5% at de Ti y 70.5% at de O_2 para la muestra azul y 29% at de Ti y 71% at de O_2 para la muestra amarilla. Asimismo, y como se mencionó anteriormente, podemos observar un desdoblamiento en los picos de Ti.

En el caso de la muestra azul se pudo corroborar, por medio de esta técnica, que el óxido presente es rutilo (fase que no quedaba completamente determinada por medio de XRD).

Realizados los primeros *narrows* se efectuaron barridos con iones de un gas inerte (*sputtering*) de forma de remover controladamente material de la superficie y obtener así perfiles de concentración de elementos presentes a diferentes profundidades. Dichos *narrows* mostraron en ambos casos la presencia de óxidos de Ti subestequiométricos. Cabe destacar, sin embargo, que por medio de esta técnica no podemos asegurar que dichos óxidos hayan estado presentes en la superficie o si, por medio del *sputtering* realizado para efectuar dichos barridos, se hayan removido selectivamente los elementos más livianos conduciendo ello a una deficiencia de oxígeno en el óxido analizado. De esta forma no es posible asegurar que la estequiometría efectiva del óxido superficial sea la determinada por la técnica empleada.

4. 9 Microdureza

Los perfiles de microdureza fueron medidos en las muestras tratadas entre 1 a 10 hs.

En todos los casos, y como era de esperar, la dureza disminuyó desde la superficie (capa de óxido) de la muestra hacia el interior de la misma confirmando de esta forma el decremento de oxígeno. Asimismo se confirmó la existencia de una zona de difusión la cual se extiende desde la capa de óxido hasta la dureza perteneciente al material base.



Figura 31/4: Micrografía óptica de una muestra tratada a 940°C durante 40 min.

El error fue calculado contemplando el aportado por el microdurómetro y la dispersión propia de la medición. El primero está dado por el manual del instrumento, mientras que el segundo se calculó por medio de la teoría de errores. La dispersión en la medición se incrementa para la capa de óxido; esto es debido, en algunos casos, a la porosidad que presentó la misma siendo en otros casos adjudicada al pequeño espesor que presentaba.

A continuación se presentan los resultados para las muestras tratadas a 1 y 10h en las Figuras 32/4 y 33/4 respectivamente.

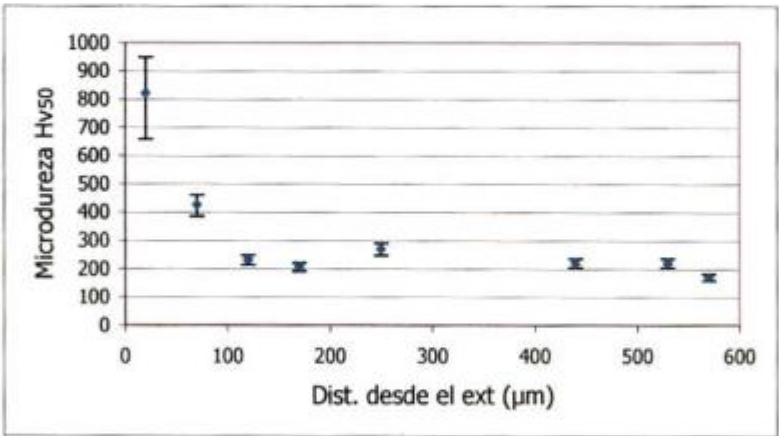


Figura 32/4: Perfil de microdureza obtenido de una muestra tratada a 940°C durante 1h en aire a presión atmosférica.

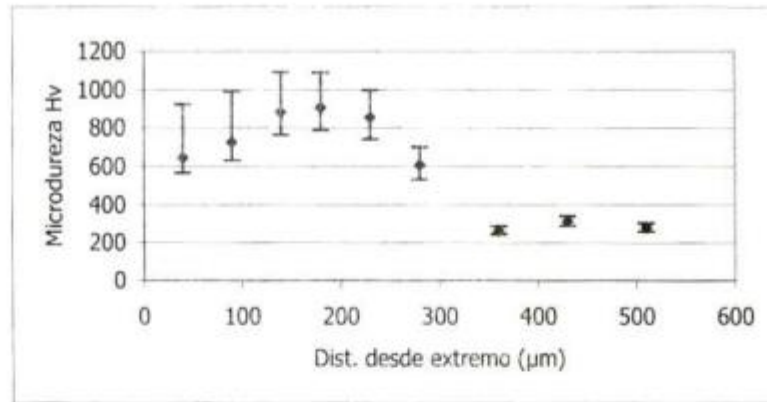


Figura 33/4: Perfil de microdureza obtenido de una muestra tratada a 940°C durante 10h en aire a presión atmosférica.

Por medio de la medición de la microdureza se pudo observar, una vez más, que la difusión de oxígeno en la muestra es pequeña para tiempos de tratamiento cortos (hecho que concuerda con la teoría). De esta forma la dureza interior del implante permanece cercana a la original.

Desde el punto de vista de las fuerzas interatómicas la dureza de un material aumenta debido a una alta energía de cohesión, una corta longitud de enlace y un alto grado de enlaces covalentes. Esto explica porque el óxido de titanio posee una dureza alta en comparación con el material base.

Por otro lado, generalmente en el material base el oxígeno se ubica intersticialmente en la red de Ti, incrementando la dureza gradualmente por las tensiones internas generadas.

4. 10 Adherencia

La adherencia es una propiedad asociada a la interfase entre el sustrato y el recubrimiento (en nuestro caso se analizó entre el material base y la capa de óxido) y depende de las fuerzas de unión atómica o de anclaje mecánico entre ambas. Los ensayos fueron realizados sobre las superficies obtenidas por medio de los diferentes tratamientos realizados presentando aquí los que mostraron un valor de carga crítica repetitivo.

La Figura 34/4 presenta una micrografía óptica de un ensayo de *Scrach Test* realizado a la superficie de una muestra de titanio oxidada. La Tabla IV/4 presenta los valores de carga crítica (L_c) obtenidos de dicho ensayo. Si bien los valores de carga crítica son bajos comparados con otros presentados por la bibliografía, dicho análisis fue utilizado para comparar los valores de adherencia entre los diferentes tratamientos.

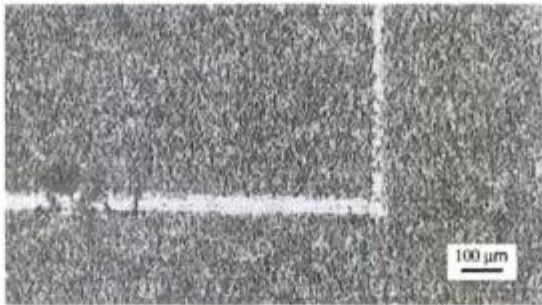


Figura 34/4: Micrografía de la superficie de una muestra obtenida a 940°C durante 50 min ensayada por medio del Test de rayado.

Tabla IV/4: Valores de carga crítica (Lc) obtenidos de los ensayos de *Scrach Test*

Tratamiento I		Tratamiento II		L _c [N] (Carga crítica)*
-----		940°C	60min	~ 12
560°C	20min	938°C	30min	10 - 17.4
560°C	6min	940°C	20min	6 - 7.3

* En todos los casos el valor de carga crítica corresponde a la carga a la cual se vió interrumpido el surco.

La muestra que presentó, dentro de su rango, el mayor valor de carga crítica fue aquella que se obtuvo por medio de dos tratamientos, una a baja temperatura seguido de uno a alta temperatura. Dado que los valores hallados corresponden a mediciones sobre diferentes muestras obtenidas con el mismo tratamiento se detalló el rango en el cual dichos valores fueron determinados. De la bibliografía se obtuvieron valores de carga crítica de 25N [16] para capas de óxido de titanio obtenidas por medio de plasma DC y de 0.5-1N [17] para el caso de muestras de base-γ titanio-aluminio oxidadas a una temperatura de 850°C.

Por medio de microscopía óptica se observó falla por saltado; en este tipo de falla el material que precede al paso del indentador es desprendido antes de que el mismo lo sobrepase. Sin embargo el tipo de fractura que se presentó mayoritariamente fue el de cohesivo-adhesivo resultante de la acumulación de tensiones en el sistema recubrimiento-sustrato en la región deformada y comprimida por el avance del indentador. La energía elástica de deformación acumulada en el material produce una falla adhesiva en la dirección perpendicular a la dirección de movimiento del indentador, que se propaga en el límite entre las regiones adheridas y no adheridas de la capa frente al mismo en forma de arco. Este arco produce fracturas las cuales liberan energía de deformación elástica acumulada en el material como resultado del indentador. Al continuar avanzando el indentador, se produce una nueva acumulación de energía elástica hasta que se produce una nueva falla. Esto explica conceptualmente la periodicidad de las fallas observadas en la Figura 34/4 [18].

De los resultados obtenidos podría determinarse que las muestras que sufrieron un "doble tratamiento" (tratamiento a baja temperatura seguido de uno a 940°C) presentaron parte de su rango de valores de carga crítica, L_c, mayores que aquellas que tenían un único tratamiento.

4. 11 Rugosidad

Los perfiles de rugosidad de las muestras sin tratar fueron comparadas con los obtenidos de las muestras tratadas. De esta forma pudo corroborarse que la capa de óxido copia la superficie del sustrato ya que la diferencia entre picos y valles se mantenía constante. Se tomaron perfilometrías de las muestras en el sentido del desbaste y perpendicular al mismo debido que la terminación superficial por desbaste provoca la mayor rugosidad en la dirección normal al mismo.

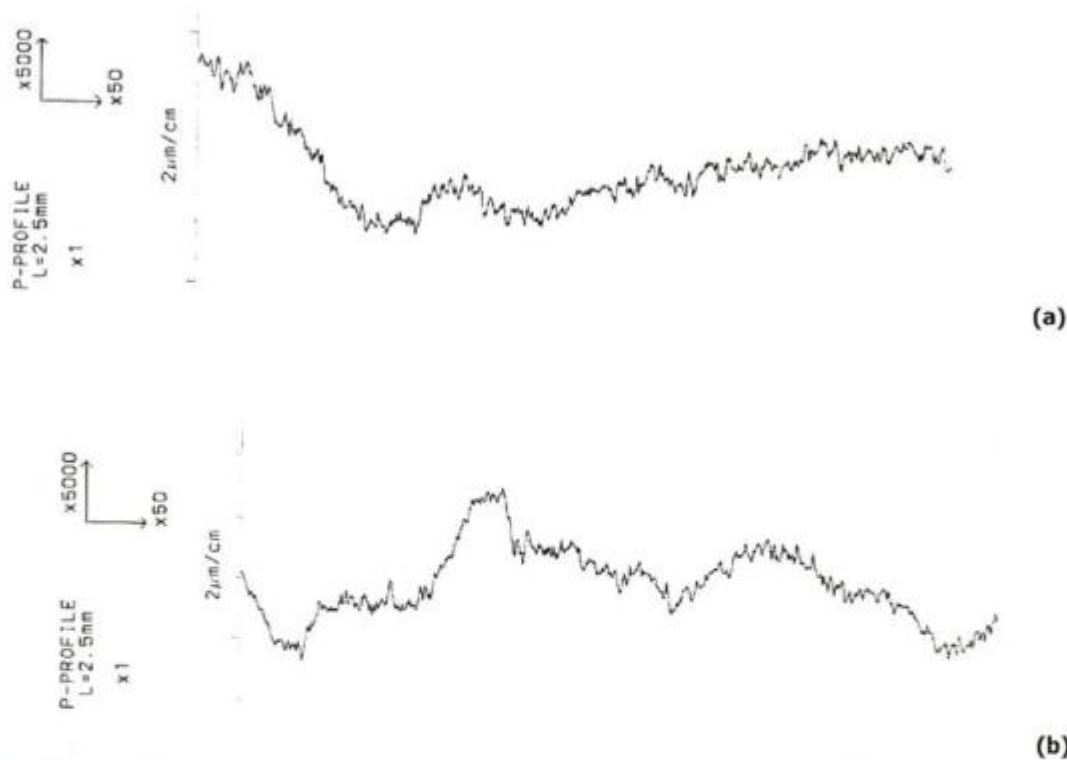


Figura 35/4: Perfiles de rugosidad superficial. **(a)** muestra de 1h, **(b)** medida perpendicular a la realizada en (a)

4. 12 Densidad

La densidad fue medida por medio del cálculo de volumen de poros por el método de densidad hidrostática.

Como fue comentado en el capítulo de Materiales y Métodos, este análisis se basa en la diferencia entre el peso de un objeto al aire y el peso del mismo sumergido en un líquido. Esta diferencia de pesos es debida al empuje hacia arriba que recibe todo el cuerpo sumergido en un fluido. El empuje es igual al peso del líquido de inmersión contenido en un volumen igual al del objeto.

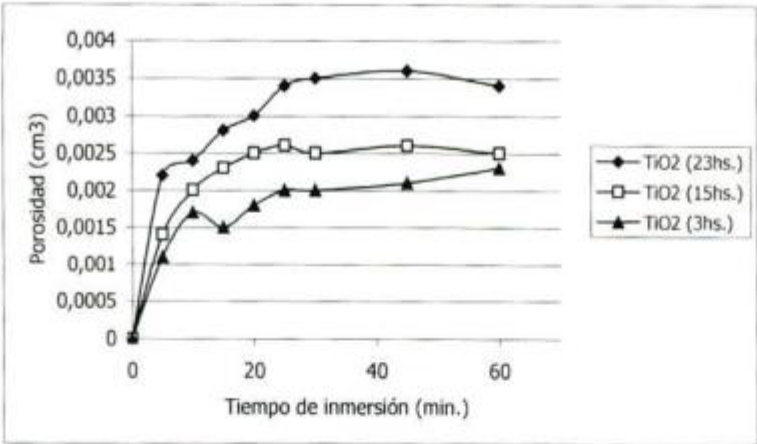


Figura 36/4: Representación del porcentaje de poros en función del tiempo de tratamiento.

Como podemos ver en la Figura 36/4 el “volumen de poros” aumenta para aquellas muestras obtenidas por medio de tratamientos prolongados. Esto podría deberse a que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento los poros presentes en el óxido se comunican formando grietas con lo cual el volumen que ahora es ocupado por líquido es mayor.

4. 13 Desgaste por cepillado.

El ensayo de desgaste por cepillado fue realizado a una muestra tratada a 940°C durante una hora (con óxido de titanio en su superficie) siendo comparada ésta con una de Admiral-composite de obturación a base de ORMOCAR fotopolimerable. Lote 320455, art. Nº 2443.

Este análisis, el cual suele utilizarse con la finalidad de cotejar el comportamiento al desgaste y la abrasión de *composite* y materiales de uso odontológico, simula el cepillado dental [19] o las condiciones clínicas. Sin embargo no se debe descuidar que dicho test realiza un cepillado en condiciones de laboratorio no contemplando la totalidad de los parámetros reales como pueden ser los efectos de la saliva, la variación sufrida por el cepillo, etc [19,20]. El valor comparativo utilizado en este caso fue la pérdida en peso de las muestras posterior al ensayo.

Los resultados se presentan en la Tabla V/4.

Tabla V/4: Datos obtenidos del ensayo de desgaste por el método de cepillado.

Muestra plana de óxido de titanio			
Peso inicial [g]	Peso después de 12.000 ciclos [g]	Peso después de 24.000 ciclos [g]	% de pérdida en Peso a 24.000
0.8502	0.8502	0.8502	0.000
0.8655	0.8654	0.8654	0.0116
0.8139	0.8139	0.8137	0.0246

Admiral-composite a base de ORMOCAR			
Peso inicial [g]	Peso después de 12.000 ciclos [g]	Peso después de 24.000 ciclos [g]	% de perdida en Peso a 24.000
0.3751	0.3740	0.3735	0.4266
0.3056	0.3047	0.3043	0.4254
0.2583	0.2571	0.2565	0.6969

Como podemos observar de la Tabla V/4 las muestras con óxido de titanio no mostraron un desgaste significativo comparado con las muestras con el *composite* utilizado en odontología.

4.14 Referencias

- [1] A. K. Sharma. Thin Solid Films, **208** (1992) p. 48-54
- [2] J. Alcisto, A. Enriquez, H. Garcia, S. Hinkson, M. Hahn, J. Foyos, J. Ogren, E. W. Lee, O. S. Es-Said. Engineering Failure Analysis, **11** (2004) p. 811-816.
- [3] J. Stringer. Acta Metallurgica, **8** (Nov. 1960) p. 758-766.
- [4] R. J. Wasilewski, G. L. Kehl. J. Of the Institute of Metals, **83** (1954-55) p. 94-104
- [5] D. David, P. Cremery, E. A. Garcia y G. Beranger. Titanium '80 Science and Technology. Proceeding of Fourth Internacional Conference on Titanium. Edited by: H. Kimura and O. Izumi, **4** (1980) p. 2811-2817.
- [6] D. L. Douglas, J. Van Landuyt. Acta Metallurgica, **14** (1966) p. 491-503
- [7] Laurence Lattaud, Danielle Ciosmak, Gilles Bertrand. Reactivity of solids **1** (1985) 57-73
- [8] Carlos Araoz, comunicación privada
- [9] Tor Hurlen, Journal of the Intitute of Metals, **89** (1960-61) p. 128-136.
- [10] I. Halley-Demoulin, C. Valot, D. Ciosmak, M. Lallemant, J. J. Heizmann, C. Laruelle. Materials Science Forum, **157-162** (1994) p. 521-528.
- [11] Ficha PDF 21-1276
- [12] Bull Alloy Phase Diagrams, Murray, J. L., Wriedt H. A. **8** 2 (1987) p. 148-165
- [13] L. Lutterotti and P. Scardi. J. Appl. Cryst, **25** (1992) p. 459-462.
- [14] Residual stresses: Measurement Using neutron diffraction, M. T. Hutchings. Concise encyclopedia of materials characterization. Robertw Cahn FRS. Eric Lifshin. Pergamon Press. p. 412-417
- [15] Norma Míngolo y María Ortiz. Séptimo Curso Latinoamericano. Procesamiento de materiales por plasma. CNEA-JICA (2004) p. 253-262
- [16] Y. X. Leng, J. Y. Yang, H. Sun, N. Huang. Surface and Coatings Technology **166** (2003) p. 176-182
- [17] J. Xia, X. Y. Li, H. Dong. Thin Solid Films **458** (2004) p. 212-222
- [18] Adolfo Rodrigo. Séptimo Curso Latinoamericano. Procesamiento de materiales por plasma. CNEA-JICA (2004) p. 195-215
- [19] N. Tanoue, H. Matsumura, M. Atsuta. Journal of dentistry **28** (2000) 355-359
- [20] Amar Dzabic. Institute of Odontology, Karolinska Institutet. Huddinge, Sweden.

5. Conclusiones

A partir de la realización de este trabajo, de la búsqueda bibliográfica y de la interacción con profesionales del área odontológica pudimos comprender que la perspectiva de los biomateriales es amplísima excediendo, inclusive, muchas de las expectativas esperadas en los primeros trabajos realizados por diversos autores. Con la aplicación de materiales inicialmente novedosos en otras áreas de la ciencia y la industria como son: el circonio en el área nuclear, el titanio, los cerámicos y los polímeros en la aeroespacial, y su exitosa incorporación al área de los biomateriales, se han desarrollado nuevas investigaciones las cuales prometen grandes avances. Hoy en día la investigación de los biomateriales no sólo está destinada a reemplazar y/o restaurar tejidos vivos y sus funciones sino también tienen la finalidad de proveer mejoras estéticas, sin sacrificar propiedades físicas y químicas. En base a esto, podemos afirmar que el objetivo principal de este trabajo (obtener un óxido blanco homogéneo, de color similar al diente, que cubra la superficie de muñones de implantes dentales de forma tal de evitar la aparición del color metálico propio del implante en el caso que los pacientes sufran retención de encías) ha sido alcanzado.

Los tratamientos térmicos realizados a diferentes temperaturas y tiempos presentaron capas de óxido de diferentes espesores evidenciado esto por los distintos colores observados en las muestras tratadas. Asimismo el color sobre la superficie se presentó homogéneo en las muestras decapadas comparadas con aquéllas que sólo habían sido desbastadas.

De los resultados obtenidos y de la bibliografía consultada podemos establecer que la capa de óxido es blanca y homogénea en períodos de tiempo superiores a 30 min y temperaturas mayores a la de transición α/β . Dicha capa cubre la totalidad de la superficie aún cuando la misma presente una geometría irregular, como es el caso de muñones y herramientas.

De la curva que representa el crecimiento del espesor de la capa de óxido en función del tiempo de tratamiento, se desprende que éste es parabólico.

Del análisis por medio de microsonda electrónica y microscopía óptica observamos que, la zona que sigue a la capa de óxido, con granos equiaxiales y libre de precipitados, se corresponde con una fase de mayor porcentaje de oxígeno que el material base.

Los perfiles de concentración de los elementos presentes en la capa de óxido son similares en todas las muestras analizadas; la diferencia entre los mismos recae en la profundidad a la que encontramos mayores porcentajes de oxígeno ya que no sólo la capa de óxido es mayor, para tiempos mayores, sino que también aumenta el contenido de oxígeno en solución.

Por medio del análisis de Difracción de Rayos X a diferentes profundidades de la capa de óxido de la muestra tratada durante una hora a 940°C se observó la presencia del óxido denominado Rutilo. El difractograma realizado en la superficie del material, posterior al pulido de la capa de óxido, mostró que los picos de $Ti\ \alpha$ presentan un doblete indicando que la fase presente posee un parámetro de red diferente el cual se encuentra en el rango correspondiente al Ti puro y al Ti con oxígeno en solución. La capa de óxido se encuentra comprimida, esto puede deberse a la ubicación de los átomos de O en la red de Ti.

El óxido de titanio posee una dureza alta en comparación con el material base. El material base mostró que la zona que sigue a la capa de óxido presenta una dureza mayor que el material sin tratar pudiéndose deber esto a la presencia de oxígeno, el cual se ubica intersticialmente en la red de Ti, incrementando la dureza gradualmente. Asimismo se observó que la difusión de oxígeno en la zona contigua a la capa oxidada aumenta con el incremento del tiempo.

Para el caso de las muestras obtenidas a baja presión de aire se observó que si bien el óxido obtenido era blanco y respondía al tipo rutilo no poseía adherencia, hecho que descartó el procedimiento ya que dicha característica es fundamental para la buena funcionalidad de la aplicación buscada.

Los estudios efectuados con XPS sobre las muestras tratadas a 360 y 560°C mostraron la presencia de un óxido superficial. Los *narrow* realizados sobre dichas superficies determinaron la existencia de óxido de titanio sub-estequiométrico aunque no puede asegurarse por medio de esta técnica que dicha estequiometría no haya sido provocada por los *sputtering* previos.

Los ensayos realizados mostraron que el tipo de falla de la capa es cohesivo-adhesivo observándose también falla por saltado. Se pudo observar que las muestras que sufrieron un tratamiento a baja temperatura seguido de uno a 940°C presentaron una adherencia mayor que aquellas que tenían un único tratamiento. Por ello se decidió realizar dos tratamientos sobre las muestras.

El volumen de poros se incrementa con el aumento del tiempo de tratamiento. Esto puede deberse a que a medida que incrementa el tiempo de tratamiento los poros presentes en el óxido se comunican formando grietas aumentando así el volumen medido en el ensayo.

Como se pudo observar del ensayo de desgaste las muestras con óxido de titanio no mostraron un desgaste significativo comparado con las muestras recubiertas con el *composite* utilizado en odontología.

De los resultados obtenidos se desprende que la obtención de un óxido blanco, parejo y uniforme es posible de alcanzar sobre implantes dentales de titanio comercialmente puro. El incremento del

tamaño de grano es un problema que no debe ser desatendido y se recomienda realizar tratamientos equivalente sobre titanio grado 5 (Ti6Al4V).

También cabe destacar como conclusión general que el tratamiento desarrollado es de fácil implementación en una línea de producción y su costo es bajo, por cuanto los mejores resultados se obtuvieron con tratamientos en aire.

Presentación en Congreso:

"Recubrimientos estéticos de TiO_2 para implantes dentales". M. E. de las Heras, M. J. Iribarren, F. Dymont y M. Barreiro. XXXVI Reunión Anual de la Sociedad Argentina de Investigaciones Odontológicas. División Argentina de la International Association for Dental Research. Potrero de los Funes, San Luis. Nov. 2003.