

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

Evaluación *in-vitro* e *in-vivo* de la factibilidad del empleo del circonio como material para la fabricación de implantes oseointegrables^(*)

Andrea Gomez Sanchez

Directores: Dr. Gustavo S. Duffó y Dra. Silvia M. Ceré

Lugar de trabajo: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) – División Corrosión – Universidad Nacional de Mar del Plata.

^(*) Tesis para optar al título de Doctora en Ciencia y Tecnología, mención Materiales
República Argentina
2011

Resumen

Se estudió la influencia del tratamiento superficial de anodizado en H_3PO_4 1 mol/L, a diferentes potenciales entre 3 y 30 V respecto del contraelectrodo, sobre el comportamiento *in vitro* e *in vivo* de circonio, con fines de evaluar la aptitud de este material para ser utilizado en implantes permanentes. El mismo estudio se llevó a cabo para titanio, con el fin de comparar los resultados obtenidos.

En una primera etapa, se determinaron las características superficiales de los materiales sin anodizar y anodizados. Con el anodizado se producen modificaciones en la topografía de ambos metales, por crecimiento de óxidos de forma no homogénea. En cuanto a la química superficial, se determinó la incorporación de P proveniente del electrolito. En circonio, se verifica un aumento de la rugosidad superficial en la nanoescala con el anodizado a potenciales crecientes. En titanio, en cambio, la rugosidad no aumenta de manera considerable con el anodizado.

Se estudió el comportamiento electroquímico de ambos metales en la solución de anodizado, a fin de relacionar las características superficiales de las películas de óxido con los resultados obtenidos en curvas de polarización anódicas y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Se estimó el espesor de los óxidos anódicos a partir de los resultados de EIS, utilizando el modelo de Brug, hallándose una relación lineal entre el espesor de las películas y el potencial de anodizado.

En la etapa de evaluación del comportamiento *in vitro*, se realizaron ensayos electroquímicos y de inmersión en solución simulada de fluido biológico (SBF). Se determinó que con el anodizado aumenta la resistencia a la corrosión de ambos sistemas, siendo superior tanto a 24 horas como luego de 30 días de inmersión el desempeño del circonio. Además, en circonio anodizado a 30 V luego de 30 días de inmersión se detectaron compuestos ricos en Ca-P consistentes, según los resultados de espectroscopía Raman, con hidroxiapatita. Este resultado es indicativo de bioactividad, de acuerdo con la norma ISO 23317:2007(E), aunque existe cierta controversia al respecto de tal afirmación en la literatura.

Finalmente, se realizaron ensayos de oseointegración para el circonio y titanio sin anodizar y anodizados a 30 V por medio de implantación por la técnica de *press fit* en ratas Wistar, determinándose el crecimiento óseo en ambos materiales, tanto anodizados como sin anodizar.

Abstract

The influence of the anodising process in H_3PO_4 1 mol/L at potentials between 3 and 30 V with respect to the counter-electrode on the *in vitro* and *in vivo* behaviour of zirconium, with the aim of evaluate the performance of this material as a permanent implant. The same study was carried out in titanium, to compare the obtained results on both metals.

First, surface characteristics of the materials anodised and in the as-received condition were determined. It was found that both the topography, by the non homogeneous growth of the oxides, and the surface chemistry by the incorporation of P from the electrolyte are modified with the anodising process. In zirconium, an increase of roughness in the nanoscale is verified when anodising at higher potentials. In titanium, on the contrary, roughness parameters do not increases considerably when anodising.

The electrochemical behavior of both systems was determined in the anodising solution, with the aim to correlate surface characteristics with the results obtained in anodic polarisation curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The thickness of the anodic oxides was estimated from EIS results, and a linear relationship between oxide thickness and anodising potential was found.

In the *in vitro* evaluation stage, electrochemical and immersion tests in SBF solution were carried out. It was determined that the corrosion resistance increases with anodisation on both systems. Zirconium has higher corrosion resistance both after 24 hours and 30 days of immersion in SBF. Ca-P rich compounds, consistent to hydroxyapatite according to Raman spectroscopy results, were detected after 30 days of immersion in SBF on zirconium samples anodized at 30 V. This result is indicative of bioactivity according to the international standard ISO 23317:2007(E); although there exists some controversy on such affirmation in the literature.

As a final stage, osseointegration tests were conducted on zirconium and titanium in the as-received condition and anodised at 30 V, using the press fit implantation technique on Wistar rats, and bone growth was determined in all the tested conditions.

Agradecimientos

Este trabajo se pudo llevar a cabo gracias a la generosidad en lo profesional y calidez humana de:

- Gustavo Duffó, quien me abrió las puertas de la Div. Corrosión del CAC, y me dijo que podía aprender corrosión (Ja!). Me formó durante los casi cuatro años que compartimos oficina, y me permitió seguir en el proyecto, desde un poco más lejos. Gracias por tantos buenos momentos, por las canastitas, por todo lo que aprendí viéndolos trabajar a vos y a Silvia día a día.
- Silvia Ceré, quien, sin conocerme, me invitó a no dejar la tesis por cuestiones de geografía. Por darme la oportunidad de completar este trabajo, en el INTEMA, y dirigir esta tesis. Enumerar las GRACIAS ocuparía más espacio que todos los resultados experimentales de esta tesis...
- Rómulo Cabrini, que me codirigió en CNEA, entusiasmado con realizar este proyecto. Y con tanta generosidad cedió su lugar como co-director, permitiéndome así continuar el trabajo en Mar del Plata.

Durante este trabajo, conté (por suerte!!) con la ayuda, aporte y apoyo de las siguientes personas, a las que quiero expresar mi sincero agradecimiento:

En CNEA:

- A Silvia Farina. Una amiga que me encontré en el 403, de la que aprendí muuucho más que corrosión.
- A Martín Rodríguez, por su apoyo, su amistad, por las discusiones de los primeros resultados de M-S y de impedancia.
- A Mabel Giordano por estar siempre.
- A todos los integrantes de la Div. Corrosión del CAC, por los lindos momentos compartidos.

En el Instituto Sabato:

- A la Dra. Alicia Sarce. Por su calidez, por su paciencia, por su dedicación hacia las personas que forman parte del posgrado.
- A Ana Kurcin y Valeria Hey por todo lo lindo que compartimos en BA y por facilitarme las cosas estando más lejos.
- A mis amigas las magister: Vanesa, Ana y Carolina. Las extraño muchísimo.

En INTEMA:

- A Jose, por invitarme a venir a charlar con su jefa. Por el entusiasmo de todos los días. Por las histologías. Por la semana de imprimir...
 - A Ale, Bea, Susana, Lucía, Mariela, Mariana, Ianina, Luciana y Marcela. Por los mates, el café de la mañana, las opiniones sobre como mandar las nenas al jardín y no morir en el intento. Por las salidas de chicas.
-

Agradecimientos

- A Seba Rodriguez por su buena predisposición para dar una mano, o las dos. Por su buen humor y la música.
- A Tato por las medidas de Raman, los intercambios de papeles y de opiniones.
- A Ale Miccio, Raul y Guga por las medidas de XPS. Y a Wido, claro.
- A Cacho, Pablo y Mariana hacer TODOS los intentos de medir por DRX estos oxiditos.
- A mis compañeros de las cátedras, Walter, Silvana, Analía y Andrea.
- Al Dr. Orellano, por su dedicación e interés por cada nueva idea para trabajar en conjunto.
- A los residentes del HIGA y a Valesca, por cuidar, alimentar, operar y... bueno, asistirnos en los estudios *in vivo*.
- A Jose (la misma jose...) y Marie por el día de edición – corrección – impresión... O sea, la última ayudita para que salga nomás la tesis.

A mi amiga Cecilia, que SIEEEEEMPRE está en mi vida y en mi profesión. Gracias por tu apoyo, por decirme que puedo. Por estar conmigo y compartir lo lindo y lo otro desde hace taaanto que mejor ni pienso. Gracias por intentar tantas veces medir por Reflectometría mis muestras.

A mi mamá y a mi papá. Por hacer siempre todo lo posible para que yo pueda lograr lo que se me pone adelante. Por pensar que puedo. Porque gracias a ustedes puedo.

A Romi y a Naty por creer y confiar en mí. Por compartir nuestras vidas, que es tan lindo.

A Mónica y Juan, y los S. de punta Toba, por el sol de enero que le dio forma a este trabajo... no me voy a olvidar de estas “vacaciones”!!! Por el cariño y el apoyo.

A Julia Ema y Martina Sol. Porque cada minuto de esta tesis les pertenece, como cada minuto de mi vida. Por hacer que todo valga más y sea más lindo, por compartirlo y festejar con ustedes, mis haditas.

Y a Fran, mi socio. Ojalá que sientas, como yo, que esto es otra cosa que logramos en equipo. Por apoyarme y darle valor a mis sueños. Y por intentar cada día hacérmelos realidad, como hasta ahora.

*Pasmo sempre quando acabo
qualquer coisa. Pasmo e desolo-me.
O meu instinto de perfeição deveria
inibir-me de acabar; deveria inibir-
me até de dar começo. Mas distraio-
me e faço. O que consigo é um
produto, em mim, não de uma
aplicação de vontade, mas de uma
cedência dela. Começo porque não
tenho força para pensar; acabo
porque não tenho alma para
suspender. Este livro é a minha
cobardia.*

F. Pessoa, Livro do desassossego, Trecho 152.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Capítulo I. Introducción

1. Biomateriales	1
2. Selección de biomateriales metálicos	3
2.1. Titanio y aleaciones para uso en implantología	5
2.2. Metales válvula	6
2.3. Circonio como material para implantes	8
3. Importancia de la superficie de implantes metálicos	12
4. Tratamientos de modificación superficial	13
4.1. Modificación superficial de circonio para inducir bioactividad mediante anodizado en medio ácido	17
5. Evaluación de materiales para implantes permanentes	18
6. Objetivos del presente trabajo	21

Capítulo II. Materiales y métodos

1. Electroodos	23
1.1. Materiales	23
1.2. Preparación de las muestras	23
2. Anodizado	24
3. Caracterización superficial	24
3.1. Determinación del color	25
3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
3.3. microscopía de fuerza atómica (AFM)	25
3.4. Espectroscopía dispersiva en energía (EDS)	25
3.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	26
3.6. Espectroscopía Raman	26
3.7. Difracción de rayos X (DRX)	26
4. Técnicas electroquímicas	27
4.1. Curvas de polarización anódicas	27
4.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	27
5. Estudios <i>in vitro</i>	28
5.1. Solución simulada de fluido biológico (SBF)	28
5.2. Ensayos de inmersión en SBF	29
5.3. Comportamiento electroquímico en SBF	29
6. Estudios <i>in vivo</i>	29

ÍNDICE DE CONTENIDOS

6.1. Animales y procedimiento operatorio	29
6.2. Preparación de muestras para el estudio histológico	31

Capítulo III. Crecimiento de las películas anódicas

1. Introducción	33
2. Curvas densidad de corriente – tiempo	35
3. Curvas de polarización anódicas	36
4. Espectroscopía de impedancia electroquímica	38
4.1. Titanio sin anodizar	38
4.2. Titanio anodizado a 12 V	38
4.3. Titanio anodizado a 24 V	39
5. Conclusiones	41

Capítulo IV. Caracterización superficial de las películas anódicas crecidas sobre Zr y Ti

1. Introducción	43
2. Color de las películas anódicas	44
3. Estructura cristalina de los óxidos anódicos	47
3.1. Difracción de rayos X	47
3.2. Espectroscopía Raman	51
3.2.1. Circonio	51
3.2.2. Titanio	53
4. Morfología de crecimiento de las películas anódicas	55
4.1. Análisis por SEM – EDS	55
4.1.1. Circonio	55
4.1.2. Titanio	58
4.2. Mapeos por espectroscopía Raman	61
4.2.1. Circonio	61
4.2.2. Titanio	65
5. Cambios en la topografía superficial inducidos por el anodizado	69
6. Análisis por XPS de la modificación química de la superficie inducida por el anodizado	76
6.1. Circonio	76
6.2. Titanio	78

ÍNDICE DE CONTENIDOS

7. Estimación del espesor de las películas anódicas mediante técnicas de análisis superficial	80
7.1. Perfiles de profundidad por XPS	81
7.2. Otras técnicas	85
7.2.1. AFM	85
7.2.2. Análisis del corte transversal de las muestras por FE-SEM	85
7.2.3. Reflectometría de rayos X (XRR)	86
8. Conclusiones	86

Capítulo V. Estudio electroquímico del circonio en la solución de anodizado

1. Introducción	89
2. Curvas de polarización anódicas	90
3. Estudio de la naturaleza electrónica de las películas anódicas	91
4. Espectroscopía de impedancia electroquímica	95
5. Estimación del espesor de las películas anódicas a partir de los resultados de EIS	102
6. Conclusiones	107

Capítulo VI. Estudio electroquímico del titanio en la solución de anodizado

1. Introducción	109
2. Curvas de polarización anódicas	109
3. Estudio de la naturaleza electrónica de las películas anódicas.	110
4. Espectroscopía de impedancia electroquímica	112
5. Estimación del espesor de las películas anódicas a partir de los resultados de EIS	117
6. Comparación entre el comportamiento electroquímico de Zr y Ti en H ₃ PO ₄ 1 mol/L.	119
6.1. Curvas de polarización anódicas	119
6.2. Mott-Schottky	120
6.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica	120
7. Conclusiones	120

Capítulo VII. Comportamiento *in vitro* del circonio

1. Introducción	123
-----------------	-----

ÍNDICE DE CONTENIDOS

2. Comportamiento electroquímico en SBF luego de 24 horas de inmersión	124
2.1. Curvas de polarización anódicas	124
2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica	125
3. Comportamiento electroquímico luego de 30 días de inmersión en SBF	129
3.1. Curvas de polarización anódicas	129
3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica	131
4. Modificación superficial luego de 30 días de inmersión en SBF	132
4.1. Circonio sin anodizar	132
4.2. Circonio anodizado a 30 V	134
5. Conclusiones	138

Capítulo VIII. Comportamiento *in vitro* del titanio

1. Introducción	139
2. Comportamiento electroquímico en SBF luego de 24 horas de inmersión en SBF	139
2.1. Curvas de polarización anódicas	139
2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica	140
2.3. Comparación entre el comportamiento electroquímico en SBF de circonio y titanio luego de 24 horas de inmersión	146
3. Comportamiento electroquímico luego de 30 días de inmersión en SBF	147
3.1. Curvas de polarización anódicas	147
3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica	148
3.3. Comparación entre el comportamiento electroquímico en SBF de circonio y titanio luego de 30 días de inmersión	150
4. Modificación superficial luego de 30 días de inmersión en SBF	150
4.1. Titanio sin anodizar	150
4.2. Titanio anodizado a 30 V	152
5. Correlación entre resultados <i>in vitro</i> sobre circonio y titanio y la modificación superficial en ambos sistemas obtenida por el anodizado	155
6. Conclusiones	155

Capítulo IX. Comportamiento *in vivo* del circonio y el titanio

1. Introducción	157
2. Estudio Histológico	157
3. Conclusiones	168

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Conclusiones	169
Trabajo futuro	171
Publicaciones	173
Referencias	175

Abreviaturas utilizadas en este trabajo

AES: Espectroscopía de electrones Auger (del inglés *Auger Electron Spectroscopy*)

AFM: Microscopía de fuerza atómica (del inglés *Atomic Force Microscopy*)

CE: Contraelectrodo

CPE: Elemento de fase constante (del inglés *Constant Phase Element*)

DRX: Difracción de rayos X

E.C.S.: Electrodo de calomel saturado

Ecorr: Potencial de corrosión

EDS: Espectroscopía dispersiva en energía (del inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*)

EIS: Espectroscopía de impedancia electroquímica

FE-SEM: microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (del inglés *Field Emission Scanning Electron Microscopy*)

HA: Hidroxiapatita

HFL: Modelo de campo alto (del inglés *High Field Model*)

M-S: Mott-Schottky

Nd: densidad de portadores

PBE: Electrodo parcialmente bloqueado (del inglés *Partially Blocked Electrode*)

PBS: Solución buffer de fosfato (del inglés *Phosphate Buffer Solution*)

PDM: Modelo de defectos puntuales (del inglés *Point Defect Model*)

RGB: Parámetro para la caracterización del color (del inglés *Red Green Blue*)

RBS: Espectrometría de retrodispersión Rutherford (del inglés *Rutherford Backscattering Spectrometry*)

SBF: Solución de fluido biológico simulado (del inglés *Simulated Body Fluid*)

SEM: Microscopía electrónica de barrido (del inglés *Scanning Electron Microscopy*)

XPS: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

XRR: Reflectometría de rayos X (del inglés *X-Ray Reflectometry*)

Capítulo I

Introducción

En este capítulo se describen los criterios de selección de materiales para ser utilizados como implantes permanentes. En particular, se indican los conceptos guía en el desarrollo de materiales metálicos que presenten bioactividad, resistencia a la corrosión y minimicen la tasa de rechazo. Se reseña la evolución del titanio y sus aleaciones, como el material más estudiado y ampliamente utilizado para este tipo de aplicaciones, haciendo hincapié en el estudio de la modificación superficial del material. Se presenta al circonio como una alternativa de biomaterial, indicando los antecedentes en la literatura. Por último, se detallan los objetivos de este trabajo de tesis.

Capítulo I

Introducción

En este capítulo se describen los criterios de selección de materiales para ser utilizados como implantes permanentes. En particular, se indican los conceptos guía en el desarrollo de materiales metálicos que presenten bioactividad, resistencia a la corrosión y minimicen la tasa de rechazo. Se reseña la evolución del titanio y sus aleaciones, como el material más estudiado y ampliamente utilizado para este tipo de aplicaciones, haciendo hincapié en el estudio de la modificación superficial del material. Se presenta al circonio como una alternativa de biomaterial, indicando los antecedentes en la literatura. Por último, se detallan los objetivos de este trabajo de tesis.

1. Biomateriales

De acuerdo a un trabajo reciente donde se reseñan diferentes aspectos del uso del titanio como biomaterial en ortopedia, son biomateriales aquellos materiales artificiales o de origen natural utilizados en la fabricación de estructuras o implantes, para reemplazar estructuras biológicas perdidas o que presentan deterioro por enfermedad, con el fin de restaurar una forma o función orgánica **[Geetha y col. (2009)]**. Es de notar la incorporación a esta definición de los objetivos funcionales de los biomateriales, que no se encuentra en definiciones más antiguas, como la que presentan Ratner y colaboradores, donde se define a un biomaterial como un material no-viable utilizado en un dispositivo médico, destinado a interactuar con el sistema biológico **[Ratner y col. (1996)]**.

La **Figura I.1.** contiene una descripción de la diversidad de aplicaciones, así como de tipos de materiales utilizados como biomateriales **[Mayes (2006)]**. El diseño y selección de biomateriales depende de la aplicación médica requerida. El amplio rango de propiedades mecánicas necesarias para reemplazar diferentes funciones o tejidos requiere la selección de diferentes familias de materiales: cerámicos **[Chevalier y Gremillard (2008)]**, polímeros **[Griffith (2000)]**, metales **[Helsen y**

Breme (1998), Kohn (1998)] o materiales compuestos [Ramakrishna y col. (2001)] para distintas aplicaciones.

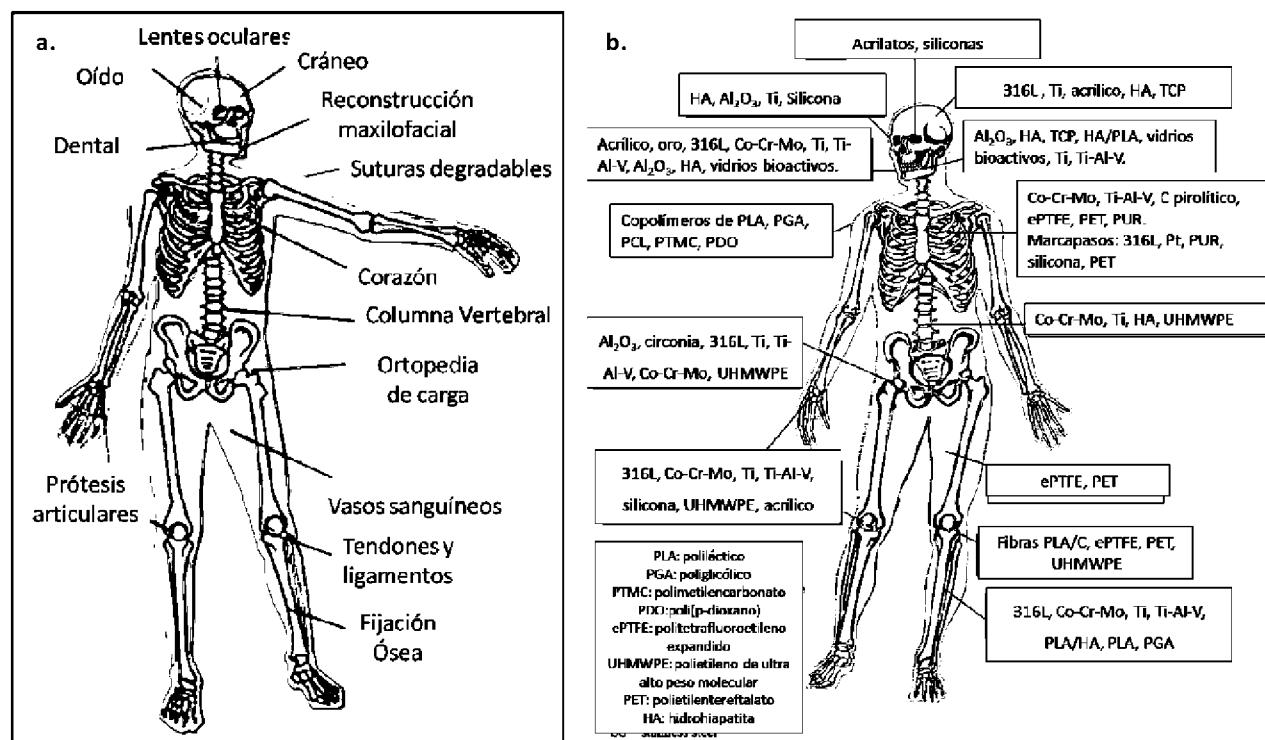


Figura I.1. a. Aplicaciones de materiales biomédicos. b. Materiales utilizados en diferentes aplicaciones biomédicas.

El desarrollo de nuevos biomateriales es un esfuerzo interdisciplinario que a menudo requiere de la colaboración de especialistas en materiales, ingenieros biomédicos, patólogos, clínicos y otros especialistas.

Con el fin de ser útiles por periodos cada vez más prolongados, los materiales para implantes deben ser no tóxicos y no causar reacciones alérgicas o inflamatorias en el cuerpo humano. El éxito de un biomaterial depende principalmente de las reacciones del cuerpo humano a la presencia del implante, y ésta es una medida de la biocompatibilidad del mismo. Los dos factores principales que influyen en la biocompatibilidad son la respuesta del organismo a la presencia del implante, y la degradación del material del implante en el organismo [Navarro y col. (2008)].

El uso de biomateriales ayuda a mejorar la calidad de vida y longevidad de los seres humanos, y en tal sentido se trata de un campo de crecimiento rápido, para responder a las exigencias de una población mundial que envejece **[Geetha y col. (2009)]**.

2. Selección de biomateriales metálicos

Los metales son seleccionados en diferentes funciones que requieren altas prestaciones mecánicas y estabilidad estructural. Diversos materiales metálicos han sido utilizados como biomateriales desde la antigüedad por diferentes culturas. Por ejemplo, los romanos, chinos y aztecas empleaban el oro en cirugía dental hace más de 2000 años **[Duffó (2005)]**.

En la actualidad, los principales usos de materiales metálicos corresponden a aplicaciones en odontología y ortopedia. Por ejemplo, los metales son esenciales en implantes ortopédicos permanentes y temporarios, fijadores óseos, articulaciones artificiales y fijadores externos. Existen, además, aplicaciones de materiales metálicos como parte de dispositivos complejos que realizan funciones específicas, tales como stents o válvulas cardíacas **[Hanawa (2002)]**.

Los problemas óseos y articulares dan cuenta de la mitad de las enfermedades crónicas en personas de más de 50 años en los países desarrollados. Proyecciones estadísticas indican que el porcentaje de individuos en esta franja de edad afectada por enfermedades óseas se duplicaría para el 2020 **[Bone and Joint Decade's Musculoskeletal Portal (2007)]**. Con este panorama en mente, a pesar de los importantes avances logrados en los últimos 50 años, cobra importancia fundamental el continuo desarrollo de materiales metálicos aptos para su uso en ortopedia. Los desafíos en este sentido incluyen:

- Minimizar los casos de rechazo de implantes.
- Maximizar los tiempos de reemplazo de prótesis por desgaste o deterioro.
- Optimizar y minimizar los costos de procesamiento.

Al ser implantados, los materiales entran en contacto de manera inicial con fluidos extracelulares como sangre y fluido intersticial. La concentración de iones cloruro en el plasma sanguíneo es de 113 mEq/L y en los fluidos intersticiales de 117 mEq/L

Capítulo I: Introducción

[Hanawa (1999)]. El cuerpo humano se comporta, por lo tanto, como un ambiente corrosivo, por lo cual los requerimientos de resistencia a la degradación para los materiales candidatos son exigentes **[Oliveira y col. (2004)]**.

Un material metálico para implantes permanentes debe poseer baja tasa de desgaste y alta resistencia a la corrosión, dado que estos dos factores son las principales causas de liberación de material metálico como iones o pequeñas partículas al medio biológico; y además corresponden al origen de las fallas funcionales de las prótesis por pérdida de sección eficaz para la carga mecánica o de funcionalidad por cambio en la geometría **[Scharnweber (1998)]**.

Existen tres familias de aleaciones metálicas que son utilizadas en implantes permanentes: aceros inoxidable austeníticos, aleaciones de Co-Cr-Mo, y aleaciones de titanio **[Hench y Ethridge (1982)]**. El costo de las mismas crece notablemente de las primeras a las últimas, y en el mismo sentido aumenta su rendimiento en servicio, cuyos indicadores principales son la capacidad de oseointegración y la tasa de liberación de iones metálicos al medio biológico. A pesar de su menor eficiencia en servicio, los aceros inoxidable son los materiales metálicos más utilizados en ortopedia en Argentina y en el resto de Latinoamérica, fundamentalmente en los servicios de salud pública **[Ballarre (2009)]**. La aleación más utilizada es la AISI 316 L, que es un acero inoxidable con bajo contenido de carbono.

El cuerpo humano posee metales en cantidades mínimas, combinados en moléculas orgánicas complejas. Los iones metálicos libres en el tejido pueden ser causantes de diversos fenómenos: ser transportados por los fluidos corporales, acumularse en diferentes órganos, producir reacciones alérgicas o alterar funciones celulares dando lugar a carcinomas **[Hanawa (2004), Kusy (2004)]**. En particular, Ni y Co son liberados del acero inoxidable y las aleaciones de Co-Cr, produciendo diferentes efectos tóxicos **[Steinemann (1998)]**. Aún las aleaciones de Ti generan inconvenientes, aunque en menor medida, debido a la acumulación de iones metálicos **[Jacobs y col. (1998)]**.

Las aleaciones de titanio se han utilizado en implantes permanentes desde mediados de los 60' **[Tengvall y Lundström (1992)]** y son hasta el momento la familia de

materiales metálicos más estudiados y con mayor grado de desarrollo y diseño con el fin de mejorar su rendimiento en diferentes condiciones biológicas.

Navarro y colaboradores dividen el desarrollo de materiales en ortopedia en tres generaciones. La primera generación corresponde a los denominados *materiales bioinertes*, que respecto de los metales se refiere a la selección de aquellos que no produzcan efectos tóxicos o rechazo a corto o mediano plazo. La segunda generación involucra el desarrollo de materiales *bioactivos* y *biodegradables*, incluyendo la modificación superficial de materiales bioinertes para promover la integración con el tejido circundante. La tercera corresponde a materiales diseñados para estimular respuestas específicas a nivel molecular *in vivo*, como son los *scaffolds* porosos para crecimiento óseo o liberación controlada de medicamentos (espumas metálicas) [Navarro y col. (2008)].

A partir de los 80' se introduce el concepto de “mejora en la respuesta *in vivo*” mediante el uso de materiales metálicos bioactivos [Navarro y col. (2008)]. La bioactividad se define como una propiedad superficial que provee la integración química de materiales sintéticos con el tejido vivo [Kim (2003)]. El concepto se refiere a cualquier interacción o efecto que un material induce en una célula, con el objetivo de activar respuestas y comportamientos específicos. La mineralización y acople entre el tejido óseo y el implante es uno de los procesos conocidos más eficientes para aumentar la bioactividad en implantes para reparación ósea y fijación. El requerimiento en este tipo de aplicaciones es la formación de hidroxiapatita (HA) *in vivo* en la superficie del material.

Ningún material metálico utilizado en ortopedia es bioactivo por sí mismo. La modificación superficial de materiales utilizados en implantología es uno de los métodos más utilizados para mejorar su desempeño *in vivo*, dado que la interacción del medio biológico con la superficie del implante en las primeras etapas de la osteogénesis es fundamental para el éxito o falla de la prótesis [Mendonça y col. (2008), Thomsen y Gretzer (2001)].

2.1. Titanio y aleaciones para uso en implantología

El titanio comercialmente puro grado 2 y la aleación Ti-6Al-4V son los materiales para implantes más comúnmente utilizados en los países desarrollados. Se trata de

materiales que originalmente fueron desarrollados para la industria aeroespacial y, debido a su alta resistencia a la corrosión y biocompatibilidad, ingresaron como alternativas que eventualmente ganaron el mercado de la industria biomédica [Schutz y Thomas (1987)]. El titanio puro posee una resistencia mecánica similar a la del acero inoxidable, con una densidad 55% menor, por lo que su resistencia específica es mucho más elevada que la de cualquier otro biomaterial metálico. Las aplicaciones del titanio como biomaterial incluyen su uso como implantes dentales y piezas para cirugía en ortodoncia, reemplazo de articulaciones para cadera, rodilla, hombro, columna y muñeca, material para fijación ósea como clavos, tornillos, tuercas o placas, dispositivos para marcapasos y válvulas cardíacas artificiales, instrumentos de cirugía y centrífugas de alta velocidad para sangre [Gheeta y col. (2009)].

El titanio y sus aleaciones son utilizados en implantes permanentes en ortopedia debido a sus adecuadas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y excelente biocompatibilidad [Solar (1979), Tengvall y Lundström (1992), Steinemann (1998)]. El titanio y sus aleaciones son capaces de integrarse fuertemente con el tejido óseo. Esta propiedad aumenta de manera significativa el desempeño a largo plazo de los dispositivos implantados, disminuyendo de manera importante los riesgos de pérdida o falla del implante [Navarro y col. (2008)].

Como desventajas, el titanio posee una limitada resistencia al corte, lo que lo hace poco eficiente para aplicaciones como tornillos o placas, y además posee baja resistencia al desgaste cuando se encuentra en contacto con otros metales, generando *debris* que puede dar origen a reacciones inflamatorias. Dadas estas limitaciones, la denominada primera generación de aleaciones de titanio posee una vida útil *in vivo* estimada entre 10 y 15 años [Geetha y col (2009)].

2.2. Metales válvula

En la **Figura I.2.** se muestran en color los denominados *metales válvula*: aluminio, titanio, vanadio, ytrio, circonio, hafnio, niobio, tungsteno y tantalio [Metikos-Hukovic y Grubac (2003)]. Debido a su bajo potencial electroquímico, los metales válvula reaccionan de manera casi inmediata con agua u oxígeno para formar una capa pasiva densa y compacta. La presencia de estos óxidos protectores, confieren a

Capítulo I: Introducción

estos metales una excelente resistencia a la corrosión en diversos medios [Michaelis (2008)].

La imagen muestra una tabla periódica de los elementos. Los metales de transición, que son el foco del texto, están resaltados en gris. Estos se encuentran en el bloque d, entre los grupos 3 y 10, y en el bloque f (lantánidos y actínidos) que se sitúan por debajo de la tabla principal. La tabla incluye los símbolos de los elementos, sus nombres completos y algunos datos adicionales como el número atómico y el peso atómico.

Figura I.2. Tabla periódica de los elementos. En gris se señalan los metales válvula.

Se trata de metales de transición que tienen la capacidad de formar sobre su superficie óxidos coherentes con el sustrato, termodinámicamente estables y de diferente grado de semiconductividad, que no se disuelven una vez formados (excepto en algunos casos en HF concentrado) y bloquean las reacciones de transferencia de electrones anódicas, pero no las catódicas [Chappell y Leach (1980)].

La extremadamente alta afinidad de estos metales por el oxígeno hace que posean en aire o en electrolitos oxigenados una capa de óxido superficial de unos pocos nanómetros que protege al metal subyacente de los procesos corrosivos, a la vez que se re-forma a velocidad alta cuando es destruida [Hurlen y Gulbrandse (1994)]. Debido a ello, los metales válvula son utilizados en diversas aplicaciones donde cobra importancia la resistencia a la corrosión. Además, los óxidos de esta familia de metales poseen interesantes propiedades electrónicas derivadas de su naturaleza semiconductora o aislante [Habazaki y col (2005a), (2005b), Metikos-Hukovic y Grubac (2003)].

Recientemente, y debido a algunos resultados donde el V y Al, principales aleantes del titanio para aplicaciones biomédicas en ortopedia, han mostrado cierta relación con afecciones graves [Nag y col. 2005], la búsqueda de aleantes para el titanio se ha centrado en el uso de metales válvula, debido a su excelente resistencia a la corrosión, y baja toxicidad. En la **Tabla I.1.** se reproduce el orden de citotoxicidad presentado por Hanawa, donde queda de manifiesto la interesante posición dentro del ranking de los iones de Zr, Ta, Hf y Nb, incluso frente al Ti [Hanawa (2002)].

Tabla I.1. Orden de citotoxicidad de iones metálicos en células L929 (fibroblastos) y MC3T3-E1 (células ontogénicas). En rojo, iones metálicos provenientes de las aleaciones más utilizadas en implantes permanentes: acero inoxidable, aleaciones Co-Cr-Mo y Ti-6Al-4V. En azul, iones metálicos de metales válvula.

L929	Cr ⁶⁺ > Cd ²⁺ > V ³⁺ > Ag ⁺ > Hg ²⁺ > Sb ³⁺ > Hg ⁺ > Ti ³⁺ > Ga ³⁺ > Cu ²⁺ > Mn ²⁺ > Co ²⁺ > Zn ²⁺ > Be ²⁺ > Ni ²⁺ > Sn ²⁺ > In ³⁺ > Ir ⁴⁺ > Tl ⁺ > Pd ²⁺ > Y ³⁺ > Cu ⁺ > Rh ³⁺ > Pb ²⁺ > W ⁶⁺ > Cr ³⁺ > Bi ³⁺ > Ti ⁴⁺ > Cs ⁺ > Hf ⁴⁺ > Mo ⁵⁺ > Zr ⁴⁺ > Ta ⁵⁺ > Ba ²⁺ > Rb ⁺ > Nb ⁵⁺ > Al ³⁺ > Fe ³⁺ > Ru ³⁺ > Fe ²⁺ > Sr ²⁺ > Li ⁺ > Sn ⁴⁺
MC3T3-E1	Cd ²⁺ > In ³⁺ > V ³⁺ > Be ²⁺ > Sb ³⁺ > Ag ⁺ > Hg ²⁺ > Cr ⁶⁺ > Co ²⁺ > Bi ³⁺ > Ir ⁴⁺ > Cr ³⁺ > Hg ⁺ > Cu ²⁺ > Rh ³⁺ > Ti ³⁺ > Sn ²⁺ > Ga ³⁺ > Pb ²⁺ > Cu ⁺ > Mn ²⁺ > Tl ⁺ > Ni ²⁺ > Zn ²⁺ > Y ³⁺ > W ⁶⁺ > Fe ³⁺ > Pd ²⁺ > Fe ²⁺ > Ti ⁴⁺ > Hf ⁴⁺ > Ru ³⁺ > Sr ²⁺ > Sn ⁴⁺ > Ba ²⁺ > Cs ⁺ > Nb ⁵⁺ > Ta ⁵⁺ > Zr ⁴⁺ > Al ³⁺ > Mo ⁵⁺ > Rb ⁺ > Li ⁺

Las nuevas aleaciones de titanio actualmente en desarrollo hacen uso de niobio, circonio y tantalio en lugar de vanadio [Lopez y col. (2001)]. Entre otras, se puede mencionar a las aleaciones Ti-35Nb-7Zr-5Ta, Ti-50Zr%, Ti6Al7Nb y Ti5Al2,5Fe [Taddei y col. (2004), Li y col. (2004a), (2004b), Navarro y col. (2008)].

2.3. Circonio como material para implantes

A pesar de que el circonio es a menudo descripto como un material raro o exótico, se trata en realidad de un elemento de gran abundancia en la corteza terrestre. La fuente más importante del Zr es el circón, ZrSiO₄, que forma parte de la arena de playa en diferentes regiones del planeta [Yau y Webster (1987)].

Así como el desarrollo de las aleaciones de titanio tuvo su origen en la industria aeroespacial, el principal uso del circonio metálico, y propulsor del desarrollo de su metalurgia es la industria nuclear [Robertson (1981), Bertrand (2003), Benaboud y col. (2007)]. El circonio es el material utilizado para fabricar componentes de la

región del reactor en contacto con los elementos combustibles (vainas, tubos de presión, espaciadores, entre otros), debido a que posee una sección eficaz para la absorción de neutrones mucho menor que el resto de los metales [Langford y Mooder (1978), IAEA-TECDOC-996 (1998), Zandern y Köster (2004)]. Esta propiedad dicta que la eficiencia de los neutrones para pasar a través del material y llegar a las pastillas de uranio que están en su interior con la energía necesaria para colisionar con el núcleo y producir la fisión, es mucho mayor en Zr que en otros metales. En las condiciones de operación del reactor (en general agua pesada a altas temperaturas y presiones), el metal se encuentra pasivo [Raj y Mudali (2006), Adamson y col. (2007)].

El comportamiento químico de Ti y Zr es muy similar en diversos medios: en relación a las aplicaciones nucleares, ambos son susceptibles a la corrosión intergranular y a la corrosión bajo tensión en presencia de haluros [Farina (2002), Duffó y Farina (2005)].

La selección de Zr como material alternativo al Ti en aplicaciones biomédicas es casi inmediata si pensamos en la similitud de ambos metales en cuanto a su comportamiento químico, mecánico y frente a la corrosión.

La biocompatibilidad del circonio *in vitro* fue evaluada por Saldaña y colaboradores mediante ensayos de adhesión celular y cultivo de células osteoplastias, obteniéndose resultados comparables con los del titanio puro [Saldaña y col. (2007)]. Algunos estudios *in vivo* han demostrado que el circonio y algunas de sus aleaciones tienen la capacidad de promover la oseointegración, y que su citotoxicidad es muy baja, en algunos casos menor a la del titanio [Cabrini y col. (1993), Costa y col. (1994), Guglielmotti y col. (1997)]. A pesar de que la biocompatibilidad del circonio lo convierte en buen candidato para aplicaciones biológicas, su comportamiento *in vitro* e *in vivo* no ha sido aún sistemáticamente estudiado.

Como elemento de aleación del Ti, Okazaki y Gotoh encontraron una menor tasa de liberación de iones al medio para la aleación Ti-15Zr-4Nb-4Ta que para la clásica Ti-6Al-4V o la aleación Ti-6Al-7Nb libre de V [Okazaki y Gotoh (2005)]. Ellos determinaron por espectroscopía de emisión atómica inducida por plasma, que la

cantidad de iones (Zr+Nb+Ta) resultó considerablemente menor que las de (Al+Nb) o (Al+V) de las respectivas aleaciones, y que además la aleación con Zr presentó una menor liberación de iones Ti al medio. López y colaboradores determinaron que aleaciones de titanio con Zr (Ti-13Nb-13Zr y Ti-15Zr-4Nb) resultaron más resistentes a la corrosión en solución de Hank que el metal puro o la aleación Ti-7Nb-6Al [López y col. (2002)].

El buen comportamiento *in vivo* del circonio ha sido atribuido a la presencia de una capa de óxido superficial protector que se forma en aire o electrolitos oxigenados. Esta película superficial disminuye la velocidad de corrosión del metal, minimizando la liberación de iones al medio biológico y facilitando la oseointegración [Hiromoto y col. (2002), Hanawa (1999), Kohn (1998), Patel y Spector (1997)].

El circonio ha comenzado a ser utilizado recientemente en implantes coxofemorales debido a su buena resistencia al desgaste, capacidad de oseointegración y velocidad de liberación de iones al medio biológico menor que el acero inoxidable [Blumenthal (1976), Met y col. (2003), Sherepo y Red`ko (2004), Lee y col. (2009)]. La aleación Zr-2,5Nb, bajo el nombre comercial Oxinium está siendo ampliamente utilizada desde el 2000 en implantes de cadera denominados “Premium” [Tosdale (2000), Richardson (2001), Stojilovic y col. (2005), Gioe y col. (2010)]. Se trata de un producto comercial con un tratamiento superficial de crecimiento de óxido hidrotermal para dar como resultado una superficie de circonia cerámica de >5 micrones en implantes femorales. El circonio oxidado es un nuevo material que combina la resistencia mecánica del metal con las propiedades al desgaste de un cerámico. La tasa de rechazo y falla de este tipo de prótesis está siendo actualmente estudiada. Los resultados de estudios clínicos, que se encuentran en trabajos posteriores al año 2009, muestran un desempeño en servicio equivalente a la de las aleaciones de Cr-Co, no encontrándose efectos adversos o tasas de rechazo mayores que las de este material [Good y col. (2005), Hunter y col (2005), Hernigou y col. (2007), Gioe y col. (2010), Kim y col. (2010)]. Recientemente, Innocenti y colaboradores realizaron un estudio clínico de revisión de casos de como mínimo 5 años de implantación, reportando la tasa de supervivencia y resultados clínicos de implantes femorales de circonio anodizado entre 2001 y 2003. Los resultados indican una tasa de supervivencia del 98,7% a 7 años. No se reportan casos de remisión, y solo se reporta

Capítulo I: Introducción

un componente fallado por pérdida séptica. A pesar de que en estos implantes el tratamiento superficial no tiene por objetivo promover la oseointegración, estos resultados refuerzan el motivo por el cual es atractivo el estudio del sistema circonio/óxido de circonio como biomaterial para implantes permanentes **[Innocenti y col. (2010)]**. Estos reportes no incluyen caracterización superficial del material, ni estudios de su resistencia a la corrosión.

La circonia (ZrO_2) ha sido ampliamente estudiada y utilizada como biomaterial cerámico, principalmente en aplicaciones dentales. Se ha encontrado que posee numerosas ventajas sobre otros materiales cerámicos, debido a su resistencia mecánica y al desgaste, sumados a su excelente biocompatibilidad **[Piconi y Maccauro (1999), Carinci y col. (2004), Deville y col. (2003), Chevalier y Gremillard (2008), Adolfsson y Hermansson (1999), Schultze-Mosgau y col. (2000)]**. Se trata de un interesante antecedente para nuestro estudio, dado que es el óxido de circonio que cubre al metal quien se encuentra en contacto con el medio biológico.

En la **Tabla 1.2.** se comparan algunas propiedades de circonio, titanio y hueso humano **[Schutz y Thomas (1987), Yau y Webster (1987), Katti (2004)]**. Si bien la resistencia específica del circonio es menor que la del titanio, y su mayor densidad lo aleja de los valores correspondientes al tejido óseo, las ventajas fundamentales del circonio respecto de su resistencia a la corrosión y al desgaste, lo califican como material a ser estudiado como alternativa al titanio. La formación de un material “mixto” metálico – cerámico, muy interesante en el desarrollo de prótesis acetabulares, lo posicionan como un material muy adecuado, dado que en titanio no es posible ese tipo de diseño porque los óxidos de titanio no poseen buena resistencia al desgaste.

Tabla 1.2. Algunas propiedades de Ti, Zr y hueso **[Schutz y Thomas (1987), Yau y Webster (1987), Katti (2004)]**.

	Titanio	Circonio	Hueso
Densidad (g/cm^3)	4,51	6,49	18-22
Estructura cristalina	Hexagonal	Hexagonal	Macromolécula entrecruzada
Resistencia última a la tracción (MPa)	344	379	85-150
Fluencia (MPa)	275	207	
Elongación a rotura	20%	16%	1,3-1,5
Módulo de elasticidad (GPa)	105	99,1	7-30

3. Importancia de la superficie de implantes metálicos

La falla de los implantes y su pérdida de funcionalidad ocurre a menudo debido a la falta de capacidad de la superficie de un implante para integrarse al tejido óseo adyacente debido a un movimiento micrométrico. El resultado de este comportamiento es la necesidad de reemplazo del implante, que implica una nueva cirugía. Cuando no existe una buena integración entre el implante y el hueso se forma un tejido fibroso entre ambos. Por lo tanto, en el desarrollo de materiales para implantes, se debe considerar la obtención de una superficie adecuada para lograr la integración con el hueso adyacente ya que la química, rugosidad y topografía superficial juegan un rol fundamental en la oseointegración [Ellingsen (1998)].

Dado que la superficie juega un rol fundamental en la respuesta de los tejidos a la presencia del metal, la caracterización superficial de los materiales candidatos a ser utilizados como implantes permanentes es un tema de importancia clave. La correlación entre las características superficiales y el comportamiento en medio biológico es fundamental para determinar las mejores condiciones para la superficie de implantes permanentes. Existen algunos aspectos de la interacción temprana entre la superficie del implante y el medio que aún no se encuentran completamente resueltos.

La influencia de la topografía superficial ha sido ampliamente estudiada en el caso de titanio. Se ha demostrado que modificaciones en la química de la superficie de estos materiales tienen un efecto en la velocidad de oseointegración. Se trata de un problema multiescala, con un rango que va desde algunas micras, donde la topografía superficial modifica el área efectiva de contacto entre el implante y el hueso [Mendonça, y col. (2008), Davies y col. (2007)] y las decenas de nanómetros, donde la influencia de las especies presentes en la superficie pueden modificar las primeras etapas para la nucleación y crecimiento de compuestos de Ca-P que preceden la formación de hidroxiapatita [Oliveira y col. (2003), Barrere y col. (2004)].

Numerosos estudios han dado pruebas de que la respuesta *in vivo* de implantes de titanio y sus aleaciones puede ser mejorada por medio de tratamientos superficiales adecuados para aumentar la velocidad de oseointegración. Estos resultados muestran que gran parte del esfuerzo en pos del desarrollo de nuevos implantes

tiene como finalidad el estudio de las superficies en la nano y micro escala, pues se cree que en la comprensión de los fenómenos que ocurren en este sistema radican las claves para alcanzar un aumento de la longevidad funcional del implante en el cuerpo humano. La química y la topografía superficial, juntas o por separado, juegan un rol fundamental en la respuesta ósea a los implantes oxidados superficialmente. Esa es la conclusión de un extenso trabajo de caracterización superficial de óxidos térmicos y anódicos sobre titanio, complementado con resultados *in vivo* de torque a la remoción realizado por Sul y publicado en *Biomaterials* en el 2003 [Sul (2003)].

4. Tratamientos de modificación superficial

La bioactividad es inducida en materiales para implantes permanentes a través de la modificación superficial de acuerdo a dos criterios de diseño claramente diferentes:

- El recubrimiento de la superficie de los metales con un cerámicos bioactivo (HA o vidrios bioactivos). Diversos estudios indican que la oseointegración ocurre a una velocidad mayor en superficies ricas en Ca-P que en otras superficies de similar topografía o acabado superficial [Suzuki y col. (2006), Feng y col. (2004), Baker y col. (2006)].
- La modificación de la química superficial y/o topografía del material para obtener la deposición de cerámicos bioactivos *in vivo* o para inducir la adhesión de proteínas o células, u otras interacciones material/tejido. La superficie bioactiva es generada mediante cambios en la topografía y la incorporación como impurezas de elementos que modifican la química superficial, sin alterar la composición global del compuesto en contacto con los fluidos biológicos.

En la **Tabla I.3.** se resumen algunos de los métodos más utilizados para la modificación superficial del titanio y sus aleaciones, agrupados de acuerdo a estos criterios de diseño.

Tabla I.3. Tratamientos de modificación superficial según criterio de diseño. F. Fortalezas, D. Debilidades.

Recubrimiento de superficies metálicas con cerámicos bioactivos (HA o vidrios bioactivos)			
Método	Características del proceso	Espesor	Referencias
Plasma Spray	Un flujo de gas que contiene partículas de HA en suspensión pasa a través del arco eléctrico creado entre dos electrodos y se convierte en plasma. El material impacta sobre el metal a recubrir a alta	50 - 200 μm	Souto y col. (2003) Ergun y col. (2003)

Capítulo I: Introducción

	velocidad y elevada temperatura, lográndose la adhesión. F. El método ha sido desarrollado hasta su implementación a escala industrial, aun en geometrías complejas. D. Baja adhesión del recubrimiento. Equipamiento costoso. Escasa homogeneidad en composición, cristalinidad y porosidad. Tensiones residuales.		Oliveira y col. (2003)
Sputtering magnético	Un dispositivo magnético genera una diferencia de potencial (~ 3000 V) entre el sustrato a recubrir (cátodo) y un blanco del material de recubrimiento (vidrio bioactivo). Se desprenden iones del ánodo y colisionan con el cátodo, adhiriéndose fuertemente a su superficie. F. El recubrimiento posee la misma composición del blanco utilizado. D. Se requieren pos tratamientos a alta temperatura para cristalizar el recubrimiento, que se deposita como amorfo sobre la superficie. Equipamiento costoso y actualmente de escala laboratorio. Difícil de realizar en geometrías complejas.	200 - 500 nm	Berbecaru y col. (2010)
Electrodeposición catódica de películas de fosfato de calcio	El material a ser recubierto funciona como cátodo de una celda electroquímica. El electrolito es una solución que contiene los iones que se quieren depositar sobre el sustrato (Ca, P). La temperatura, densidad de corriente, potencial catódico aplicado y tiempo de tratamiento son algunos de los parámetros que determinan la formación de un recubrimiento de características deseadas en cuanto a fases presentes y cristalinidad, así como en la adhesión del recubrimiento al sustrato. F. Equipamiento sencillo. Apto para geometrías complejas. D. La presencia de burbujas durante el proceso dificulta la adhesión y homogeneidad de los recubrimientos. En gral. se requieren pos tratamientos a altas temperaturas para aumentar la cristalinidad de los depósitos. La composición de los compuestos Ca-P es difícil de controlar.	15 - 60 μ m	Park y col. (2006) Rakngarm y Mutoh (2009)
Deposición electroforética	Una suspensión de hidroxiapatita, vidrios bioactivos o compuestos de Ca-P en forma de partículas nano a micrométricas se somete a una diferencia de potencial en una celda donde el sustrato metálico a recubrir funciona como cátodo. Las partículas cargadas colisionan y se adhieren al sustrato. F. Equipamiento sencillo. Apto para geometrías complejas. Control de la composición del recubrimiento.	20 - 60 μ m	Ducheyne y col. (1990) Balamurugan y col. (2009) Huang y col. (2010).

Capítulo I: Introducción

	D. Pos tratamientos térmicos a temperaturas altas (600-900°C) en atmósfera controlada. Alta porosidad, baja adherencia.		
Métodos biomiméticos	Deposición <i>in vitro</i> de compuestos ricos en Ca-P a partir de soluciones ricas en iones presentes en los fluidos biológicos. F. Equipamiento sencillo. Condiciones <i>suaves</i> de proceso. Se puede adaptar a geometrías complejas. D. En gral., requiere de pre tratamientos en medios alcalinos por tiempos prolongados (12-72) hs, a temperaturas moderadas (60-100 °C) y pos tratamientos a temperaturas elevadas. Baja homogeneidad y difícil control de la composición y cristalinidad.	1 – 20 μm	Hsu y col. (1998) Habibovic y col. (2002) Oliveira y col. (2003) Oh y col. (2003) Jonášová y col. (2004) Ryu y col. (2008) Lin y Yen (2006)
Modificación de la química y/o topografía superficial del metal para obtener la deposición de cerámicos bioactivos <i>in vivo</i> o inducir interacciones material/medio biológico.			
Tratamiento alcalino	Inmersión del material en una solución acuosa concentrada de NaOH durante 24 hs, con posterior tratamiento térmico a 600°C, para formar una capa de gel de titanato de sodio. F. Equipamiento sencillo. Adaptable a geometrías complejas. D. Tratamiento térmico a altas temperaturas.	1-5 nm	Kim y col. (1996) Wang y col. (2003) Wang y col. (2008) Faure y col. (2009) Uchida y col. (2002)
Tratamiento en peróxido	Inmersión del metal en soluciones concentradas de H₂O₂ a temperaturas moderadas (50-80°C) para engrosar la película de óxido superficial y formar en la superficie una capa de gel de titanato. F. Equipamiento simple. Apto para geometrías complejas. D. Luego se realiza un tratamiento térmico entre 200-600 °C. Proceso largo (hasta 24 hs de inmersión)	2-10 nm	Aziz-Kerzo y col. (2001) Wu y col. (2006) Karthege y Rajendran (2010) Karthege y col. (2010)
Anodizado	El sustrato metálico se coloca como ánodo de una celda electroquímica. Se somete a una diferencia de potencial en modo galvanostático o potencioestático, formándose una película de óxido coherente con el sustrato. Los parámetros del proceso controlan la porosidad o incorporación de especies a la superficie del metal. F. Sencillo, reproducible e independiente de la geometría. Gran adherencia. Si las películas	5 nm a 10 μm	Lausmaa y col. (1990b) Hall y Lausmaa (2000) Sul y col. (2001), (2002) Yang y col. (2004) Oh y

Capítulo I: Introducción

	anódicas no son demasiado porosas, se aumenta la resistencia a la corrosión. D. A potenciales altos la porosidad es difícil de controlar, mientras que a potenciales bajos disminuye la homogeneidad. La correlación entre las condiciones de anodizado y las características de la película son complejas.		col. (2005) Jaeggi y col. (2005) Ng y col. (2005) Chrzanowski (2005) Kuromoto y col. (2007) Liu y col. (2009) Cui y col. (2009) Kumar y col. (2010)
Inmersión en ácidos concentrados	Inmersión en una solución concentrada de H_3PO_4 a 80°C durante 2h para producir micro – rugosidad con incorporación de P al óxido superficial, o en HNO_3 para aumentar la pasividad e inducir bioactividad F. Implementación sencilla. Apto geometrías complejas. D. El P es adsorbido en la superficie y no incorporado a la película de óxido. Modificación de la rugosidad de modo no homogéneo.	1-5 nm	Park y col. (2010), Lu y col. (2007)
Tratamientos mecánicos	El sustrato metálico es sometido a granallado, pulido u otro tratamiento mecánico para modificar la rugosidad superficial. F. Equipamiento sencillo. Adaptable a geometrías complejas. D. Tensiones residuales. Puede afectar la resistencia a la corrosión.	1 nm – 100 μm	Browne y Gregson (2000)
Oxidación térmica	El metal es sometido a un tratamiento térmico en aire (200-600°C) para engrosar la película de óxido superficial. F. Apto para geometrías compleja. Sencillo. D. Equipamiento costoso.	5-30 μm	Kumar y col. (2010)

La aplicación de recubrimientos inorgánicos cerámicos o vítreos mediante el proceso sol-gel es un tratamiento de modificación superficial muy utilizado en aceros inoxidables para favorecer la oseointegración y limitar la difusión de iones metálicos y la aparición de productos de corrosión en el organismo, es. Si bien la metodología es simple y requiere temperaturas de densificación relativamente bajas (400-500 °C), la adaptación del método a geometrías complejas no es sencilla. Los recubrimientos sobre aceros inoxidables con incorporación de silicatos, vidrios y vitrocerámicos

bioactivos, poseen propiedades protectoras, bioactividad *in vitro* y biocompatibilidad *in vivo* [Ballarre y col. (2002), (2009), (2010), García y col. (2003)].

4.1. Modificación superficial del circonio para inducir bioactividad mediante anodizado en medio ácido

La modificación superficial inducida por el anodizado responde, como queda claro en la **Tabla 1.3.**, a un criterio de diseño basado en la modificación de la química superficial con el fin de inducir la osteogénesis *in vivo*. El recubrimiento anódico de materiales para implantes es un tratamiento de modificación superficial a menudo utilizado en titanio y sus aleaciones en condiciones diversas. Las películas crecidas a potenciales altos poseen en general menor adhesión con el sustrato y mayor porosidad e imperfecciones superficiales [El-Mahdy y col. (1996)].

Tratamientos de anodizado a potenciales altos (> 100 V) requieren de fuentes de potencial costosas, y son difíciles de controlar. Por ello, se plantea en este trabajo el anodizado de circonio y titanio a potenciales bajos para determinar el efecto de películas delgadas (< 100 nm) sobre la bioactividad y resistencia a la corrosión de implantes permanentes.

La película “nativa” de ZrO_2 posee un espesor de entre 2 y 5 nm [Preusser y col. (1994), Meisterjahn y col. (1987), Bardwell y Mc Kubre (1991)]. El engrosamiento de dicha película permite aumentar el efecto de barrera a la corrosión, y además modificar la topografía superficial. El anodizado es una técnica sencilla, en la cual se pueden controlar los parámetros del proceso para obtener películas de óxidos superficiales uniformes independientemente de la geometría del implante, y que conserven la adherencia con el sustrato metálico. El espesor final de la película de óxido anódico depende de las condiciones del proceso, tales como el potencial de anodizado, el electrolito o la densidad de corriente empleada [Preusser y col. (1994), Meisterjahn y col. (1987), Bardwell y Mc Kubre (1991), Patrino y col. (1990), Pauporté y Finne (2006), Khalil y col. (1988)]. Los espesores obtenidos mediante esta técnica se encuentran en el rango nanométrico. El anodizado en ácido fosfórico resulta interesante porque durante la formación de la película se pueden incorporar a la superficie especies de importancia biológica, como son los iones fosfato. El grupo H_2PO_4^- ha sido considerado uno de los más potentes nucleantes para compuestos

ricos en Ca-P durante la inmersión en SBF [Oliveira y col. (2003), Kokubo y col. (2003)]. La película de óxido anódico formada en este electrolito permitiría aumentar la resistencia a la corrosión al mismo tiempo que la compatibilidad con el medio tisular [Krasicka-Cydzik (2004)].

5. Evaluación de materiales para implantes permanentes

El cuerpo humano es un sistema complejo cuya multiplicidad de características es difícil de emular para hacer un estudio *ex situ* de la capacidad de un material para cumplir con una función específica por un periodo de tiempo prolongado.

Los protocolos de desarrollo de biomateriales requieren etapas de estudio *in vitro* e *in vivo* en modelos animales antes de ser probados mediante estudios clínicos. Por separado, cada una de estas etapas de evaluación da una visión incompleta y poco eficaz en la descripción de los fenómenos involucrados. El conocimiento de los límites en cuanto a la información que puede extraerse de cada uno de estos estudios es una herramienta fundamental de criterio en vistas de ofrecer un candidato alternativo a los materiales en uso.

Cada etapa del estudio de bioactividad de un material para implantes debe ir acompañada de una pormenorizada caracterización de los materiales, en todo rango donde exista interacción con el medio. Esto permite la determinación de las causas del buen o mal comportamiento de un candidato, y da lugar a la posibilidad de indagar en los mecanismos involucrados en los primeros estadios de la interacción material/medio.

Los ensayos *in vitro* incluyen el comportamiento de los materiales en solución simulada de fluido biológico, tanto desde el punto de vista de modificación superficial [International Standard ISO 23317:2007(E) (2007)] como de la corrosión [Syrett y Acharya (1979)]; los cultivos celulares y evaluación de adherencia celular [Anselme (2000), Eisenbarth y col. (2004), Gentile y col. (2010), Saldaña y col. (2007), Mendonça y col. (2009)] y la proliferación de bacterias [Huber y Lintner (1999)].

Existen numerosas soluciones de iones inorgánicos que simulan el fluido biológico. Entre ellas podemos mencionar la solución de Ringer [Souza y col. (2009)], las

soluciones PBS [**Hiromoto y col. (200)**] y la solución de Hank [**Assis y col. (2006)**, **Milosev y col. (2008)**]. Sin embargo, en los últimos años, la solución más utilizada para realizar ensayos de inmersión con el objetivo de determinar cambios en la superficie de materiales o resistencia a la corrosión, es la denominada solución de fluido biológico simulado (SBF) desarrollada por Kokubo y colaboradores [**Kokubo y col. (1990a)**]. El grupo de Kokubo realizó numerosas revisiones y modificaciones a la solución SBF, intentando simular la concentración de iones y pH del plasma sanguíneo.

El tejido óseo humano está formado por una fase orgánica, donde las fibras de colágeno sirven como matriz para la precipitación de hidroxiapatita, determinando la estructura de los cristales. La hidroxiapatita $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_x(\text{HPO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ con $0 < x < 1$ es el principal componente inorgánico del hueso de los vertebrados. Este fosfato de calcio, que se puede obtener de forma sintética, presenta características de biocompatibilidad, no toxicidad, estabilidad química, osteoconducción y bioactividad [**Boskey (1997)**, **Silva y col. (2005)**].

Los trabajos de inmersión en la solución SBF de Kokubo de materiales candidatos a ser utilizados como implantes permanentes, tanto de la familia de los cerámicos, incluyendo a los denominados vidrios bioactivos, como a diversos metales, dieron origen al concepto denominado “capacidad para la formación de apatita”. Este concepto puede ser tomado como un indicio de bioactividad de un material, muy sencillo de determinar *in vitro* [**Kokubo y col. (2003)**]. Se trata de evaluar la posibilidad de formación de compuestos ricos en Ca-P, con relación entre estos iones cercana a la apatita, sobre la superficie de un material para implante durante la inmersión por un período de tiempo determinado (entre 24 horas y 1 mes). El concepto fue adoptado por diferentes grupos de trabajo como método de evaluación de la bioactividad, e incluso dio lugar a una norma internacional ISO acerca de la evaluación de biomateriales *in vitro*, previo a experimentos de oseointegración en modelos animales [**ISO 23317:2007(E)**].

Sin embargo, limitaciones en cuanto a la evaluación de la bioactividad mediante los ensayos de inmersión en medio biológico simulado están siendo evaluadas en diversos trabajos recientes [**Pan y col. (2010)**, **Bohner y Lemaitre (2009)**]. Las principales críticas están dadas por la sobre simplificación de la osteogénesis que

Capítulo I: Introducción

supone la nucleación y crecimiento de HA en un medio con iones inorgánicos sin la presencia de componentes orgánicos como proteínas, enzimas, y la omisión del rol de las células osteoblásticas.

Si bien la proliferación y adhesión celular puede parecer en primera instancia un modelo experimental más cercano a la realidad que la inmersión en SBF, una mirada sobre las condiciones en las que se realizan este tipo de experiencias, nos muestra que existen también aquí ciertas limitaciones [**García Carrodegua (2010)**].

Un estudio de oseointegración sobre un modelo animal parece proveer al investigador de un método experimental con muchas de las condiciones reales del material en servicio y, sobre todo, brinda la posibilidad de que el material interactúe con un medio dinámico y complejo de especies orgánicas, inorgánicas y células, donde los parámetros globales y locales en las adyacencias del implante varían de forma natural. Sin embargo existen, incluso en este tipo de estudios, ciertas limitaciones para la evaluación del desempeño en servicio respecto del cuerpo humano. Una de las más importantes es la imposibilidad por motivos éticos de realizar estudios con poblaciones numerosas.

Como resumen, dadas las limitaciones inherentes a cada método experimental disponible, y la complejidad del sistema en estudio, así como el alto nivel de responsabilidad relacionada con el desempeño de los materiales en servicio, es fundamental en el desarrollo de materiales para implantes, realizar de manera sistemática todas las etapas de la caracterización y estudio de biocompatibilidad previo a hacer una recomendación respecto de un nuevo material o tratamiento superficial. En tal sentido, queda claro que el desarrollo de biomateriales requiere del esfuerzo conjunto de profesionales de diferentes áreas y formaciones diversas, lo cual ofrece un área de trabajo plena de desafíos constantes y alto grado de motivación.

Desde la ciencia de materiales, el aporte al desarrollo de biomateriales involucra la generación de conocimiento acerca de mecanismos de interacción de materiales en medios biológicos, con el fin de acortar los periodos de prueba, así como los materiales y condiciones superficiales candidatas a ser evaluadas según los

protocolos vigentes. Aunque en este aspecto, el conocimiento se encuentra aún lejos del objetivo, los progresos en el área son constantes.

6. Objetivos del presente trabajo

El objetivo del proyecto dentro del cual se realizó este trabajo de tesis, es el desarrollo de implantes oseointegrables de circonio tanto odontológicos como coxofemorales, aprovechando la infraestructura y los conocimientos sobre materiales para implantes que poseen los dos centros donde se llevó a cabo la investigación: Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) e Instituto Nacional de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA).

Este desarrollo es de importancia tecnológica y social ya que de ser factible su empleo como material oseointegrable para implantes, permitiría su acceso a amplios sectores de la población que no pueden acceder a los mismos fabricados en titanio o sus aleaciones, debido a su alto costo. siendo la tecnología del circonio ampliamente conocida en la CNEA, y su disponibilidad en el ámbito de la institución (lo que abarataría los costos),

En base a la descripción realizada en las secciones anteriores de este capítulo, se observa que si bien el circonio posee conocidas propiedades que lo hacen un material adecuado para su uso en implantes permanentes, encontrándose incluso implantes óseos de este material en el mercado, no existe un estudio sistemático del comportamiento del circonio *in vitro* e *in vivo*, lo cual es un requisito fundamental para su posible aceptación como material para implantes de fabricación nacional.

El objetivo general de este trabajo de tesis es la determinación del comportamiento del circonio para su empleo en la fabricación de implantes oseointegrables, y la influencia de la condición superficial en la bioactividad.

En particular, se estudiará el efecto del anodizado, dado que se trata de un tratamiento con múltiples ventajas desde el punto de vista del proceso, que lo hacen factible a escala industrial. En el capítulo II se detallan las técnicas experimentales llevadas a cabo a lo largo del presente trabajo. En el capítulo III se describe el estudio de las condiciones de anodizado utilizadas a lo largo de la tesis.

Capítulo I: Introducción

La evaluación del comportamiento *in vitro* e *in vivo* requiere de una etapa previa de caracterización superficial de la película anódica formada sobre circonio a escala nanométrica, que será desarrollada en los capítulo IV y V de este trabajo.

Una vez determinadas las características de las películas anódicas, se presentarán los resultados de los estudios *in vitro*. En los capítulos VII y VIII fue realizado el mismo estudio sobre titanio, material del que existe gran cantidad de información disponible.

Una vez evaluado el comportamiento *in vitro* de circonio anodizado, se describirán los resultados de los ensayos *in vivo* para evaluar la oseointegración en las condiciones más exitosas en la etapa previa, tema detallado en el capítulo IX.

Capítulo II

Materiales y métodos

En este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo. Se detallan los procesos de modificación superficial realizados, las técnicas de caracterización utilizadas y los ensayos electroquímicos llevados a cabo en las diferentes etapas del estudio. Asimismo, se detalla el procedimiento de implantación de las muestras in vivo así como el acondicionamiento de las muestras para el estudio histológico.

Capítulo II

Materiales y métodos

En este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo. Se detallan los procesos de modificación superficial realizados, las técnicas de caracterización utilizadas y los ensayos electroquímicos llevados a cabo en las diferentes etapas del estudio. Asimismo, se detalla el procedimiento de implantación de los especímenes in vivo, así como el acondicionamiento de las muestras para el estudio histológico.

1. Electrodo

1.1. Materiales

Se utilizaron circonio 702 (Zr 99,5% en peso) y titanio comercialmente puro grado 2 (Ti 99,3 % en peso) en forma de chapas de 0,3 y 0,13 mm de espesor respectivamente. El contenido de las principales impurezas presentes se detalla en la **Tabla II.1.**

Tabla II.1. Principales impurezas presentes en Zr y Ti.

Circonio		Titanio	
Elemento	p.p.m.	Elemento	%máx. en peso
C	90	C	0,1
Fe + Cr	< 700	Fe	0,3
H	< 3	H	0,015
Hf	70	N	0,03
N	30	O	0,25
O	900	-	-

Alambres de circonio y titanio de 1 mm de diámetro, de composición nominal idéntica a la de las chapas fueron utilizados para el estudio de oseointegración.

1.2. Preparación de las muestras

Las chapas de circonio y titanio se cortaron para obtener probetas de 20 x 15 mm, en cuya parte superior se pasó, a través de un orificio, un alambre de cobre como contacto eléctrico. Los alambres de ambos materiales fueron acondicionados como electrodos haciendo contacto con un alambre de cobre en uno de sus extremos. En

ambos casos, el alambre de cobre se aisló de forma conveniente, sin permitir que entrara en contacto con el electrolito.

2. Anodizado

Para el anodizado de las muestras se utilizó una celda de dos electrodos, siendo el electrodo auxiliar una malla de acero inoxidable (**Figura II.1.**).

Se realizaron ensayos preliminares de anodizado a potencial constante variando el tiempo de proceso entre 1 y 240 minutos, en soluciones de diferente concentración de H_3PO_4 , con el fin de encontrar las condiciones del proceso que llevaran a un anodizado homogéneo y reproducible.

El estudio de la modificación superficial de circonio y titanio se realizó sobre muestras anodizadas en solución 1 mol/L de H_3PO_4 a un potencial constante entre 3 y 30 V respecto del electrodo auxiliar, durante 60 minutos. La solución de anodizado se obtuvo por dilución de H_3PO_4 concentrado p.a. en agua deionizada.

Antes y después de cada tratamiento, las muestras fueron limpiadas con acetona, secadas con aire seco y guardadas en desecador.

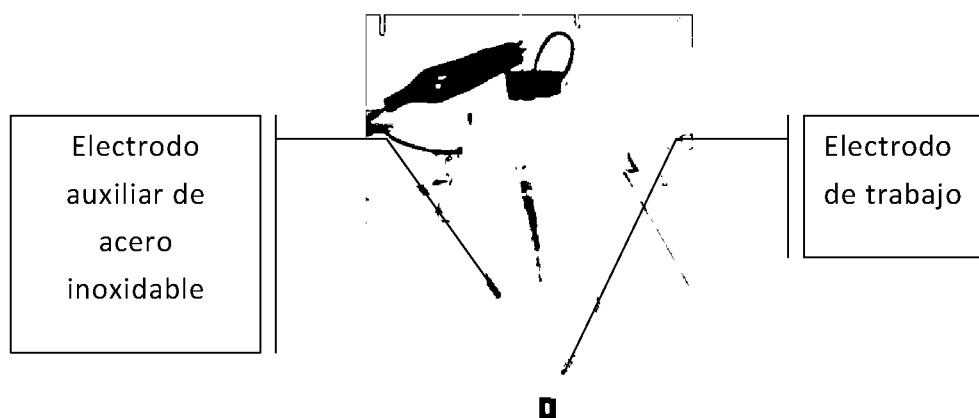


Figura II.1. Celda de anodizado utilizada en este trabajo.

3. Caracterización superficial

En esta sección se presentan las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar la superficie los materiales luego de los diferentes procesos de modificación. El equipamiento utilizado pertenece en su mayoría al INTEMA y a los Centros Atómicos Constituyentes (CAC) y Bariloche (CAB) de la CNEA.

3.1. Determinación del color

Se tomaron imágenes de alta resolución de muestras de circonio y titanio anodizadas a los diferentes potenciales por medio de un scanner. Con el objetivo de caracterizar los colores de las películas anódicas, y determinar la reproducibilidad de cada potencial de anodizado, se desarrolló en el Laboratorio de Análisis de Imágenes del Departamento de Electrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata, un programa para tal fin. El mismo toma una máscara de las imágenes digitalizadas, aislando la región del material anodizado y posteriormente cuantifica, para cada píxel de esta porción de la imagen, la contribución de los colores primarios rojo, verde y azul, de acuerdo a los parámetros RGB que son utilizados por diversos programas comerciales para la determinación del color. Finalmente, el programa asigna un valor entre 0 y 255 para cada contribución, y luego determina el promedio para cada color sobre toda la muestra.

3.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología superficial de todas las muestras fue examinada con SEM (JEOL JSM-6460LV). Se tomaron de manera sistemática imágenes de las muestras a ciertos grados de magnificación para evaluar la morfología de las superficies a modo comparativo.

3.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La topografía superficial de las muestras previo y post anodizado fueron estudiadas con microscopía de fuerza atómica utilizando un AFM Agilent 5500 en modo contacto. El análisis de imágenes y la determinación de parámetros superficiales tales como la rugosidad y el área superficial se realizaron con un programa de procesamiento de imágenes Gwyddeon.

3.4. Espectroscopía dispersiva en energía (EDS)

Se realizaron análisis químico elemental cualitativo mediante espectroscopía de dispersión de rayos X (EDAX Genesis XM4 - Sys 60). Se determinaron los espectros de la superficie en al menos 2 regiones por muestra. Se realizaron estudios sistemáticos de morfologías de interés por medio de mapeo de elementos presentes, y mediante la comparación de espectros de zonas puntuales y de zonas amplias.

3.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se determinaron las especies químicas presentes en la superficie de las muestras utilizando un espectrómetro VG Microtech ESCA 3000 system. Durante las determinaciones, la presión de la cámara de vacío se mantuvo por debajo de 10^{-9} mbar. Los espectros fueron determinados utilizando radiación Mg K α (1253,6 eV) y la resolución en energía de los mismos fue de aproximadamente 0,8 eV.

Se realizaron espectros en un intervalo amplio de energías (1-1100 eV, con 1 eV entre cada determinación) para identificar las especies presentes en la superficie (espectros *survey*). Espectros de alta resolución con determinaciones cada 0,1 eV fueron llevados a cabo en los intervalos de energía correspondientes a cada especie presente, con el fin de determinar su estado químico. Todos los espectros fueron corregidos por compensación de carga previo a su análisis, de manera que el máximo en el pico de C 1s quedara en 284,8 eV [Moulder y col. (1995)].

Se determinaron además, espectros detallados de Zr, Ti y O luego de diversos tiempos de bombardeo con iones Ar $^{+}$, para determinar el perfil en profundidad de estos elementos.

3.6. Espectroscopía Raman

Las fases cristalinas correspondientes a los óxidos anódicos se determinaron mediante espectroscopía Raman utilizando un espectrómetro Invia Reflex confocal. La técnica fue utilizada, además, para identificar compuestos de Ca-P sobre la superficie de los materiales en ensayos de inmersión. Los espectros Raman fueron obtenidos utilizando un láser de Argón de 514 nm y una lente de 50x.

Se realizaron determinaciones sucesivas de espectros Raman sobre una línea trazada sobre la micrografía óptica de las muestras, para circonio y titanio anodizados a 30 V y sin anodizar.

3.7. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica se utilizó en diferentes etapas del estudio de la modificación superficial, para determinar fases cristalinas presentes. Se utilizó un difractómetro PANalytical X'Pert Pro, radiación Cu-K α a 40 kV y 40mA. Los espectros fueron tomados, en general, entre 10°-70° con una velocidad de barrido de 0,02°.seg $^{-1}$. Las determinaciones a ángulo rasante se realizaron con un ángulo de incidencia de 2°. La

asignación de picos a fases cristalográficas se realizó analizando las cartillas JCPDS con el software X'Pert HighScore.

4. Técnicas electroquímicas

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, con electrodo de referencia de calomel saturado y contraelectrodo de platino. Los ensayos fueron realizados o bien en la solución de anodizado (H_3PO_4 1 mol/L) o en la solución SBF, según la etapa de estudio involucrada. En todos los casos fue utilizada una unidad electroquímica Gamry CMS100. Se utilizaron muestras de Zr sin anodizar como blanco para los ensayos electroquímicos. El área de las muestras considerada para la determinación de los diversos parámetros electroquímicos fue corregida de acuerdo al factor de área superficial determinado por AFM.

4.1. Curvas de polarización anódicas

Como ensayo exploratorio de las condiciones de anodizado se realizaron curvas de polarización por duplicado en soluciones de H_3PO_4 de concentraciones 0,3 mol/L y 1 mol/L. Para ello se utilizó una fuente de potencia Kenwood PW 18-2, con la cual se determinó la densidad de corriente luego de estabilizar el sistema 10 minutos, en escalones de 1 V, en el rango de potenciales de anodizado.

Se realizaron ensayos potenciodinámicos en diversas etapas de esta tesis, como herramienta para determinar el comportamiento electroquímico de los materiales en diversas condiciones. En todos los casos los ensayos se realizaron a una velocidad de barrido de $0,001 \text{ V.s}^{-1}$ desde el potencial de corrosión (E_{corr}) hasta 1,4 V vs ECS o hasta que la densidad de corriente alcanzara $0,02 \text{ A.cm}^{-2}$ para la rama anódica.

4.2. Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS)

Se trata de un método no destructivo en el cual una muestra se sumerge en un electrolito y se la somete a una pequeña diferencia de potencial cíclica barriendo un amplio rango de frecuencias. La respuesta del material al potencial sinusoidal aplicado depende de la frecuencia aplicada, y se traduce en la magnitud de la impedancia compleja y el ángulo de fase con la perturbación. La respuesta de la celda electroquímica (material/electrolito/contraelectrodo) es una combinación de componentes resistivos, capacitivos e inductivos. El análisis de los resultados y el planteo de un circuito equivalente que ajuste los resultados, con elementos

asignados a diferentes características superficiales, puede brindar información acerca de diferentes características del mismo tales como resistencia a la polarización, características del film superficial o porosidad.

Los ensayos de EIS se llevaron a cabo modulando una perturbación de 0,010 V en un intervalo de frecuencias entre 10^6 y 0,01 Hz. Estos ensayos fueron realizados luego de 24 h y de 30 días de inmersión en SBF. El ajuste de los resultados fue realizado con un software de ajuste de resultados de impedancia Zplot [Zplot (1998)].

5. Estudio *in vitro*

5.1. Solución fisiológica simulada (SBF)

Esta solución posee una concentración de iones similar a la del plasma sanguíneo [Kokubo y col. (1990a) (1990b)]. La composición de la solución SBF, expresada como porcentaje peso en peso se detalla en la **Tabla II.2**. Todos los reactivos utilizados fueron de calidad p.a. y el agua Millipore. La solución fue regulada a pH 7,4 con tris (hidroximetil) aminometano (tris) y HCl concentrado.

Tabla II.2. Composición de la solución SBF utilizada para el estudio de los materiales *in vitro*.

Compuesto	% p/p
NaCl	50,62
KCl	2,379
CaCl ₂	1,448
MgCl ₂	1,946
CaSO ₄	0,434
Na ₂ HPO ₄	2,284
HCO ₃ Na	2,252
Tris (Aldrich)	38,64

5.2. Ensayos de inmersión en SBF

Para los ensayos de inmersión, muestras de circonio y titanio sin tratamiento y anodizadas a 30V fueron sumergidas en SBF a 37°C durante 30 días, siguiendo los requerimientos de la norma ISO 23317:2007(E) [International Standard ISO 23317:2007(E)]. Se mantuvo en los ensayos una relación entre el área de la muestra (en mm²) y el volumen de solución (en mL) igual a 10 [Kokubo y col. (2006)]. Luego del periodo de inmersión se realizaron ensayos electroquímicos y de caracterización superficial mediante SEM – EDS y Espectroscopía Raman.

5.3. Comportamiento electroquímico en SBF

Se llevaron a cabo curvas de polarización y ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica en la solución SBF en las mismas condiciones descritas en las secciones 4.1. y 4.2. de este capítulo, luego de 24 horas y 30 días de inmersión.

6. Estudio *in vivo*

6.1. Animales y procedimiento operatorio

Se utilizaron para ese estudio ratas Wistar adultas, de 400 gr de peso en promedio, las cuales fueron pesadas antes de la intervención quirúrgica.

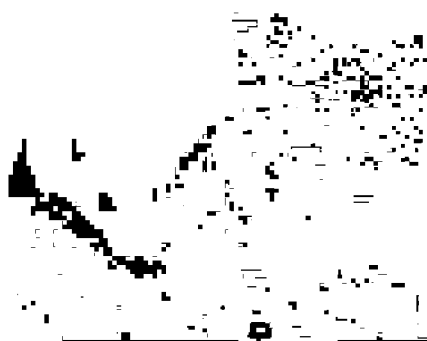


Figura II.2. Ratas Wistar utilizadas como modelo animal en el estudio *in vivo*.

Para la implantación se utilizaron los materiales en forma de alambre, de entre 1,5 y 2 cm de longitud. A partir del estudio *in vitro* de caracterización superficial y comportamiento electroquímico, se escogieron para el estudio *in vivo* circonio y titanio sin anodizar y anodizados en solución 1M de H_3PO_4 a 30 V. Las muestras fueron esterilizadas por tratamiento térmico en horno eléctrico durante 2 horas a 150 °C. Este tratamiento no modifica sustancialmente las características de los óxidos generados con el anodizado, lo cual fue verificado mediante ensayos electroquímicos (EIS y curvas de polarización anódicas).

Los implantes fueron insertados bajo anestesia aplicando 1 ml de Innovan intraperitoneal (Laboratorios Janssen, droperidol y citrato de fentanilo). Para realizar la intervención, los animales fueron ubicados en decúbito supino y pintados con un antiséptico jabonoso. Se realizó abordaje longitudinal a bisturí de la rodilla, que

Capítulo II: Materiales y métodos

muestra el extremo superior de la tibia en su cara interna (**Figura II.3.a**). En ese sector se legró la meseta en un área de unos 0,5 cm de diámetro con el propósito de preparar la zona de inserción (**Figura II.3.b**). Para realizar los orificios de implante se utilizó un taladro manual a bajas velocidades de rotación con una mecha de 1,25 mm. El sitio de implantación fue continuamente irrigado con solución fisiológica durante el proceso de hacer el orificio y antes de que el implante fuese insertado, con propósitos de refrigeración y limpieza.

Las muestras fueron colocadas por la técnica de "*press fit*" en ambas tibias y fémures ubicándose en el canal medular (**Figura II.3.c**). Se colocaron muestras del mismo material y tratamiento de modificación superficial en tibia y fémur de cada espécimen. Las heridas fueron cerradas con sutura convencional (**Figura II.3.d**).

Los animales mostraron una recuperación rápida, verificándose en todos los casos la capacidad de andar inmediata al finalizar la intervención. Luego de 60 días se procedió al sacrificio de los animales mediante una sobredosis de anestesia. Los miembros retirados fueron radiografiados y conservados en formol neutro.

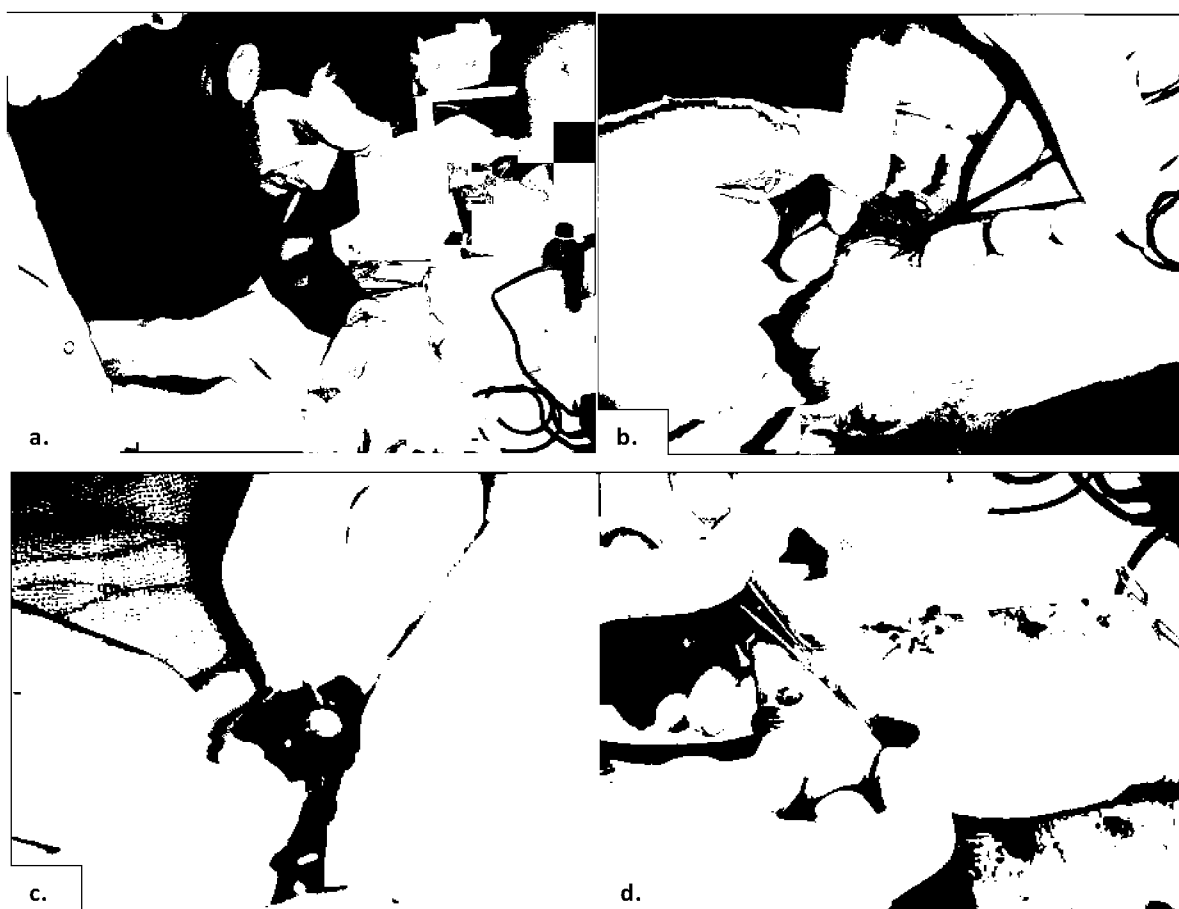


Figura II.3. Procedimiento de implantación de los materiales seleccionados en el estudio *in vitro* para la evaluación de la oseointegración *in vivo*. **a)** Abordaje longitudinal a bisturí de la rodilla. **b)** Preparación de la zona de inserción **c)** Colocación del implante mediante la técnica de "press fit". **d)** Sutura convencional de la herida.

6.2. Preparación de muestras para el estudio histológico

La preparación de las muestras para el estudio histológico se realizó de acuerdo con el procedimiento detallado por Cabrini y Guglielmotti [Cabrini y Guglielmotti (2001)]. Los miembros inferiores fueron seccionados y luego se retiraron los tejidos blandos y limpiaron las piezas óseas. Posteriormente se fijaron en formaldehído 10% v/v por un día, se deshidrataron y terminaron de fijar con mezclas de composiciones variadas de acetona, agua y metacrilato de metilo, manteniendo las muestras un día en cada solución. Luego, las muestras se secaron superficialmente y se colocaron en recipientes cilíndricos de vidrio. Los mismos se enrasaron con metil-metacrilato precurado y con el agregado de iniciador para completar la polimerización. Las muestras se mantuvieron 4 días en horno eléctrico a 32 °C hasta que la textura del acrílico se asemejó a la del vidrio.

Capítulo II: Materiales y métodos

Los recipientes vítreos se removieron quebrándolos cuidadosamente. Se realizaron cortes de las muestras incluidas con una sierra con disco con hoja diamantada de baja velocidad (Buehler Co.) a nivel de la diáfisis de las tibias. Las muestras histológicas para microscopía óptica se tiñeron con Azul de Toluidina (azul de toluidina 1%, peróxido de hidrógeno 20v/v, molibdato de amonio 5%). En la **Figura II.4.** se muestra la secuencia para la obtención de las muestras biológicas.



Figura II.4. Secuencia correspondiente a la obtención de muestras para observación por microscopía óptica.

Las muestras fueron observadas con microscopio óptico de transmisión. Para determinar por diferencia en la coloración el grado de oseointegración. Este proceso fue realizado de modo sistemático a varios aumentos, documentándose mediante imágenes digitales de dos a cinco zonas de interés por corte histológico analizado.

Capítulo III

Crecimiento de las películas anódicas

En este capítulo se presentan los resultados de un estudio del crecimiento de películas anódicas sobre circonio y titanio a potencial constante, con el objetivo de determinar las condiciones de anodizado a ser utilizadas para las muestras a ensayar in vitro e in vivo. Se variaron parámetros del proceso tales como concentración del electrolito, tiempo de anodizado y potencial de anodizado, con el fin de determinar una serie de condiciones que provean de un sistema experimental reproducible y repetitivo.

La mayor parte de las condiciones experimentales se probaron en especímenes de titanio, debido a la posibilidad de contrastar los resultados con la bibliografía disponible. Algunas condiciones se repitieron en circonio.

Capítulo III

Crecimiento de las películas anódicas

En este capítulo se presentan los resultados de un estudio del crecimiento de películas anódicas sobre circonio y titanio a potencial constante, con el objetivo de determinar las condiciones de anodizado a ser utilizadas para las muestras a ensayar in vitro e in vivo. Se variaron parámetros del proceso tales como concentración del electrolito, tiempo de anodizado y potencial de anodizado, con el fin de determinar una serie de condiciones que provean de un sistema experimental reproducible y repetitivo.

La mayor parte de las condiciones experimentales se probaron en especímenes de titanio, debido a la posibilidad de contrastar los resultados con la bibliografía disponible. Algunas condiciones se repitieron en circonio.

1. Introducción

El anodizado es un tratamiento superficial utilizado a menudo para aumentar la resistencia a la corrosión de metales con películas de óxido protector. Se trata de una técnica sencilla, que puede realizarse a escala industrial a bajo costo con buena reproducibilidad y dando lugar a recubrimientos homogéneos independientemente de la geometría de la pieza.

Los métodos de anodizado poseen un profundo efecto sobre la estructura, la cinética de cristalización y la composición de las películas de óxido superficial formadas [Aladjem (1973), Blackwood y Peter (1989), Ohtsuka y Otsuki (1998), Delplancke y col. (1994)].

El crecimiento de películas anódicas sobre metales válvula se produce de manera irreversible por la migración asistida por el campo eléctrico de iones a través de la película en formación [Linarez Perez y col. (2008), Shibata y Zhu (1995)]. Los iones O^{2-} migran hacia la interfase metal/óxido (M/O) y reaccionan con los iones metálicos para formar la parte interna del óxido, mientras que iones metálicos migran hacia la interfase óxido/electrolito (O/E) y reaccionan con iones oxígeno y otros aniones presentes formando la parte externa de la película [Sato (1990)].

Existen actualmente dos mecanismos propuestos para el crecimiento de las películas anódicas sobre metales válvula:

- Modelo de campo alto (HFL del inglés *high field law*): postula que en condiciones potenciostáticas, la intensidad del campo eléctrico de una película pasiva disminuye a medida que dicha película aumenta su espesor [Lohrengel (1994)].
- Modelo de defectos puntuales (PDM del inglés *point defect model*): propone que la intensidad del campo permanece constante durante el crecimiento de la película anódica, mientras que es la caída de potencial a lo largo de la interfase metal/óxido la que disminuye al aumentar el espesor del óxido [Macdonald (1992), Zhang y col. (1998), Macdonald (2011)].

Uno y otro modelo son apoyados por diversos trabajos, incluyendo algunos publicados recientemente [PDM: Goossens y col. (1996a), (1996b), Bojinov (1997), Cabrera Sierra y col. (2010). HFL: Olsson y Landolt (2003), Linarez Pérez y col. (2008)].

Existe consenso, sin embargo, en que la película anódica que se forma sobre Zr crece por migración exclusiva de iones O^{2-} hacia la interfase M/O [Khalil y col. (1986), (1988), (1994), Hurlen y Hornkjol (1987), Hornkjol y Hurlen (1990)].

El espesor de estos óxidos anódicos tiene un límite práctico que es la ocurrencia de lo que se denomina “potencial de ruptura” [Girginov y Bojinov (2008)]. Se trata de un potencial para el cual cambia la relación entre el espesor de la película anódica y el potencial de anodizado (que hasta ese punto suele ser lineal) [Nishimura y Kudo (1982), Dyer y Leach (1978)] debido a que la película se vuelve muy porosa, pierde adherencia y se fractura. El deterioro de las películas disminuye entonces sus propiedades de barrera contra la corrosión y se pierde la pasividad [Shultze y Lohrengel (2000)]. El fenómeno se observa a potenciales diferentes para distintos electrolitos, pH y temperaturas en cada metal válvula [Dyer y Leach (1978), Yahalom y Zahavi (1970)]. En circonio, en H_3PO_4 0,1 mol/L con una densidad de corriente de 16 mA/cm^2 y temperatura de 20°C , Trivino – Strixino y colaboradores determinaron que el potencial de ruptura se alcanza por encima de los 450 V [Trivinho – Strixino (2008)].

Es un hecho conocido que el aumento del espesor no necesariamente implica beneficios respecto de la resistencia a la corrosión de películas pasivas, ya sea crecidas por anodizado o por tratamientos térmicos. Esto se debe al aumento de defectos y tensiones internas en el film **[Blackwood y Chooi (2002)]**.

En titanio, películas crecidas en medios ácidos por encima de los 60-100 V dan como resultado superficies porosas **[Sul y col. (2001), (2002), Lausmaa y col. (1990a) (1990b)]**. Si bien este tipo de superficies es a menudo utilizado como acabado superficial de implantes, es nuestro objetivo estudiar el efecto de recubrir circonio y titanio con películas delgadas de óxido (< 100 nm), obtenidas a potenciales menores, lo cual implica el uso de fuentes de potencial de bajo costo.

2. Curvas densidad de corriente – tiempo

En la **Figura III.1.** se presentan las densidades de corriente en función del tiempo para diferentes potenciales aplicados sobre muestras de titanio en H_3PO_4 1 mol/L. El comportamiento de la muestra anodizada a 1 V es característico del crecimiento potencioestático de óxidos anódicos. Durante la formación de la película de óxido a potencial constante, se produce una disminución continua en la intensidad del campo eléctrico como consecuencia del engrosamiento de la película en formación. Consecuentemente, la densidad de corriente iónica disminuye. A medida que la densidad de corriente se reduce, la velocidad a la cual decae el campo eléctrico desciende, y con ella la velocidad de disminución de la corriente. Eventualmente, la velocidad de crecimiento de la película anódica es tan pequeña, que para efectos prácticos su espesor alcanza un valor límite, que corresponde a la disolución y crecimiento simultáneo de la película anódica **[Macdonald (1992)]**. Existen, entonces, dos tipos de electrolitos: aquellos en los que no se produce disolución de la película anódica durante el anodizado, que dan lugar a películas superficiales densas, y aquellos donde se produce disolución simultánea al crecimiento, en los cuales se obtienen películas porosas **[Ginginov y Bojinov (2008)]**. En Zr, El-Mahdy y Mahmoud determinaron que la película anódica no es capaz de crecer en modo galvanostático en HCl 1 mol/L debido a que las velocidades de crecimiento y disolución son equivalentes **[El-Mahdy y Mahmoud (1998)]**.

Para las películas anódicas crecidas a potenciales mayores a 1 V, se observan dos zonas en las que la disminución de la densidad de corriente con el tiempo se produce a velocidades diferentes. Esto se acompaña de la aparición de burbujas sobre el

electrodo de referencia, que también actúa como contraelectrodo, que son el resultado de la reacción de reducción de hidrógeno en medio acuoso.

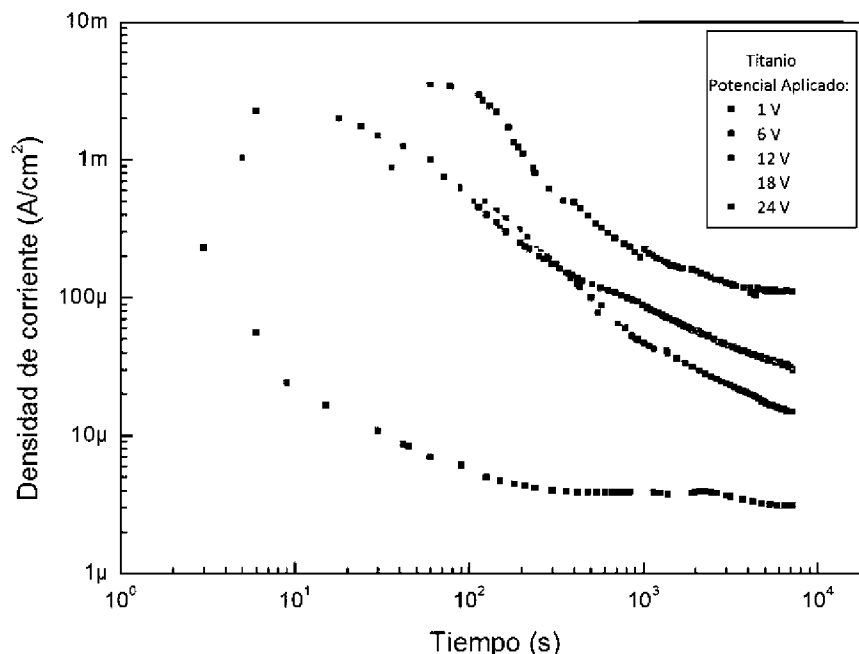


Figura III.1. Densidad de corriente en función del tiempo para Ti anodizado a diferentes potenciales en solución 1 mol/L de H_3PO_4 .

3. Curvas de polarización

Las curvas de polarización anódicas de titanio en H_3PO_4 1 mol/L y 0,3 mol/L en todo el rango de potenciales de anodizado a explorar se presentan en la **Figura III.2**. Los puntos en cada curva corresponden a las densidades de corriente medidas luego de 10 minutos de aplicación del potencial. Se observa un aumento continuo de la densidad de corriente entre 1 y 6 V. Por encima de este potencial comienzan a observarse sobre el metal burbujas, que corresponden a evolución de oxígeno. En el entorno de 10 V en la solución más concentrada, y a potenciales algo mayores en la diluida, se observa una disminución de la densidad de corriente, que se estabiliza a potenciales mayores, para permanecer aproximadamente constante hasta el potencial límite del estudio, de 30 V respecto del contraelectrodo (CE).

Capítulo III: Crecimiento de las películas anódicas

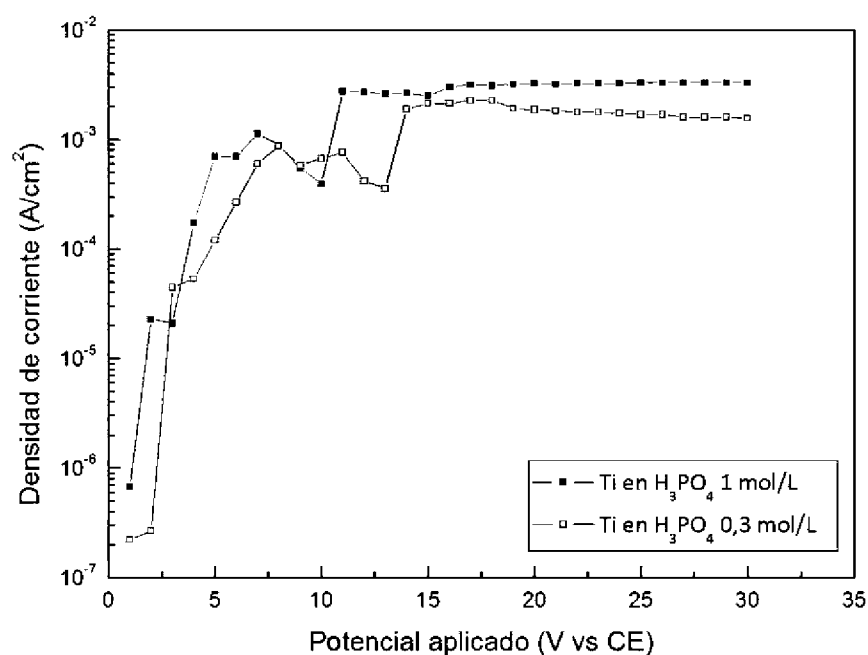


Figura III.2. Curvas de polarización de titanio en soluciones de H₃PO₄ 0,3 y 1M.

El circonio presenta un aumento continuo de la densidad de corriente en todo el rango de potenciales, como se muestra en la **Figura II.3**.

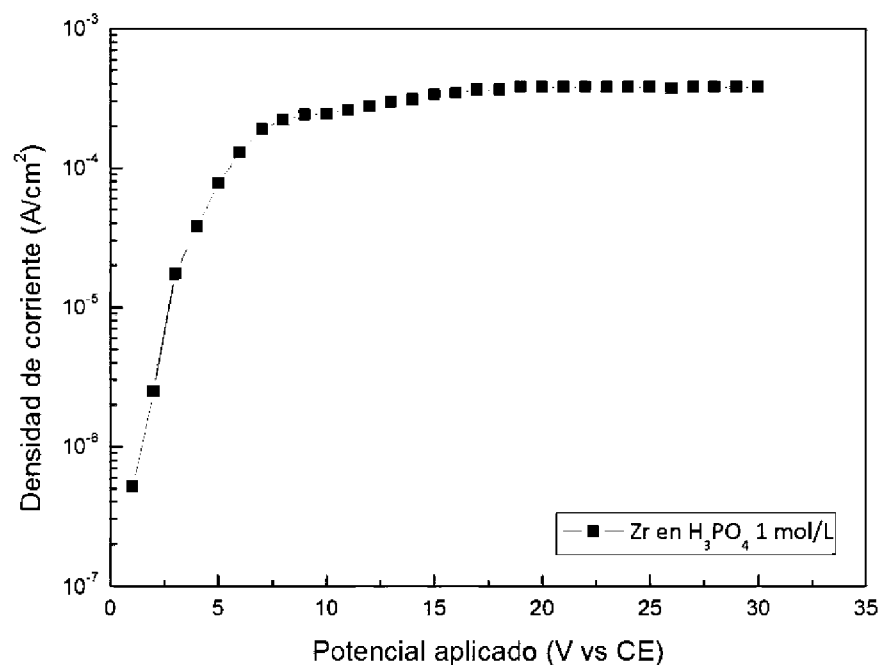


Figura III.3. Curva de polarización de circonio en solución 1 mol/L de H₃PO₄.

4. Espectroscopía de impedancia electroquímica

4.1. Titanio sin anodizar

En la **Figura III.4.** se muestra el gráfico de Bode para la muestra de titanio sin anodizar obtenido en la solución de H_3PO_4 1 mol/L. El ángulo de fase cercano a 90° en un amplio rango de frecuencias (entre 0,01 y 10 Hz) es característico del comportamiento capacitivo de películas de óxido de titanio formadas en aire [Blackwood (2000)].

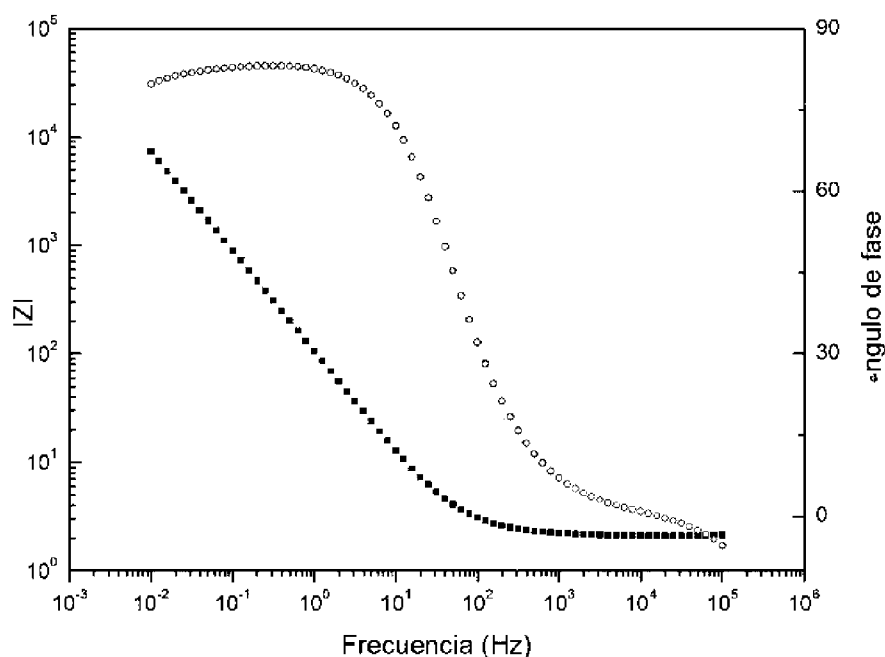


Figura III.4. Gráfico de Bode para Ti sin anodizar.

4.2. Titanio anodizado a 12 V

En la **Figura III.5.** se presenta el gráfico de Bode del Ti sin anodizar y anodizado a 12 V a diferentes tiempos. Se puede observar que con el anodizado disminuye el ángulo de fase respecto del material sin anodizar, aún en el rango de frecuencias en que el comportamiento es capacitivo. A tiempos cortos de anodizado (5, 10 minutos) se observa una segunda constante de tiempo a frecuencias altas, que puede estar relacionada con una estructura porosa o inhomogénea de la película [Metikos-Hukovic y col. (2002)]. A tiempos mayores la película se comporta como una capa densa homogénea, caracterizada por una única constante de tiempo.

El módulo de impedancia aumenta en casi un orden de magnitud entre las muestras sin anodizar y las anodizadas, dando cuenta de la mayor resistividad de la película anódica, de mayor espesor que la nativa. El módulo de impedancia aumenta de manera significativa entre 5 y 10 minutos, y luego, si bien se observa una tendencia a aumentar con el tiempo a potencial constante, el aumento es menos significativo.

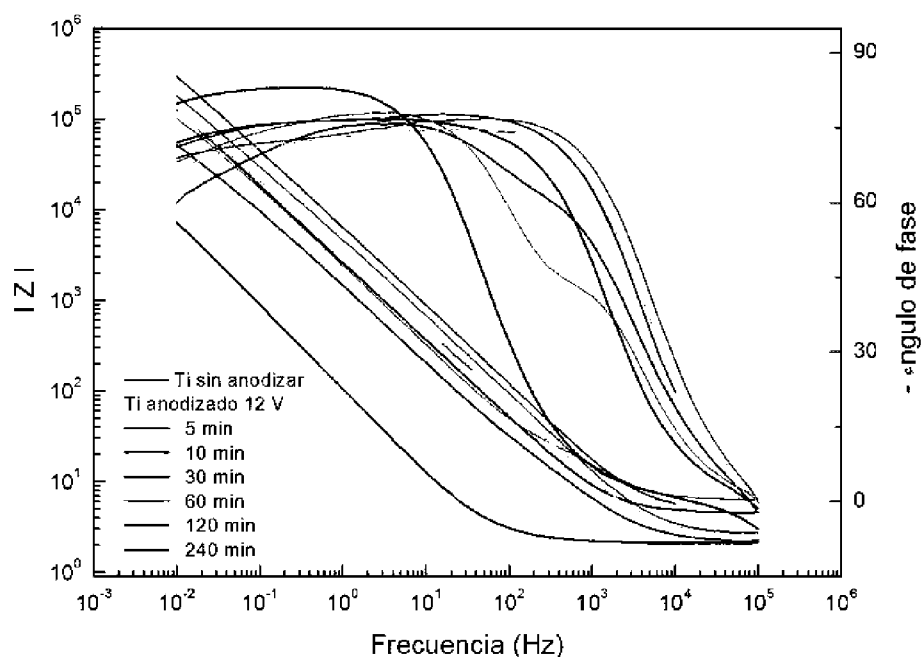


Figura III.5. Gráfico de Bode para Ti con diferentes tiempos de anodizado.

4.3. Titanio anodizado a 24 V

En la **Figura III.6.** se muestra el gráfico de Bode, esta vez para el titanio anodizado a 24 V a diferentes tiempos, junto con el material sin anodizar. Las películas presentan para todos los tiempos a potencial constante, una estructura compleja, caracterizada por dos regiones de constante de tiempo diferenciadas.

La magnitud del cambio en el módulo de impedancia con el tiempo de aplicación del potencial es menor que en las películas crecidas a 12 V, probablemente debido a que la influencia de la densidad de defectos superficiales sobre la resistencia de la película es menos importante en estas películas, de mayor espesor. A 10 minutos se alcanza un valor característico, alrededor del cual oscilan los valores de las películas anodizadas a tiempos mayores

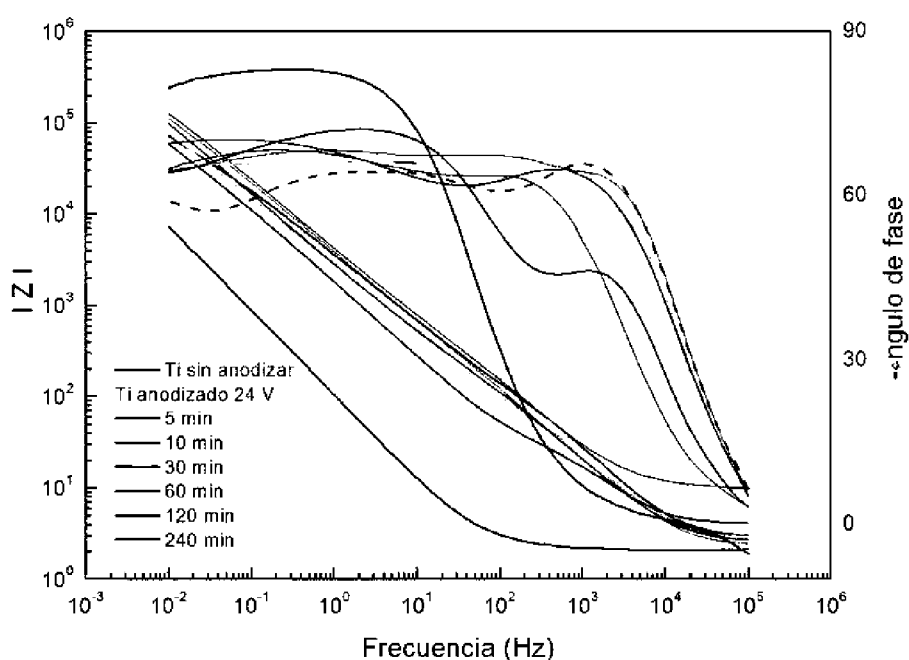


Figura III.6. Gráfico de Bode para Ti con diferentes tiempos de anodizado.

Las propiedades de las películas anódicas sobre titanio dependen de la velocidad de formación del film. Al aumentar la velocidad de crecimiento de las películas, se observa una mayor densidad de defectos, y mayor velocidad de disolución [Blackwood y col (1988)]. Es de esperar que películas crecidas lentamente posean mejores propiedades frente a la corrosión [Blackwood y Peter (1989)]. El cambio en la estructura de óxidos anódicos sobre titanio mediante el envejecimiento de la película a potencial constante fue verificado por elipsometría por Ohtsuka y Otsuki. Ellos reportaron un aumento en el índice de refracción de películas anódicas crecidas en ácido sulfúrico luego de permanecer a potencial constante durante 1 hora, y atribuyeron dicho aumento a la deshidratación del óxido superficial [Ohtsuka y Otsuki (2003)].

Sul y colaboradores estudiaron el efecto del electrolito en el crecimiento de películas anódicas sobre titanio [Sul y col (2002)]. En dicho trabajo observaron que la velocidad de aumento del potencial durante el anodizado galvanostático, aún a densidades de corriente moderadas, resulta alta. En H_3PO_4 , con densidad de corriente de 5 mA/cm^2 se llega a 20 V en 6,5 s, a 40 V en 9,5 s, a 60 V en 12,5 s y a 80 V en 17 s.

Capítulo III: Crecimiento de las películas anódicas

De acuerdo con el objetivo propuesto de estudiar películas delgadas de óxidos anódicos de circonio y titanio, y a la fuente de potencial disponible, se determinó que el rango de potenciales a estudiar sea el comprendido entre 3 y 30 V. A densidad de corriente constante, el tiempo de ensayo para alcanzar el potencial máximo en estudio resultó menor a 7 segundos, aún a densidades de corriente bajas. Dadas la incerteza en la estabilidad de la fuente de potencial en períodos tan cortos de ensayo, se decidió producir el crecimiento de las películas anódicas a potencial constante. Las películas crecidas en el intervalo de potenciales estudiado alcanzan su espesor característico en los primeros 2-10 seg. Durante el tiempo restante a potencial constante se produce la estabilización o envejecimiento de las películas, con disminución de la cantidad de defectos superficiales.

El tiempo seleccionado para el anodizado de circonio y titanio fue de 60 minutos. Se trata de un tiempo considerablemente mayor que los 10 minutos para los cuales se observa un aumento importante de la impedancia total del sistema, y que resulta mucho mayor (~ 99 % mayor) al tiempo de crecimiento de la película. De esta manera, a pesar de que las películas obtenidas a diferentes potenciales crecen a velocidades diferentes, y poseen por lo tanto distinta densidad de defectos superficiales, el tiempo de envejecimiento da lugar en todos los casos a la restauración superficial posible para esa condición de anodizado.

5. Conclusiones

- Durante el crecimiento potencioestático de las películas anódicas, la densidad de corriente no cae a cero en el rango de potenciales estudiado, posiblemente debido a la disolución y crecimiento simultáneos de las películas superficiales.
- El crecimiento de las películas anódicas a potencial constante ocurre en los primeros instantes de aplicación del potencial.
- Se determinó que 60 minutos resulta un tiempo adecuado para obtener películas con características reproducibles, dado que a tiempos menores se observan cambios en las curvas de EIS, mientras que a tiempos más altos los cambios no son significativos.

Capítulo III: Crecimiento de las películas anódicas

Capítulo IV

Caracterización superficial de las películas anódicas crecidas sobre Zr y Ti

Con el objetivo de correlacionar las características químicas y topográficas de las películas anódicas con los resultados de ensayos de bioactividad in vitro e in vivo, se realizó una extensa caracterización superficial de circonio y titanio tanto en su condición inicial como anodizados. En este capítulo se presentan los resultados de dicho estudio. Se determinaron importantes características tales como las estructuras cristalográficas de los óxidos anódicos y la morfología de crecimiento de las películas.

Caracterización superficial de las películas anódicas crecidas sobre Zr y Ti

Con el objetivo de correlacionar las características químicas y topográficas de las películas anódicas con los resultados de ensayos de bioactividad in vitro e in vivo, se realizó una extensa caracterización superficial de circonio y titanio tanto en su condición inicial como anodizados. En este capítulo se presentan los resultados de dicho estudio. Se determinaron importantes características tales como las estructuras cristalográficas de los óxidos anódicos y la morfología de crecimiento de las películas.

1. Introducción

Dado que las características superficiales juegan un rol decisivo en la biocompatibilidad, la caracterización superficial de materiales propuestos para ser utilizados como implantes permanentes resulta de fundamental importancia. En este sentido, el desarrollo de nuevos biomateriales comienza con el estudio detallado de las características superficiales antes, durante y después de la interacción con el medio biológico [Jones (2001)].

La correlación de las características superficiales de los materiales para implantes con los procesos de nucleación y crecimiento que dan lugar a la oseointegración es un campo de intensa investigación, dado que son aún numerosos los aspectos no resueltos. Fundamentalmente, permanece abierta la discusión respecto de si son las características topográficas o la química superficial las responsables de la velocidad de crecimiento de compuestos de calcio y fósforo sobre la superficie de los materiales para implantes, tanto *in vitro* como *in vivo* [Aparicio y col (2003), Lee y col. (2006), Joos y col (2006), Davies (2007), Le Guéhennec y col. (2007), Wirth y col. (2008), Barranco y col. (2010)].

Las películas anódicas crecidas sobre titanio y circonio en el rango de potenciales utilizados en este trabajo poseen un espesor muy delgado, no mayor a los 100 nm [Sul y col. (2001), Hornkjol y Hurlen (1991), Meisterhan y col. (1987)]. Esto implica

una dificultad importante para la caracterización de las películas, requiriéndose del uso simultáneo de diversas técnicas para determinar parámetros fundamentales como fase cristalina o espesor. Las técnicas de caracterización superficial para películas menores a 100 nm requieren de una muy baja rugosidad de sustrato, y el uso de una superficie “*as received*”, tal como se plantea en este trabajo, con rugosidad inicial importante y tensiones inducidas por el proceso de conformado de las chapas, dificulta el uso de algunas técnicas, mientras que impide el análisis superficial con otras.

2. Color de las películas anódicas

Mediante el anodizado a diferentes potenciales se obtuvieron en ambos materiales películas superficiales de apariencia homogénea y color característico, uniforme y reproducible para cada potencial.

El color de las películas obtenidas para ambos materiales se mantuvo aún cuando fueron anodizadas muestras de geometría diferente, como chapas y alambres. Antes del anodizado, el circonio presenta un color gris plateado, con el característico brillo metálico, mientras que luego del crecimiento anódico de la película de óxido, la apariencia de las muestras presenta una reducción importante del brillo, que le da al metal una apariencia similar a la de un recubrimiento de tipo cerámico. Por el contrario, en las muestras de titanio, la condición inicial presenta un menor brillo que las muestras anodizadas.

El color de las muestras anodizadas es el resultado del fenómeno de interferencia múltiple de la luz incidente sobre las películas superficiales. Cuando la luz blanca (rayo 1) entra en contacto con la película superficial, el rayo reflejado se forma por la contribución de los rayos de interferencia 2 (reflejado en la superficie superior, que corresponde a la interfase entre el aire y la película) y los rayos 5, 8, 11,... (que son reflejados en la interfase entre la película y el sustrato). En general, para cada espesor de película anódica y debido a los índices de refracción involucrados, existe en el rango visible sólo un máximo de interferencia (y por lo tanto un efecto de refuerzo de la intensidad de luz reflejada) a una determinada longitud de onda, y esto da como resultado un color característico. El resultado es una superficie coloreada caracterizada principalmente por el espesor de la película d [Pliskin (1969), Perez del Pino y col. (2004)].

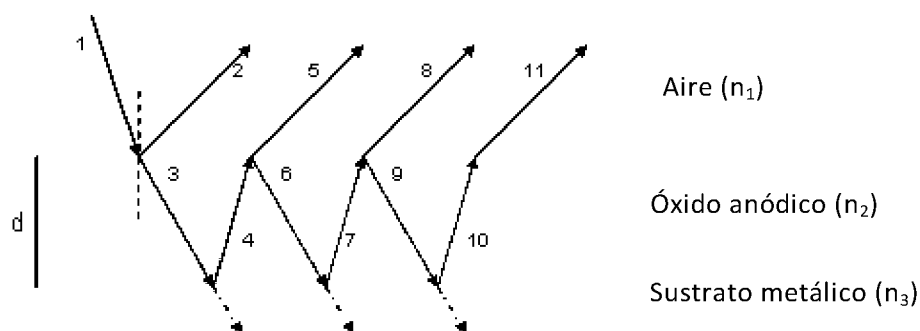


Figura IV.1. Fenómeno de interferencia múltiple que da lugar a películas de óxido coloreadas.

En la **Tabla IV.1.** se presentan los colores de las muestras anodizadas en las diferentes condiciones estudiadas en este trabajo. Se observa que la superficie está cubierta uniformemente con el óxido anódico. Los colores obtenidos para cada condición de anodizado resultaron altamente reproducibles.

Con el objetivo de procurar un sistema rápido y económico para verificar el color obtenido luego del proceso de anodizado y así garantizar su reproducibilidad, se realizó un estudio del color con un software desarrollado por el Laboratorio de Análisis de Imágenes del Departamento de Electrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata. El programa asigna un valor entre 0 y 255 para cada contribución de los colores rojo, verde y azul como un promedio sobre toda la muestra. Junto con las imágenes de las muestras, en el extremo inferior izquierdo de cada imagen, se presenta un círculo coloreado digitalmente según la asignación de colores obtenida por el software. Se puede apreciar la buena correlación entre el color de la imagen real y la reproducción digital a partir de los valores RGB. Asimismo, se obtuvo una excelente reproducibilidad de los valores RGB determinados para diferentes imágenes de la misma muestra, así como también para diferentes muestras cuyas películas fueron crecidas en la misma condición. Es de destacar que la reproducibilidad de los valores asignados al color depende de que las imágenes de las muestras sean tomadas con la misma intensidad y tipo de luz incidente. Por ese motivo, en nuestro caso, todas las imágenes fueron determinadas en la misma condición y son por ello comparables entre sí.

Capítulo IV: Caracterización superficial

Tabla IV.1. Características de las películas anódicas obtenidas para los diferentes potenciales de anodizado.

	CIRCONIO						
Muestra	Sin anodizar	3 V	6 V	12 V	18 V	24 V	30 V
Color	Plateado	Dorado claro	Dorado oscuro	Gris	Azul violáceo	Azul grisáceo	Celeste grisáceo
R	110 ± 2	120 ± 5	123 ± 5	212 ± 6	114 ± 4	113 ± 3	124 ± 2
G	123 ± 3	130 ± 5	121 ± 2	115 ± 6	125 ± 5	127 ± 3	136 ± 3
B	127 ± 3	131 ± 5	111 ± 2	110 ± 5	140 ± 5	137 ± 4	140 ± 5

	TITANIO						
Color	Dorado	Dorado oscuro	Marrón Violáceo	Azul violáceo	Azul celeste	Celeste verdoso	Verde agua
R	65 ± 5	68 ± 1	63 ± 5	56 ± 1	51 ± 4	70 ± 2	90 ± 4
G	71 ± 5	73 ± 1	62 ± 3	70 ± 1	86 ± 5	102 ± 3	114 ± 2
B	75 ± 5	73 ± 1	62 ± 1	90 ± 4	120 ± 10	124 ± 1	124 ± 2

Si bien los colores obtenidos para las películas anódicas dependen fundamentalmente de su espesor, existen diversos factores que influyen en el color resultante para cada condición de anodizado. A pesar de que este hecho es bien conocido, se encuentra en trabajos relativamente recientes la asignación de una relación unívoca entre el espesor y el color, pasando por alto otros factores relevantes, que conllevan a la una errónea simplificación del problema de la determinación de los espesores. Un buen ejemplo de esta situación es el trabajo de Afshar y Vaezi, donde se anodiza titanio en diversos electrolitos conteniendo P. Sorprendentemente, a pesar de reportarse los mismos colores para películas anódicas crecidas en diferentes electrolitos con espesores notablemente diferentes,

y de encontrarse películas con colores notablemente diferentes para espesores similares, se concluye que el color de tales películas depende del espesor de las mismas [Afshar y Vaezi (2004)].

Los principales factores que influyen en el color obtenido en películas anódicas, además del espesor, son: la rugosidad del sustrato, la no uniformidad en el espesor de la película a lo largo de toda la muestra, la estequiometría de óxido anódico y los defectos e impurezas presentes [Delplancke y col. (1982)]. Por esta razón, diversos autores han reportado diferencias en color de películas anódicas obtenidas al mismo potencial, y por lo tanto con espesores esperados, al utilizar diferentes electrolitos o incluso diferentes concentraciones del mismo electrolito. Estas diferencias resultan claras en estudios de óxidos anódicos de titanio, donde los colores obtenidos para las películas difieren entre uno y otro autor [Sul y col. (2001), Perez del Pino y col (2004)]. Sin embargo, si se mantienen las condiciones de crecimiento de la película (esto es, características del sustrato y electrolito) los colores de muestras anodizadas pueden ser utilizadas con fines de identificación rápida de los espesores obtenidos a diferentes potenciales de formación [Sul y col. (2001)].

3. Estructura cristalina de los los óxidos anódicos

3.1. Difracción de rayos X

Es conocido que el anodizado de circonio da lugar a una película superficial de ZrO_2 , mientras que en titanio se forma principalmente TiO_2 . Ambos óxidos se pueden presentar en diversas fases cristalográficas, que se detallan en la **Tabla IV.2**.

Tabla IV.2. Fases cristalográficas esperables para los óxidos anódicos formados sobre circonio y titanio en el rango de potenciales estudiado.

ZrO_2	TiO_2
Monoclínico	Rutilo
Tetragonal	Anatasa
Cubico	Brookita

En la **Figura IV.2.a.** y **b.** se presentan los espectros de DRX en incidencia normal de circonio y titanio sin anodizar y anodizados a 30 V. Solo se detectaron los picos correspondientes a titanio y circonio metálicos, ambos en su fase hexagonal. En ambos materiales se observa un aumento de las intensidades relativas de los picos correspondientes a los planos basales (2002), lo cual corresponde a la orientación preferencial resultante del proceso de laminado de las chapas. Este efecto de

orientación preferencial de los polos basales en dirección perpendicular a la dirección de laminado, que da como resultado un cambio en la relación de intensidades de los picos del metal respecto de lo esperado para el material sin deformar, ha sido estudiado previamente en aleaciones de circonio en forma de alambres, chapas y tubos, mediante diagramas de polos [Farina y Duffó (2004), Murty y Charit (2006), Gloaguen y col (2007)].

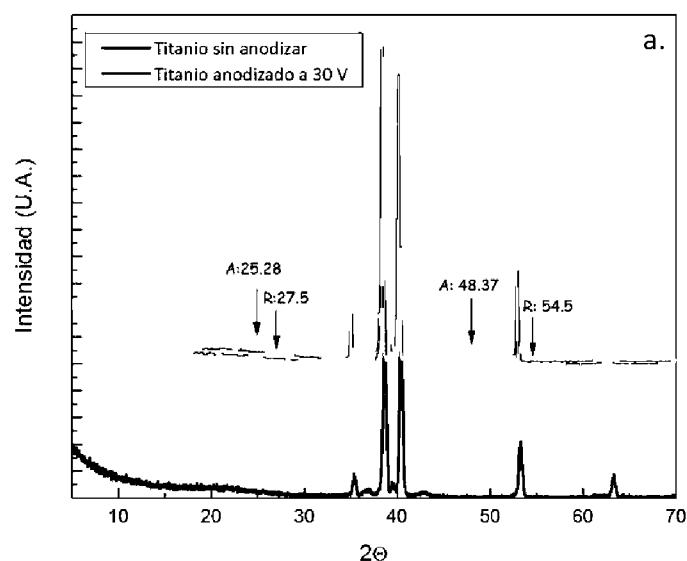


Figura IV.2. Difractogramas a incidencia normal: **a.** Circonio anodizado y sin anodizar. M y T corresponden a la posición de los picos correspondientes a ZrO_2 Monoclínico y Tetragonal.

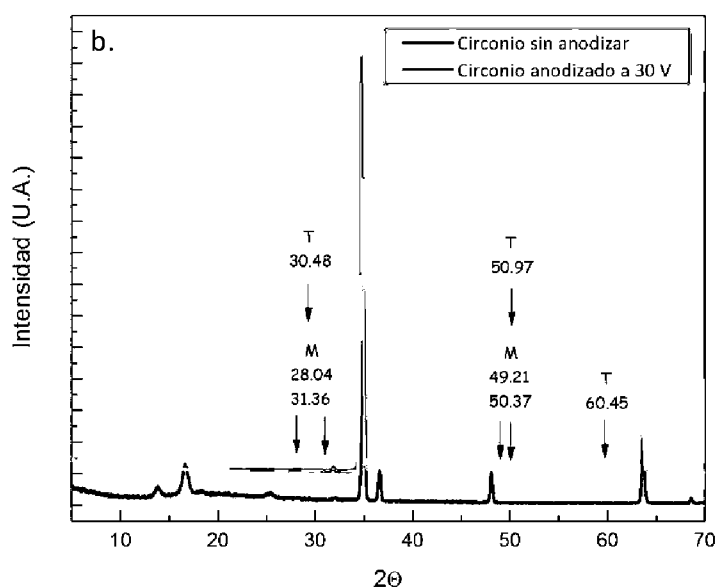


Figura IV.2. Difractogramas a incidencia normal: **b.** Titanio anodizado y sin anodizar. A y R corresponden a las posiciones de los picos de TiO_2 como *Anatasa* y *Rutilo*.

Capítulo IV: Caracterización superficial

Se repitieron los ensayos de DRX, esta vez a bajo ángulo, dado que algunos autores identificaron picos de óxidos anódicos cristalinos de titanio haciendo incidencia entre 1º y 5º, aunque en general en muestras anodizadas a mayores potenciales que las utilizados en este trabajo **[Birch y Burleigh (2000), Yang y col. (2004), Cui y col (2009)]**. No se hallaron picos asignables a los óxidos de circonio en su fase monoclinica o tetragonal, ni a *Anatasa* o *Rutilo* en el caso de óxidos de titanio. Esta dificultad en la identificación de fases cristalinas en películas delgadas de óxidos ha sido reportada en trabajos recientes de otros autores **[Loberg y col (2010)]**.

Las condiciones de crecimiento de la película de óxido superficial poseen una influencia fundamental en la cristalinidad y fases presentes **[Birch y Burleigh (2000)]**.

Cuando la técnica de DRX se ha utilizado para determinar las fases presentes en óxidos anódicos obtenidos a potenciales mayores a los de ruptura en circonio, se han encontrado mezclas de ZrO_2 monoclinico y tetragonal **[Trivinho-Strixino (2008)]**. También se estudiaron películas de ZrO_2 de espesor del orden del micrón en el caso de crecimiento hidrotermal en aleaciones de circonio de importancia nuclear, encontrándose la presencia exclusiva de óxido de circonio monoclinico **[Benaboud y col. (2007)]**.

En titanio, a potenciales bajos, a menudo se observa la formación de películas anódicas amorfas **[Shibata y Zhu (1995)]**. A potenciales intermedios respecto del potencial de ruptura, diversos autores coinciden en la presencia de cierto grado de cristalinidad y una mezcla de *Rutilo* y *Anatasa* **[Delplancke y col (1994), Song y col. (2007)]**. En películas anódicas crecidas a potenciales mayores a 100 V, donde los espesores de película superan los 200-300 nm de espesor, la técnica de DRX resulta de gran precisión y confiabilidad, y las condiciones de crecimiento para las cuales se encuentran diferentes fases cristalográficas, así como la cantidad de óxido amorfo presente pueden ser determinadas con gran detalle **[Sul y col (2002), Cui y col (2009)]**.

Existe cierto consenso en la literatura acerca de la cristalinidad de los óxidos anódicos de metales válvula. Se dice que los mismos son amorfos, excepto en el caso del circonio y el hafnio **[Habazaki y col. (2003), Yahalom y Zahavi (1970), Leach y Pearson (1988), Lohrengel (1994)]**. Leach y Pearson postularon que la formación o no de regiones de ordenamiento cristalino dentro del óxido anódico depende de la fracción de iones O^{2-} responsables del crecimiento del óxido. En los que forman

cristales (Zr y Hf) esta fracción sería prácticamente 1. Para el resto, hay una cantidad de iones metálicos que migran a la superficie óxido/electrolito, con lo cual las tensiones compresivas del nuevo óxido formado son menores que las que sienten los de la interfase metal/óxido y entonces el óxido queda en estado vítreo. La incorporación de iones podría cambiar la fracción de iones que migran hacia una u otra superficie, modificando el grado de cristalinidad [**Leach y Pearson (1988)**].

Diversos estudios acerca de la cristalización de películas anódicas fueron realizados utilizando microscopía electrónica de transmisión [**Yahalom y Zahavi (1970)**, **Leach y Pearson (1988)**]. Yahalom y Zahavi estudiaron la cristalinidad de películas de óxido anódico de titanio, aluminio y tantalio con muestras de los óxidos separadas del metal base. Ellos relacionaron la cristalización con el fenómeno de ruptura que ocurre a diferentes potenciales para metales válvula en diferentes medios, atribuyendo la cristalización a la acumulación de tensiones de compresión sobre las películas. La misma técnica fue utilizada por Habazaki y colaboradores en un estudio de cristalización de Titania anódica sobre titanio y aleaciones [**Habazaki y col. (2003)**]. Sin embargo, la preparación de muestras para realizar el estudio de fases cristalinas presentes, y la influencia de las tensiones superficiales en la película como requerimiento para la cristalización de este tipo de compuestos, hace que el resultado de encontrar zonas con ordenamiento cristalino sobre dichas muestras pueda estar inducido por la cristalización posterior al anodizado y en la preparación de las muestras, y al proceso en estudio. Más aún, es conocido que la irradiación con electrones puede inducir la cristalización, como referencia claramente el trabajo de Shultze y Lohrengel [**Shultze y Lohrengel (2000)**]. En estos estudios la fase mayoritariamente hallada es *Anatasa*, aunque Kozlowski y colaboradores encontraron *Rutilo* en titanio anodizado hasta potenciales menores a 10 V en medio ácido [**Kozlowski y col. (1988)**].

En 2007 Song y colaboradores realizaron un trabajo de crecimiento anódico y caracterización de películas sobre titanio, encontrándose con la dificultad inherente a la determinación de las fases cristalinas del óxido, a pesar de que en su caso se trataba de películas crecidas hasta el potencial de ruptura, donde los espesores son considerablemente mayores que los correspondientes a este trabajo [**Song y col. (2007)**]. Con DRX identificaron picos de muy baja intensidad asignables a fases cristalinas, mientras que con espectroscopía Raman el espectro debió ser ampliado hasta 8 veces para esbozar algún pico del óxido.

En circonio, Agulló – Rueda da cuenta de que el óxido de circonio presenta varias fases cristalográficas con espectros Raman muy diferentes, por lo tanto indica que esta técnica permite distinguir claramente la fase cristalina presente [Agulló-Rueda (2000)]. La luz Raman proviene de unas pocas decenas de nanómetros de la superficie del metal y su señal es débil. Además, los picos correspondientes a los metales se encuentran a números de onda pequeños ($< 100 \text{ cm}^{-1}$). Todo esto hace que en las determinaciones no sea esperable la presencia de los picos correspondientes a los sustratos metálicos, cuya alta intensidad dificulta el análisis de las fases cristalinas correspondientes a las películas anódicas por DRX.

Dado entonces que es de esperar la aparición de fases cristalinas en las películas en estudio, sobre todo en las de circonio, a pesar de no haber obtenido evidencia al respecto con DRX, se decidió utilizar una técnica alternativa, emprendiendo estudios por espectroscopía Raman.

3.2. Espectroscopía Raman

3.2.1. Circonio

En la **Figura IV.3.** se presenta el espectro Raman obtenido para la superficie de circonio anodizado a 30 V y sin anodizar. En la **Tabla IV.3.** se detallan las posiciones de los picos reportados en la literatura para óxidos de circonio en forma de polvos, comparadas con las posiciones correspondientes a la muestra de circonio anodizado [Barberis y col. (1997)].

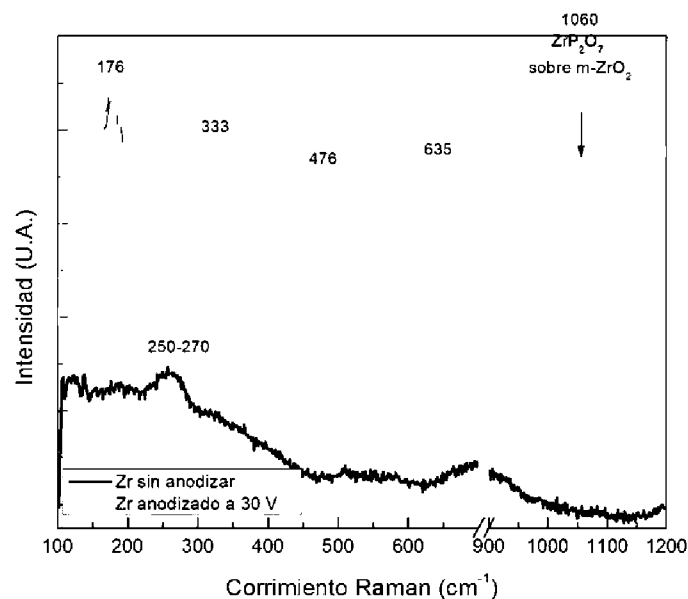


Figura IV.3. Espectro Raman del Zr anodizado a 30 V.

Capítulo IV: Caracterización superficial

Tabla IV.3. Picos Raman correspondientes al ZrO_2 en sus fases monoclinica y tetragonal [Barberis y col (1997)], junto con los picos de la muestra anodizada a 30 V.

ZrO_2 Monoclínico	ZrO_2 Tetragonal	Óxido anódico	Diferencia
158		152	-6
177.4*		176	-1,4
189.5			
221		221	0
	267*		
306.0			
	315		
332.5		332	-0,5
346.6			
381.1		376	-5,1
	456		
474.6*		476	1,4
500.2		502	1,8
537.1		532	-5,1
557.9		559	1,1
	607		
615.2			
637.6*		634	-3,6
	644*		

* Picos de mayor intensidad en el espectro.

A pesar de que los picos en el espectro son anchos y en algunos casos presentan un corrimiento de entre 0,5 y 6 cm^{-1} respecto de los picos correspondientes a muestras de polvos reportados en la literatura, todos los picos presentes pueden ser asignados de modo razonable a la fase ZrO_2 monoclinico [Maslar y col. (2001), Kumari y col. (2009)]. Además, los picos más intensos correspondientes a la fase tetragonal de la circonia no se encuentran presentes en la muestra anodizada. Las diferencias entre el espectro obtenido para las muestras anodizadas y muestras de ZrO_2 en polvo pueden ser atribuidas a las características de las películas estudiadas, tales como el espesor del óxido superficial, que en el rango de potenciales de anodizado estudiado en este trabajo puede ser estimado entre 40 y 100 nm [Khalil y col. (1988)], al tamaño de los cristales que forman la película anódica, a las tensiones residuales, a la presencia de impurezas que pueden alterar la estequiometría de manera local, y a la densidad de defectos. Incluso la textura cristalográfica del sustrato metálico, resultado del proceso de laminado de la chapa de circonio, puede alterar el espectro Raman del óxido superficial obtenido por anodizado. Todos estos parámetros se sabe

que pueden alterar el aspecto de los picos del espectro Raman por medio de cambios en la posición de las bandas, de su intensidad y del ancho correspondiente [Barberis y col. (1997)].

Además de identificar la fase cristalográfica correspondiente al óxido anódico, un análisis de los picos presentes a valores número de onda por encima de los 1000 cm^{-1} en el espectro Raman de la película de circonio anodizado, permite identificar la presencia de fosfato sobre el óxido, de acuerdo a lo reportado por Mekhemer [Mekhemer (1998)]. Se trata del primer indicio de que fosfatos provenientes del electrolito utilizado para el anodizado (H_3PO_4 1 mol/L) se incorporan como impurezas al óxido anódico. Este resultado es deseable, y fue la posibilidad de lograr esta incorporación la que determinó el uso de este ácido en particular como electrolito, ya que la presencia de fosfatos en la superficie se espera que pueda inducir a la nucleación y crecimiento de compuestos ricos en Ca-P en los ensayos *in vitro* de inmersión de las muestras en fluido biológico simulado, e *in vivo*, promoviendo la oseointegración.

De esta manera, la espectroscopía Raman resulta una herramienta útil para la determinación de las fases cristalinas presentes.

3.2.2. Titanio

En la **Figura IV.4.** se muestra el espectro Raman correspondiente al titanio anodizado a 30 V, junto con el del material sin anodizar.

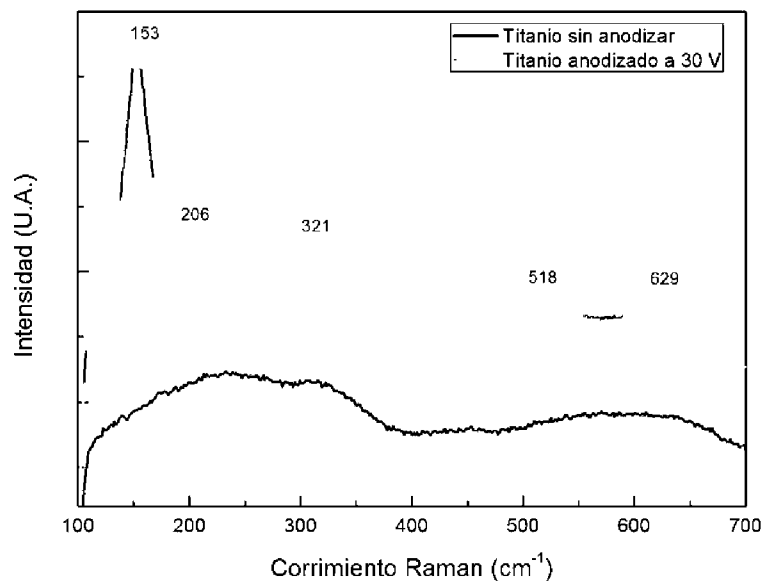


Figura IV.4. Espectro Raman de titanio sin anodizar y anodizado a 30 V.

Capítulo IV: Caracterización superficial

El espectro correspondiente a la muestra anodizada es característico de películas anódicas [Shibata y Zhu (1995), Zhao y col (2005), Hardcastle y col (2009), Lui y col. (2009), Sul y col. (2002), Jaeggi y col (2005)]. Los picos son anchos y de poca intensidad, debido a la baja cristalinidad. Como en circonio, los espectros de las películas anódicas poseen menor cantidad de picos, y los mismos se encuentran menos definidos, y con cierto corrimiento respecto de los picos de los óxidos en polvo [Berger y col (1993), Choi y col (2005), Kavan y col (2001), Zhu y col. (2005), Rigby y col. (2006)] o de películas de TiO_2 obtenidas por Sol-Gel [Djaoued y col (2010)].

El pico más intenso, observado a $150\text{-}153\text{ cm}^{-1}$ se corresponde con el encontrado por Sul y col., atribuido al pico de *Anatasa*, que aparece en muestras en polvo a $144\text{-}146\text{ cm}^{-1}$ [Sul y col. (2002)]. Liu y col. atribuyeron a *Anatasa* un pico intenso encontrado a 158 cm^{-1} , lo que da cuenta de los altos corrimientos esperables en las muestras anodizadas [Liu y col. (2009)]. En la **Tabla IV.4.** se detallan picos asignables a fases cristalinas de TiO_2 pos diversos autores. No se encontraron picos asignables a *Rutilo*, y sí existen coincidencias respecto de los picos correspondientes a *Anatasa*. Por lo tanto, se concluye que las películas anodizadas a 30 V poseen cierto grado de cristalinidad, y que esta fase ordenada se puede asignar de manera razonable a la *Anatasa*.

Tabla IV.4. Picos en el espectro Raman asignables a las fases *Anatasa* y *Rutilo* de TiO_2 , junto con los identificados en la muestra de titanio anodizada a 30 V.

Anatasa				Rutilo				Óxido anódico
Shibata y Zhu (1995)	Liu y col (2009)	Sul y col. (2002)	Hardcastle y col (2009)	Shibata y Zhu (1995)	Liu y col (2009)	Sul y col. (2002)	Hardcastle y col (2009)	
145		144-145	144			143		150-153
		197	197					204-207
				236		236	238	
								319-323
400	380-450	397-399	396					
				447	445	447	446	
515		515-516	514					512-520
					607	612	612	
			635					624-632
640	600-650	639-641						

4. Morfología de crecimiento de las películas anódicas

4.1. Análisis por SEM-EDS

4.1.1. Circonio

En la **Figura IV.5.** se muestran las micrografías correspondientes al circonio luego de diferentes condiciones de anodizado. En las chapas de circonio sin anodizar (**Figura IV.5.a.**) se observan claramente las líneas paralelas características del proceso de laminado. En el espectro EDS, los elementos detectados en la muestra sin anodizar fueron C y Zr (**Figura IV.6.a.**), mientras que el O se encuentra presente pero su cantidad relativa es difícil de estimar, dado que se confunde con la línea de base del espectro. Al anodizar a potenciales crecientes, la topografía se modifica, lo cual puede apreciarse en las **Figuras IV.5.b. y c.** Al mismo tiempo, los espectros EDS muestran un aumento progresivo de la intensidad del pico de O al aumentar el potencial de anodizado (**Figuras IV.6.b y c.**). La presencia de P en la superficie de las muestras anodizadas no pudo ser detectada en los espectros EDS de las zonas correspondientes al óxido debido a que los picos EDS de P y Zr se superponen.



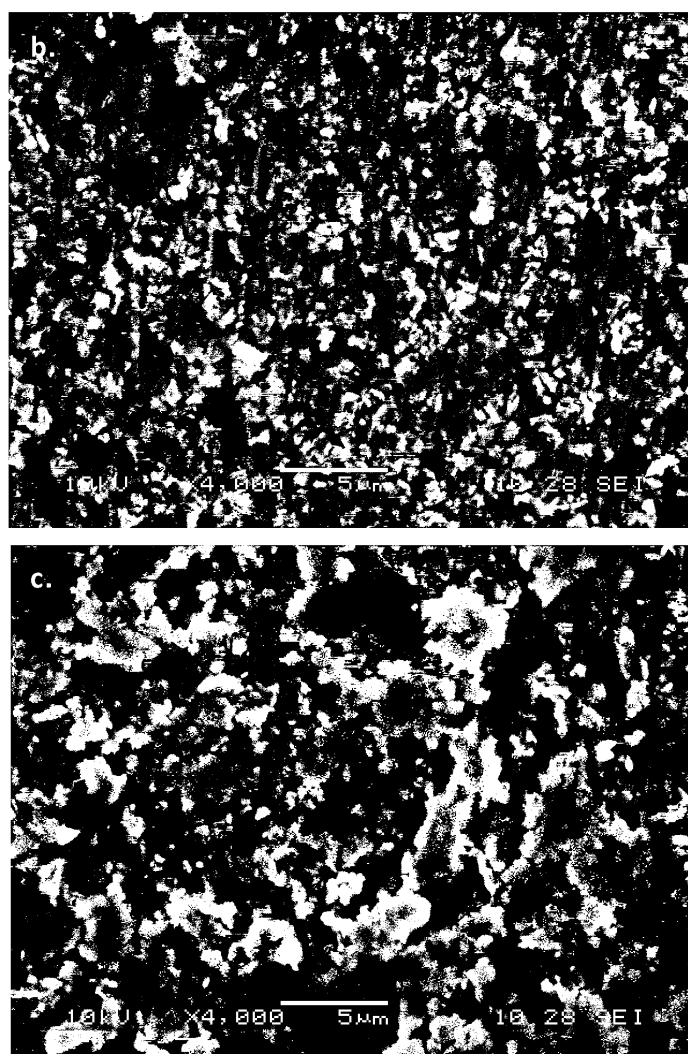


Figura IV.5. Morfología superficial del circonio para diferentes potenciales de anodizado. **a.** Circonio sin anodizar. **b.** 12 V. **c.** 30 V.

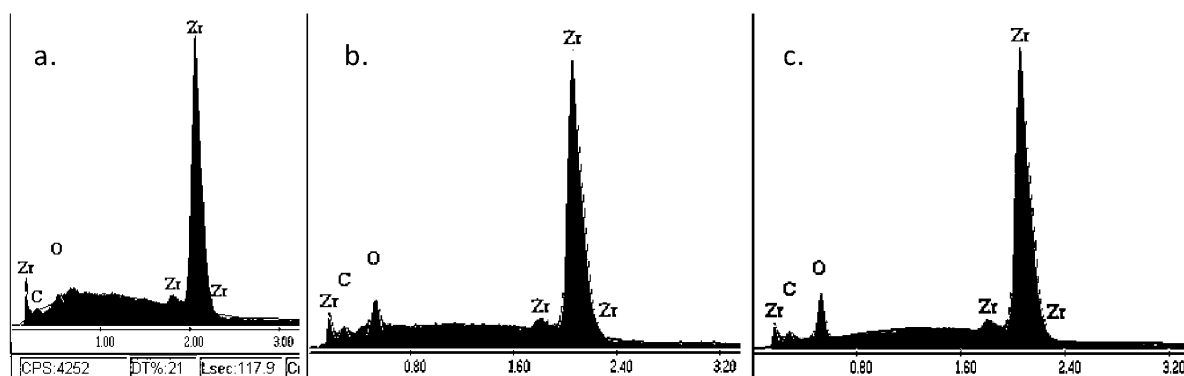


Figura IV.6. Mapeo EDS del circonio anodizado a diferentes potenciales: **a.** Circonio sin anodizar, **b.** 12 V y **c.** 30 V.

Un estudio cualitativo con EDS reveló que las zonas más claras observadas en las micrografías de SEM corresponden a sitios de crecimiento de óxido (**Figura IV.7.**). Al comparar zonas claras y oscuras en la micrografía, se observa un aumento localizado del contenido de O en las zonas claras, y la presencia de islas correspondientes al óxido superficial.

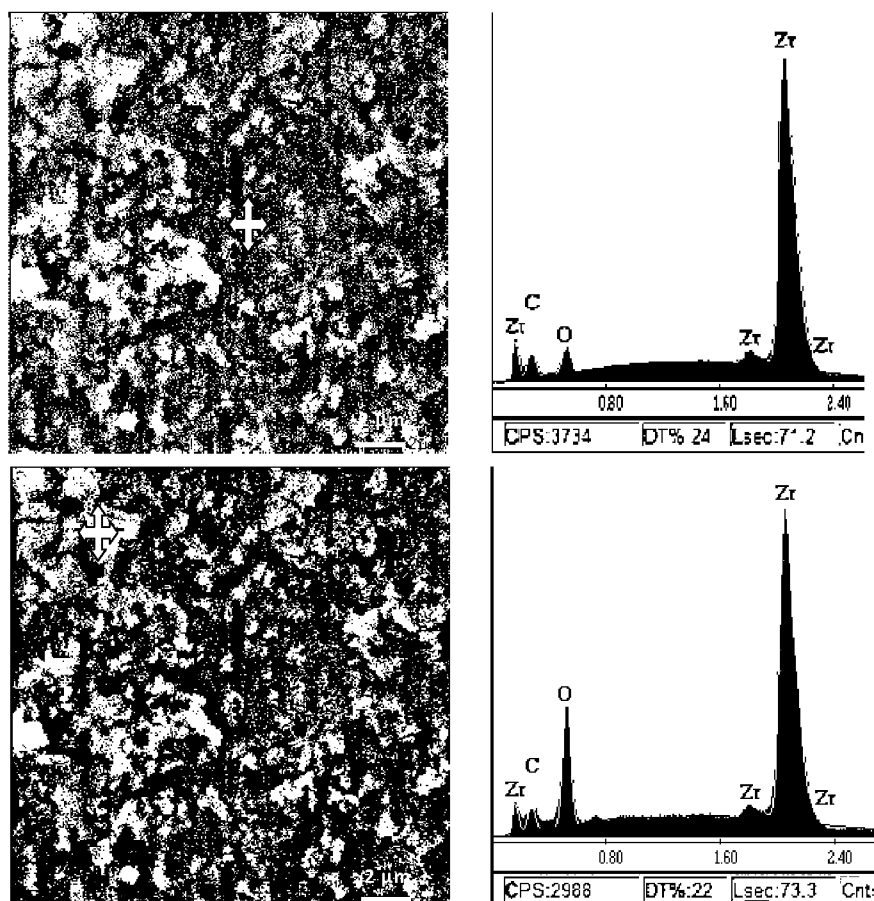


Figura IV.7. Espectros EDS de zonas claras y oscuras sobre la misma micrografía SEM, correspondientes a circonio anodizado a 24 V. Se observan diferencias significativas en la intensidad del pico de oxígeno en una y otra zona.

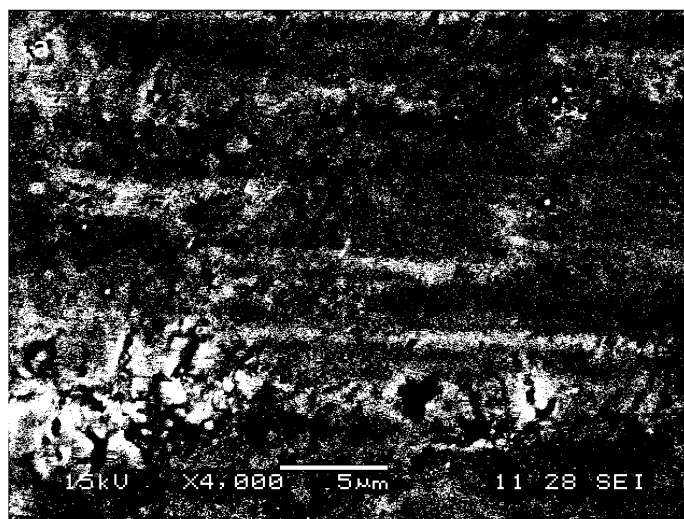
Los resultados de crecimiento no homogéneo de películas anódicas de circonio están en acuerdo con las observaciones de Cox, quien realizó un estudio muy amplio de anodizado de películas sobre Zr y zircaloy-2 en diferentes electrolitos (más de 20), tanto a potencial como a densidad de corriente constantes, y los caracterizó por impedancia y mediante ensayos de decaimiento rápido de corriente. Determinó que electrolitos que contienen iones nitrato, cromato, dicromato y fosfato dan como resultado películas porosas y postuló que dado que la incorporación de aniones provenientes del electrolito parece ser la causa principal de la aparición de porosidad

en el film, los aniones deben afectar el transporte local de O hacia el interior de la película, posiblemente por el efecto que producen en la cristalización del óxido anódico [Cox (1970)].

El crecimiento no homogéneo de películas anódicas ha sido reportado en otros metales válvula. Por ejemplo, en aluminio se observa que el crecimiento de las películas anódicas da origen a un recubrimiento denso en el caso de electrolitos donde no ocurre disolución simultánea de la película durante el crecimiento anódico, mientras que en el caso de diversos ácidos, como el acético, fosfórico, sulfúrico y oxálico, se obtienen películas porosas debido al crecimiento/disolución [Patermarakis (2009)].

4.1.2. Titanio

En la **Figura IV.8.** se presentan micrografías de titanio para diferentes condiciones de anodizado a la misma magnificación que las presentadas para circonio. La modificación de la topografía superficial con el anodizado es mucho menos evidente. El titanio sin anodizar presenta líneas de laminado más difusas, y un aspecto general con zonas de rotura de la superficie, pero a diferencia de circonio estas zonas aparecen cubiertas de formaciones globulares de dimensiones sub micrométricas. En las muestras anodizadas a potenciales bajos (6, 12 V) el cubrimiento de la superficie con pequeños glóbulos uniformemente distribuidos se puede apenas apreciar. A mayores potenciales (18, 30 V) el efecto es más evidente, aunque en ninguna de las condiciones de crecimiento estudiadas se pierde la morfología del sustrato metálico sin anodizar.



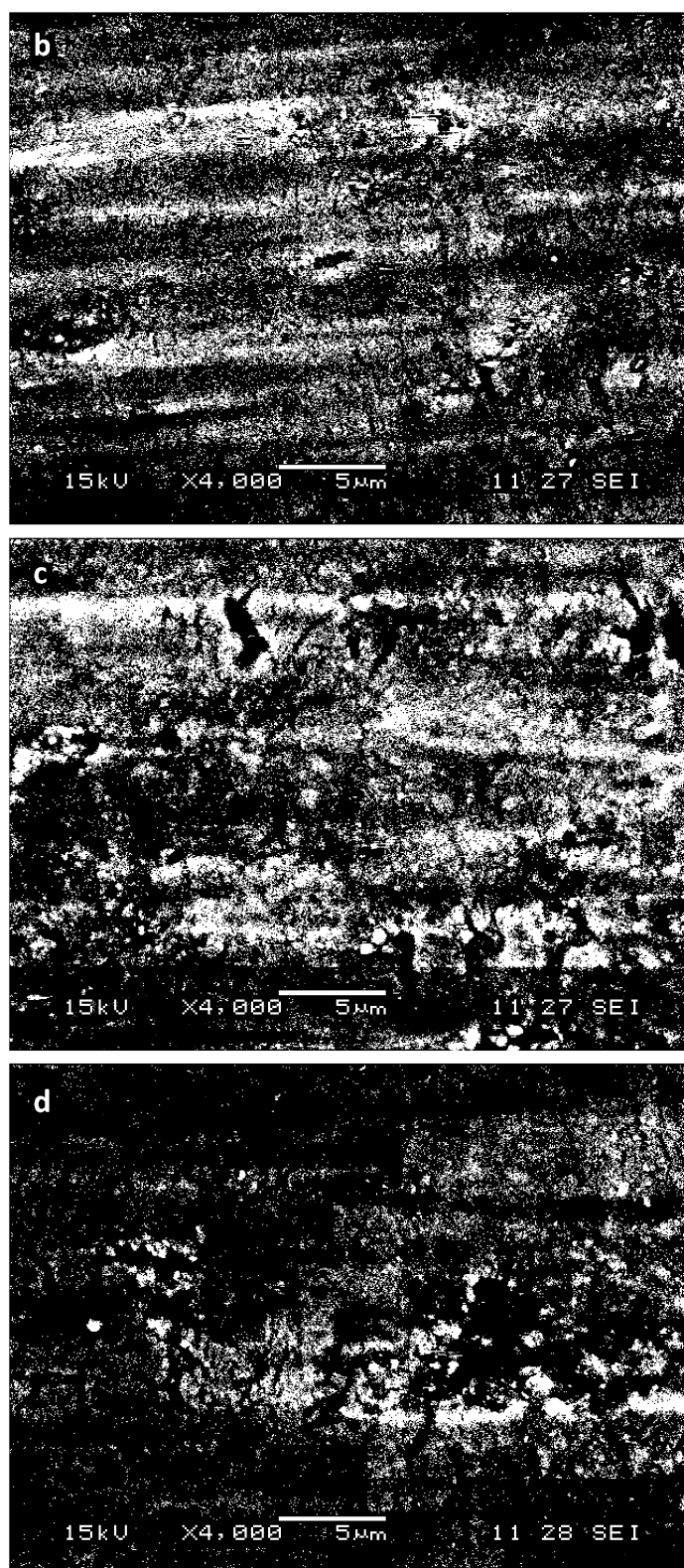


Figura IV.8. Morfología superficial de titanio anodizado a diferentes potenciales. **a.** titanio sin anodizar. **b.** 12 V. **c.** 18 V. **d.** 30 V.

El contraste entre muestras anodizadas a potenciales crecientes no permite distinguir si el crecimiento sobre el titanio es o no homogéneo.

Sin embargo, el progresivo crecimiento de la película anódica puede ser determinado a partir del incremento de la cantidad de oxígeno al aumentar el potencial de anodizado, que resulta evidente en los análisis de EDS, como se muestra en las **Figuras IV.9.a-d**, aun cuando el pico de oxígeno se encuentra muy cercano al de titanio. Además, sobre titanio sí es posible mediante esta técnica observar la presencia del pico correspondiente al fósforo y su progresivo aumento en intensidad. El pico aparece con poca nitidez en la muestra anodizada a 18 V, para verse claramente en el de 30 V. La baja intensidad de debe a que la técnica de EDS toma información de la composición química de la muestra hasta profundidades altas comparadas con las del espesor de la película (~ 1 micrón).

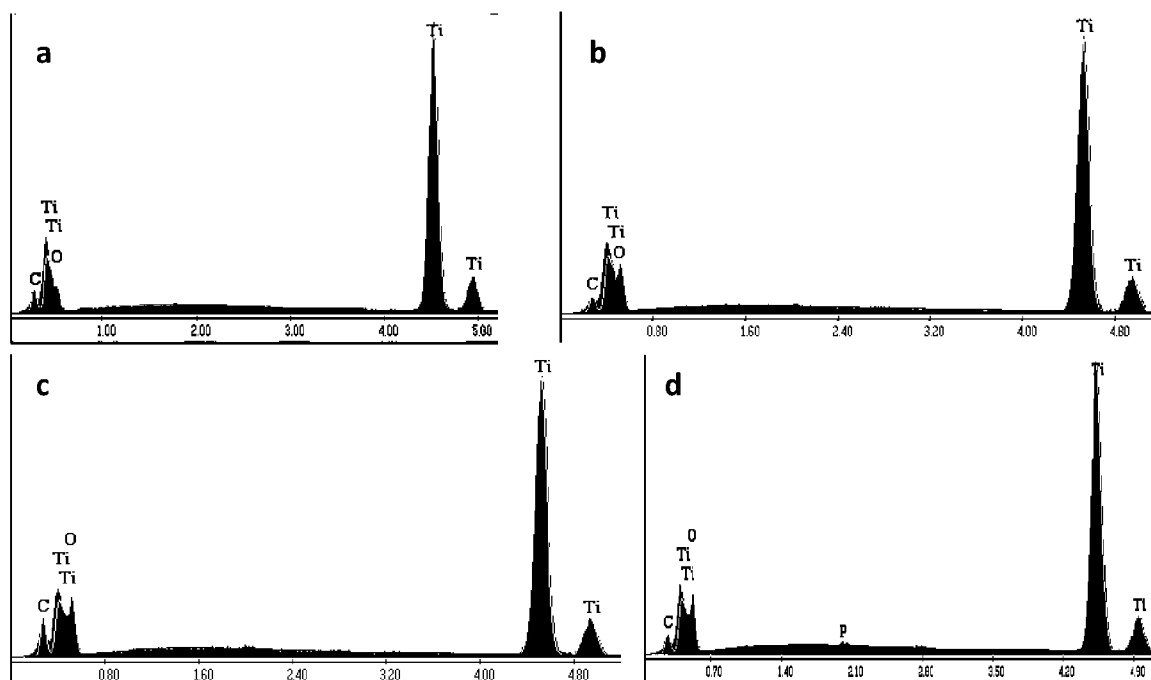


Figura IV.9. Espectros EDS correspondientes a muestras de titanio **a.** sin anodizar, y anodizadas a **b.** 12 V, **c.** 18 V y **d.** 30 V.

En titanio, las películas anódicas son a menudo porosas cuando los potenciales de anodizado son elevados respecto del potencial de ruptura, donde los espesores de película son del orden del micrón [Song y col. (2009), Oh y col. (2005), Yang y col. (2004), Cui y col. (2009), Kuromoto y col. (2009)]. Una estructura globular similar a la obtenida en este trabajo fue observada por Kumar y col. en un trabajo reciente,

donde realizaron anodizado de titanio en una mezcla de $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--HF}$ a 20 V durante 60 min [Kumar y col (2010)].

4.2. Mapeos por Espectroscopía Raman

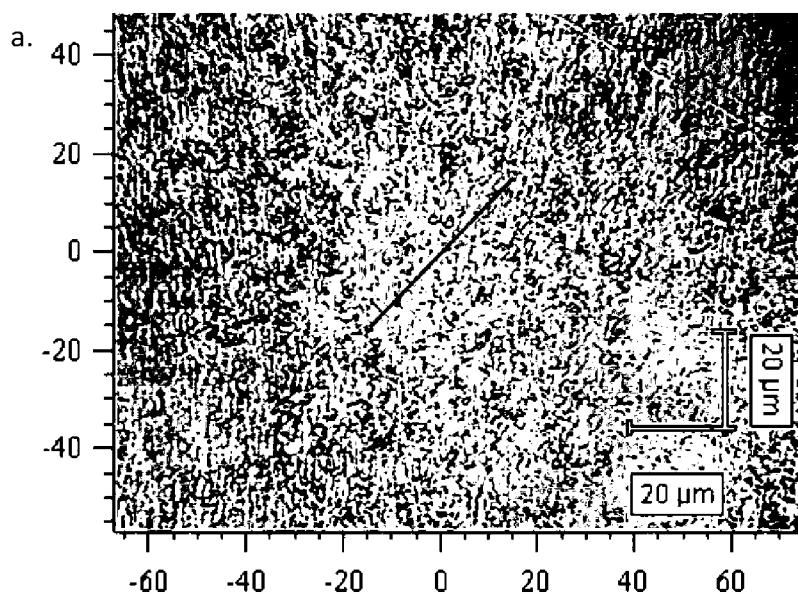
La determinación de espectros Raman sobre diferentes puntos a lo largo de una línea en una micrografía óptica permite estudiar, a través de los picos característicos, a las fases de los óxidos determinados en la sección 3.2. de este capítulo y la morfología de crecimiento de la película anódica.

4.2.1. Circonio

En las **Figuras IV.10. y IV.11.** se presentan las micrografías de las muestras de circonio sin anodizar y anodizado, en cada caso con la línea sobre la cual se realizaron 22 espectros en puntos equidistantes. Con dichos espectros se realizaron gráficos en 3D donde los ejes corresponden a las variables detalladas en la **Tabla IV.5.**

Tabla IV.5. Variables correspondientes a los ejes ortogonales en las **Figuras IV.10 a IV.13.**

Eje	Variable
X	Posición del espectro sobre las coordenadas de la línea en la micrografía ($y=x$)
Y	Corrimiento Raman (cm^{-1})
Z	Intensidad (Unidades arbitrarias)



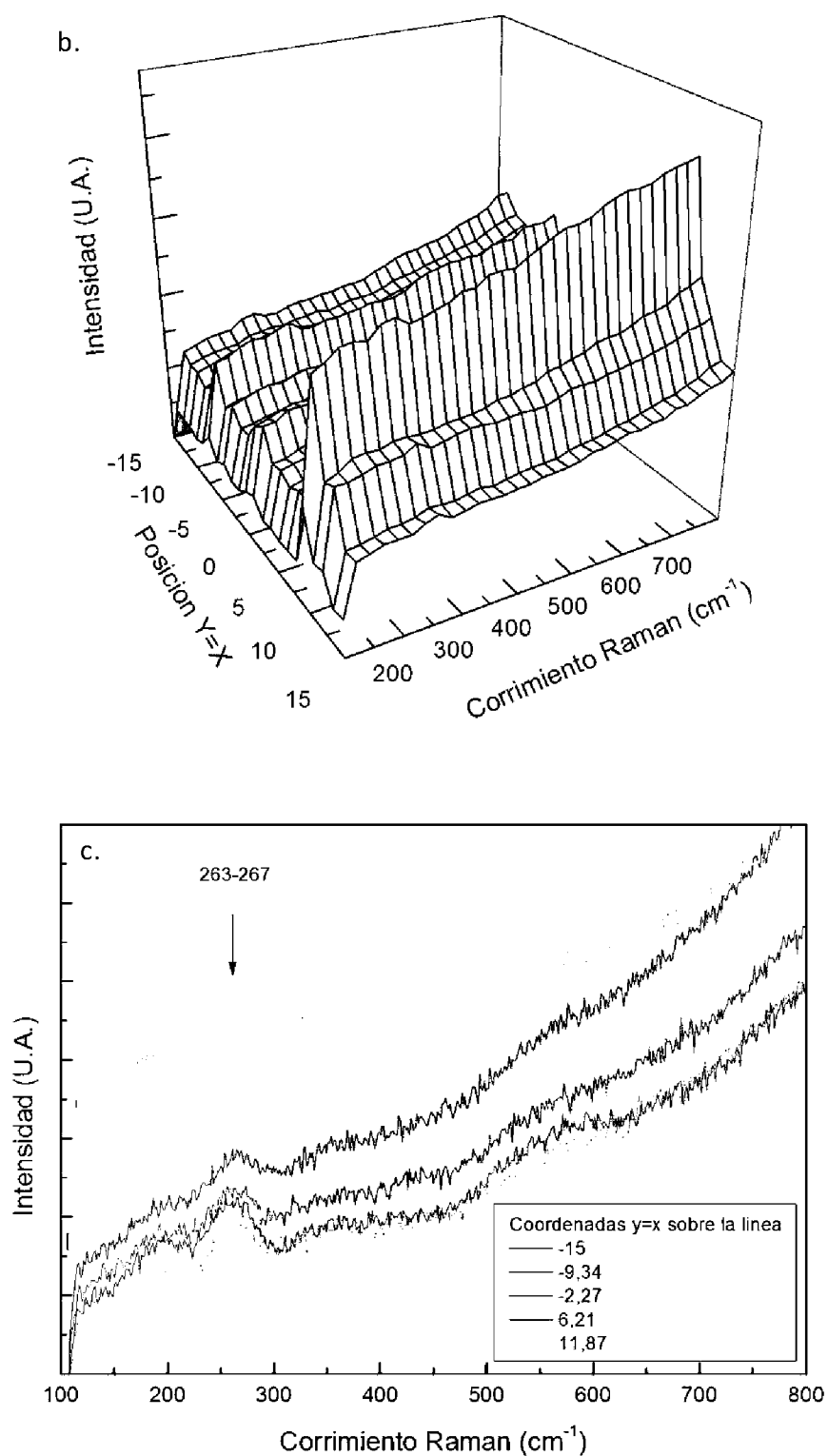
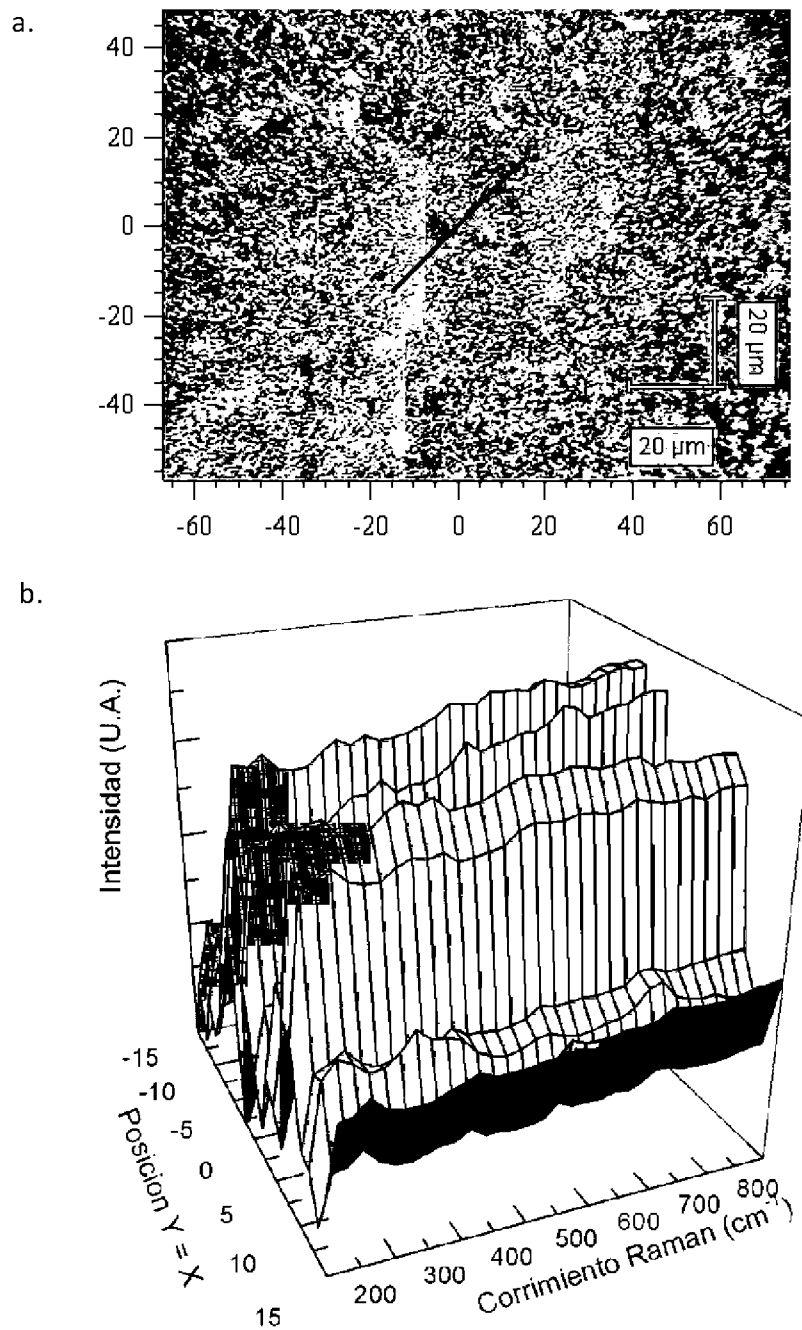


Figura IV.10. a. Micrografía óptica de circonio sin anodizar, con la línea donde se determinaron 22 espectros Raman. b. Gráfico 3D que representa los espectros Raman tomados en las diferentes posiciones sobre la línea en a. c. Espectros Raman en algunos puntos con coordenadas sobre la línea en a. detalladas.

Capítulo IV: Caracterización superficial

De acuerdo a la **Tabla IV.3.**, la banda entre $263\text{-}268\text{ cm}^{-1}$ observada en los espectros Raman de la **Figura IV.10.** puede ser atribuida a la presencia de la fase ZrO_2 tetragonal en la muestra sin anodizar. Esta banda se detectó en todos los espectros Raman tomados sobre la línea.



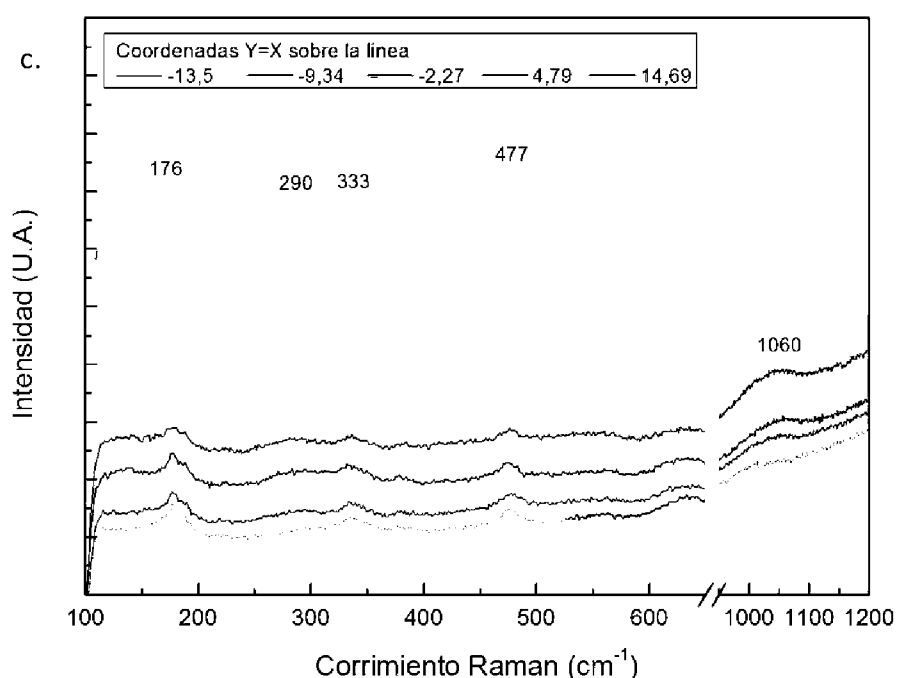


Figura IV.11. a. Micrografía óptica de circonio anodizado a 30 V, con la línea donde se determinaron 22 espectros Raman. b. Gráfico 3D que representa los espectros Raman tomados en las diferentes posiciones sobre la línea en a. c. Espectros Raman en algunos puntos con coordenadas sobre la línea en a. detalladas.

En todos los puntos del mapeo lineal sobre la muestra anodizada se verifica la presencia del óxido anódico en su fase monoclinica, tanto por la presencia de los picos correspondientes, como a las intensidades relativas entre los diferentes picos de un mismo espectro.

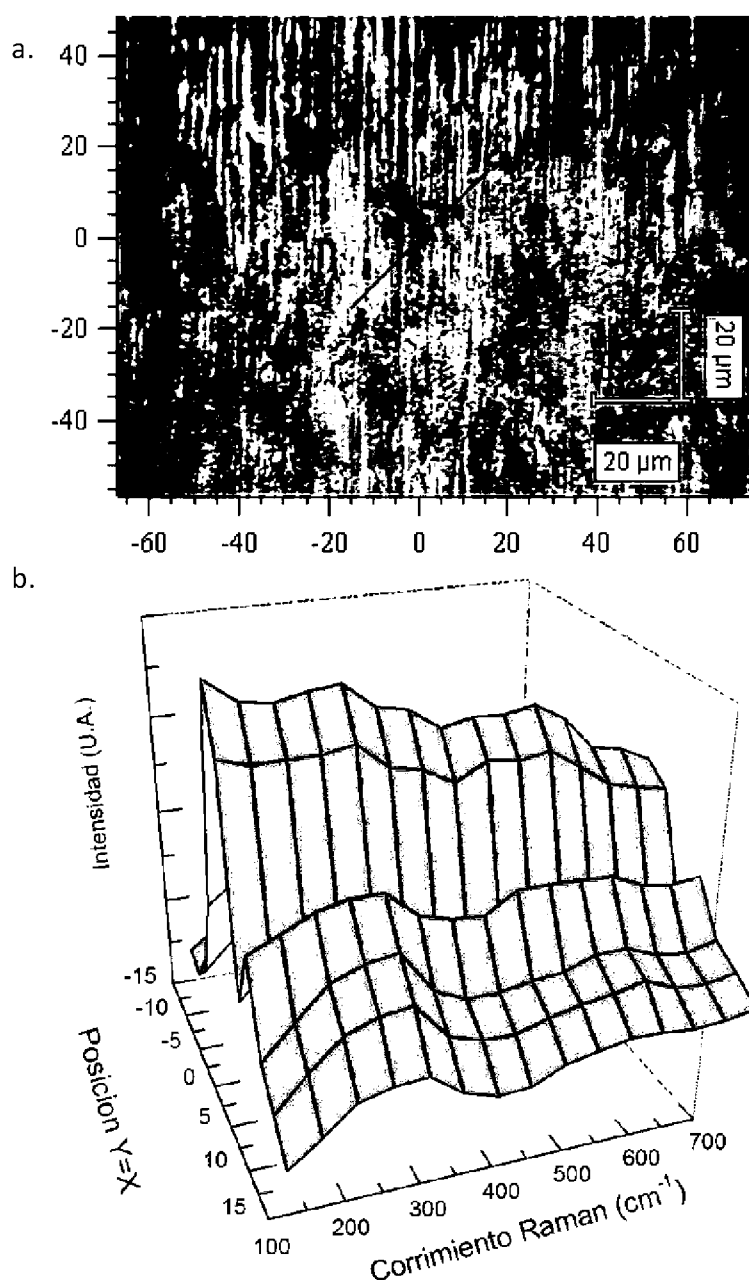
En los gráficos 3D y en los espectros 2D de circonio anodizado y sin anodizar, se observan regiones para las cuales los espectros aumentan en forma importante su intensidad. Estos espectros se analizaron por separado, verificándose que a pesar del cambio de intensidad relativa, que se acompaña por un aumento de la señal de fondo, los picos presentes se encuentran en las mismas posiciones, y además se conservan las intensidades relativas características de las fases identificadas.

Si bien la comparación de espectros Raman para cuantificar cantidades relativas de especies activas presentes a partir de la diferencia de intensidades presenta múltiples inconvenientes, en este caso, donde todos los espectros del mapeo fueron tomados con las mismas condiciones de adquisición y con la misma distancia entre el haz y la muestra, sobre la misma muestra, la diferencia tan importante de

intensidades en espectros sucesivos da un indicio de que existen zonas donde la concentración de especies (en este caso, relacionadas con ZrO_2 en una u otra fase cristalina) es mayor que en otras [Skoog y Leary (1994)]. Esto coincide con el patrón de crecimiento no homogéneo de las películas de óxido determinadas por SEM-EDS.

4.2.2. Titanio

En la **Figura IV.12.** se muestran las micrografías correspondientes a las muestras de titanio sin anodizar, junto con los gráficos 3D de los espectros sobre las líneas en cada caso, y un gráfico 2D con algunos espectros con coordenadas detalladas.



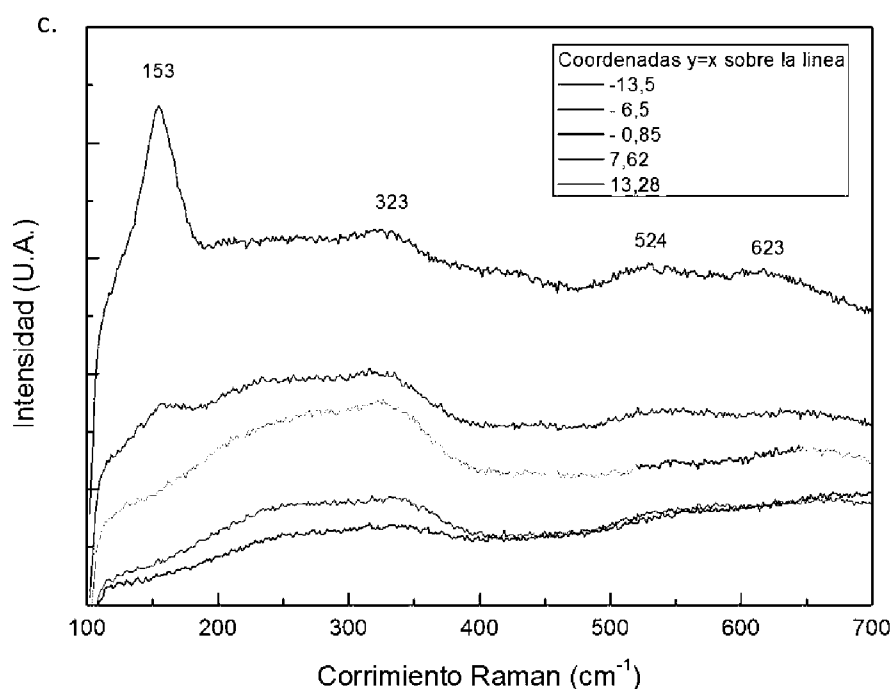
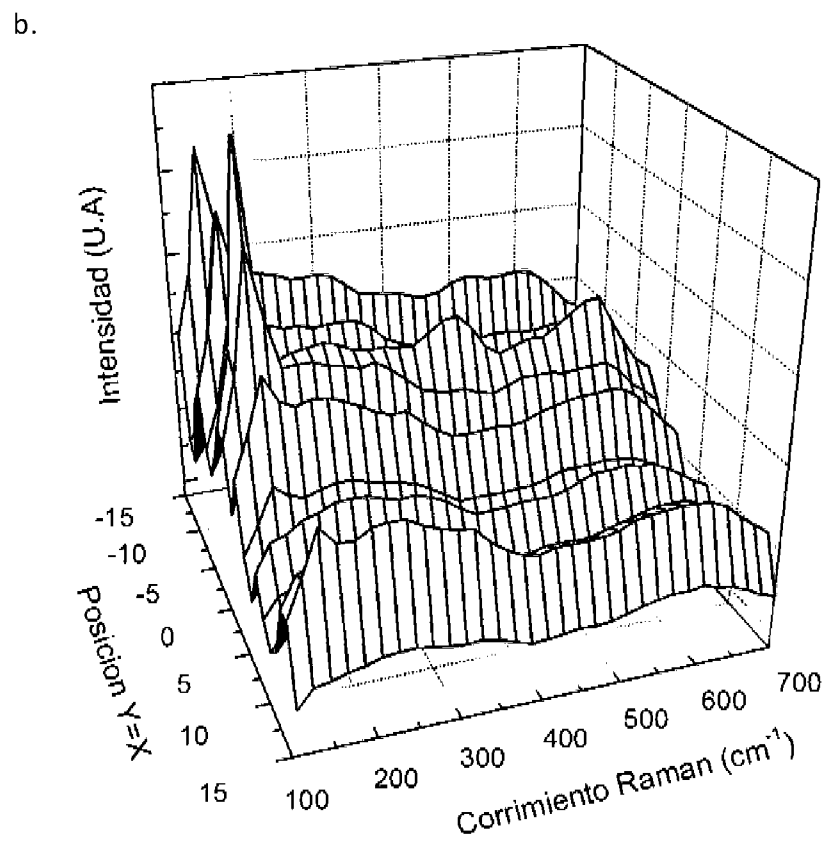
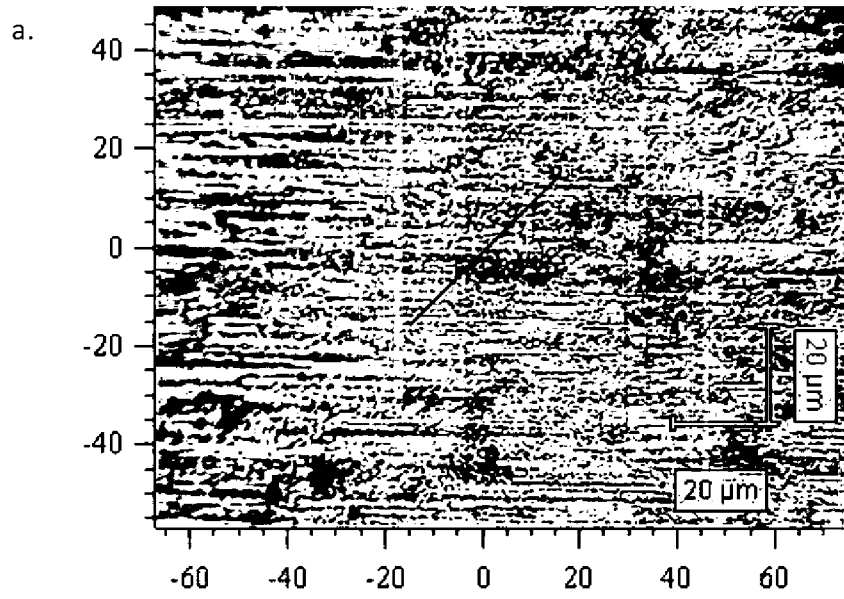


Figura IV.12. a. Micrografía óptica de titanio sin anodizar, con la línea donde se determinaron 22 espectros Raman. b. Gráfico 3D que representa los espectros Raman tomados en las diferentes posiciones sobre la línea en a. c. Espectros Raman en algunos puntos con coordenadas sobre la línea en a. detalladas.

En la muestra de titanio sin anodizar se observa la presencia del pico principal atribuido a la presencia de *Anatasa* en la **Tabla IV.4**, junto con bandas de menor intensidad en posiciones asignables a la misma fase, sólo en algunas posiciones sobre la línea $Y=X$. Este resultado da cuenta de regiones aisladas donde aparece la fase cristalina.

En la **Figura IV.13.** se muestran los resultados del mapeo de espectros Raman para titanio anodizado a 30 V.

Capítulo IV: Caracterización superficial



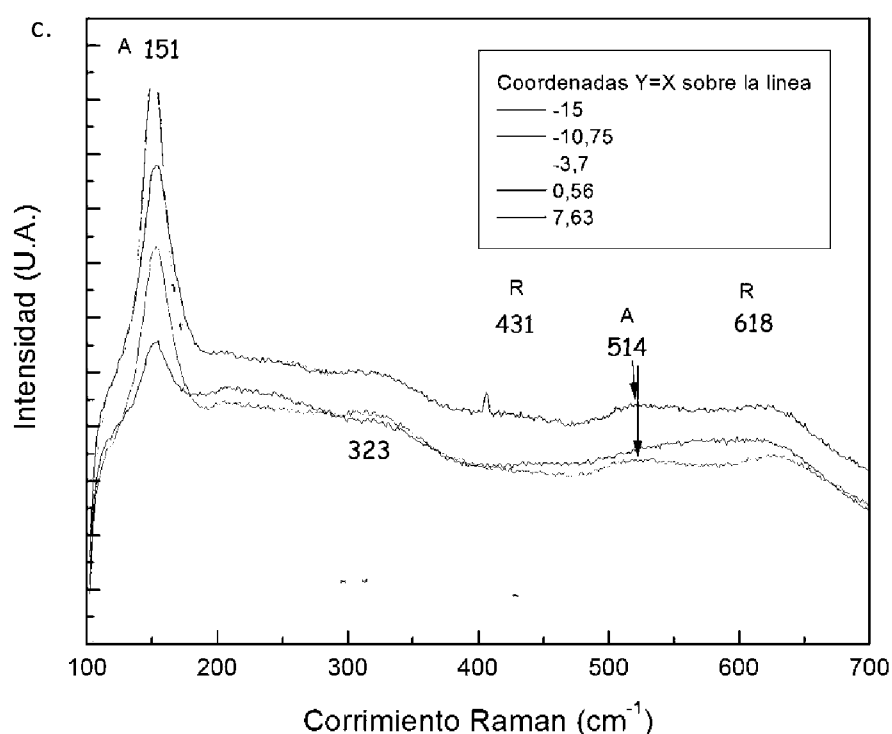


Figura IV.13. a. Micrografía óptica de circonio titanio sin anodizar, con la línea donde se determinaron 22 espectros Raman. b. Gráfico 3D que representa los espectros Raman tomados en las diferentes posiciones sobre la línea en a. c. Espectros Raman en algunos puntos con coordenadas sobre la línea en a. detalladas.

El mapeo de titanio anodizado a 30 V dio como resultado espectros sobre la línea en estudio con picos en diferentes posiciones. En algunos espectros no se encontraron picos asignables a las fases cristalinas, mientras que en otros se encontró el pico asignado a la *Anatasa*, junto con alguna banda de poca intensidad asignable también a esta fase cristalina. Por último, en algunos espectros se identificaron, además del pico a 151 cm^{-1} , asignado a *Anatasa*, algunos picos de mediana intensidad que podrían ser asignados a la fase *Rutilo*.

En resumen, el mapeo de espectros Raman sobre líneas en circonio y titanio resultó útil para determinar la presencia de diferentes fases cristalinas en la superficie de los metales, tanto anodizados como sin anodizar. En todas las muestras y condiciones estudiadas los resultados sugieren que las películas anódicas de circonio y titanio poseen cierto grado de cristalinidad, pero la distribución de las fases cristalinas no parece ser homogénea a lo largo de la muestra.

5. Cambios en la topografía superficial inducidos por el anodizado

La modificación superficial de circonio y titanio obtenida mediante el crecimiento anódico de óxidos superficiales fue estudiada con microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo contacto.

En circonio, la estructura de islas determinada por SEM-EDS es consistente con la morfología superficial observada mediante AFM, como se observa en la **Figura IV.14**.

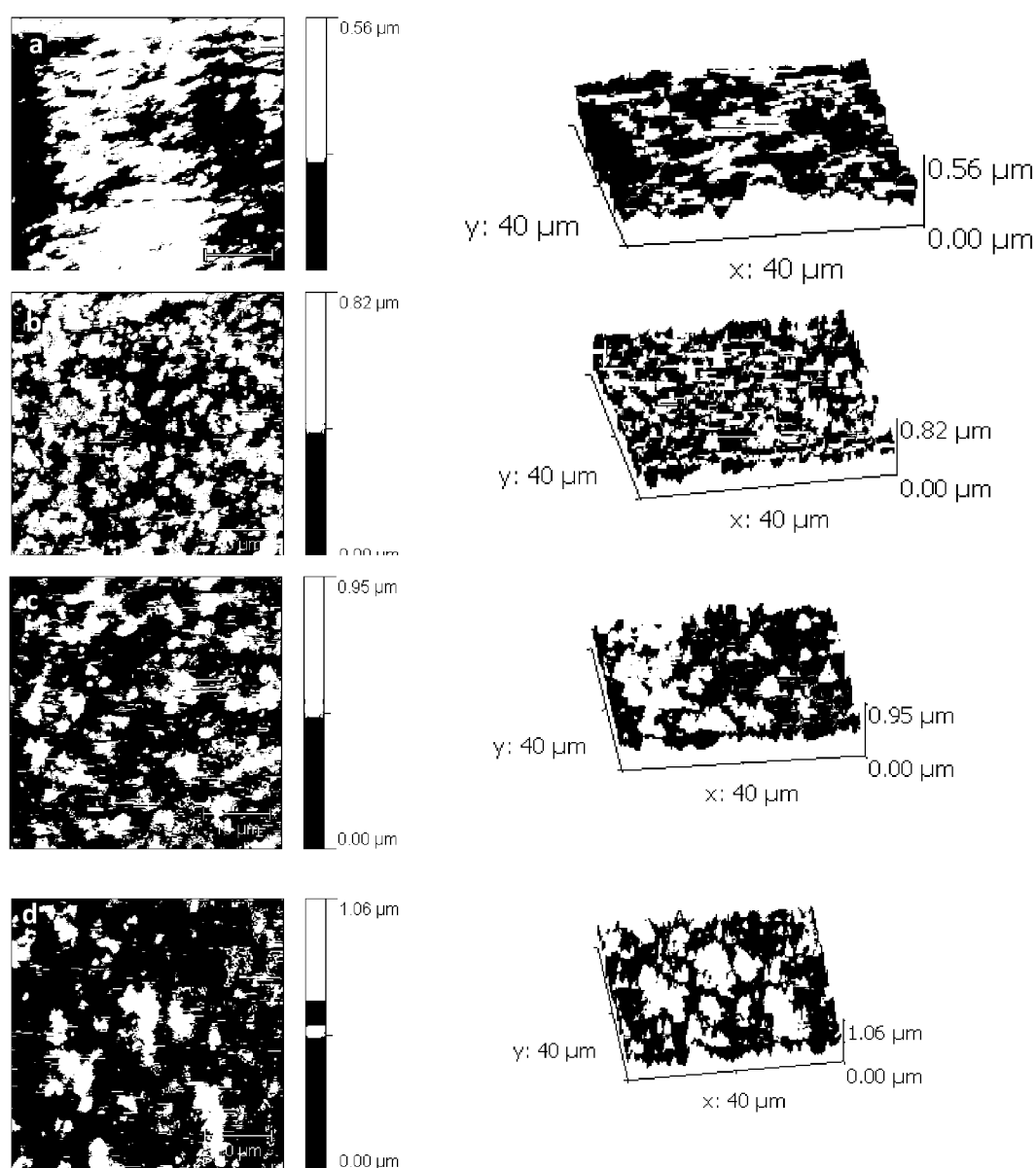
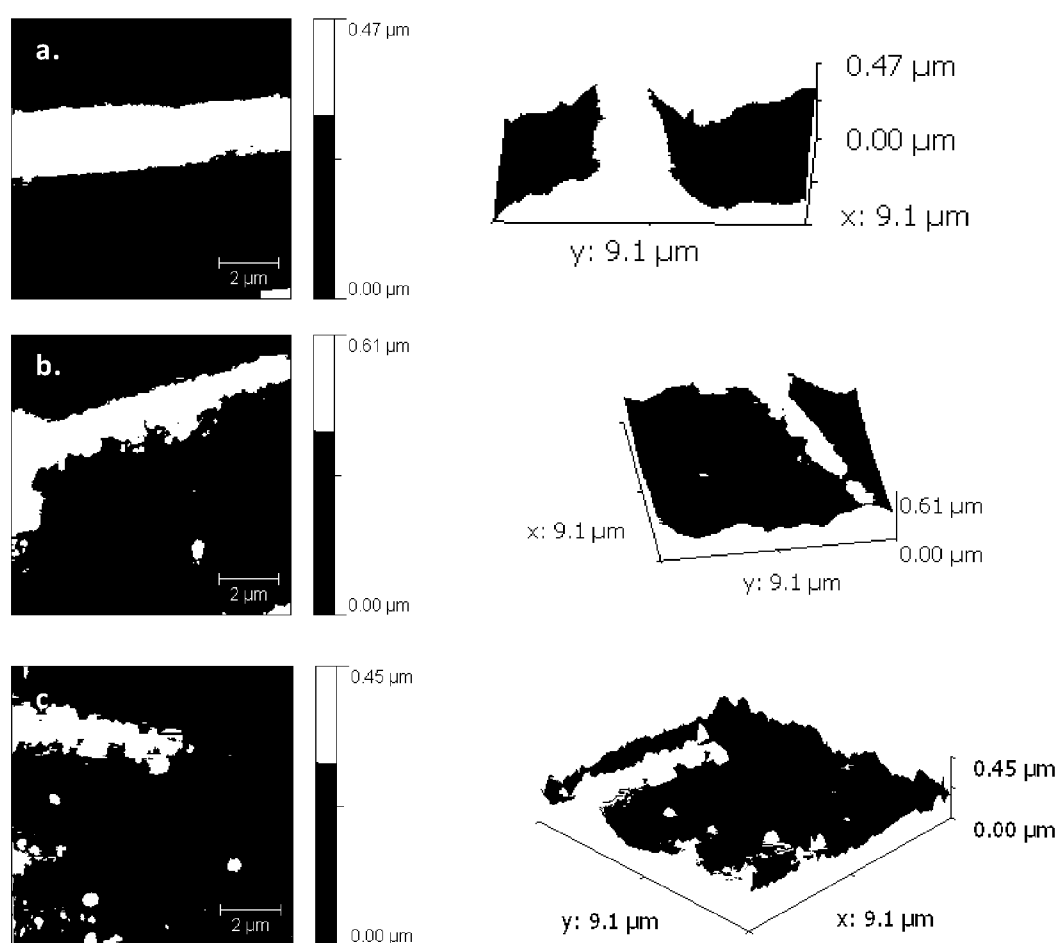


Figura IV.14. Topografía superficial de los materiales para diferentes potenciales de anodizado. **a.** Circonio sin anodizar. **b.** 12 V. **c.** 18 V. **d.** 30 V.

Capítulo IV: Caracterización superficial

Para el titanio, en acuerdo con lo observado con SEM, el cambio en la morfología superficial resulta menos abrupto (**Figura IV.15.**). El óxido anódico cubre progresivamente la superficie, en forma de glóbulos distribuidos uniformemente. La estructura de bandas del laminado permanece como la característica más importante de la topografía para todos los potenciales de anodizado. La secuencia correspondiente a la evolución en la topografía superficial de titanio fue tomada en una escala menor que en el caso de circonio, debido a que las formaciones características del óxido anódico poseen sobre titanio un tamaño menor que las observadas en circonio.



Capítulo IV: Caracterización superficial

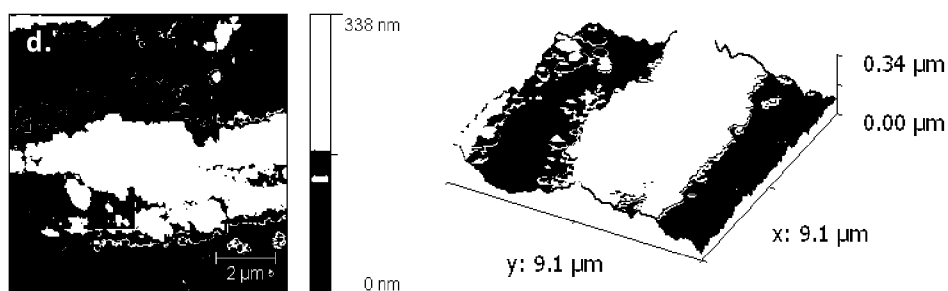


Figura IV.15. Topografía de titanio **a.** sin anodizar y anodizadas a: **b.** 6 V, **c.** 18 V y **d.** 30 V.

Con fines de facilitar la comparación directa entre los efectos del anodizado sobre ambos materiales se presentan en las **Figuras IV.16 a IV.19** imágenes 3D a color de ambos materiales sin anodizar y anodizados a 30 V.



Figura IV.16. Superficie de titanio sin anodizar.

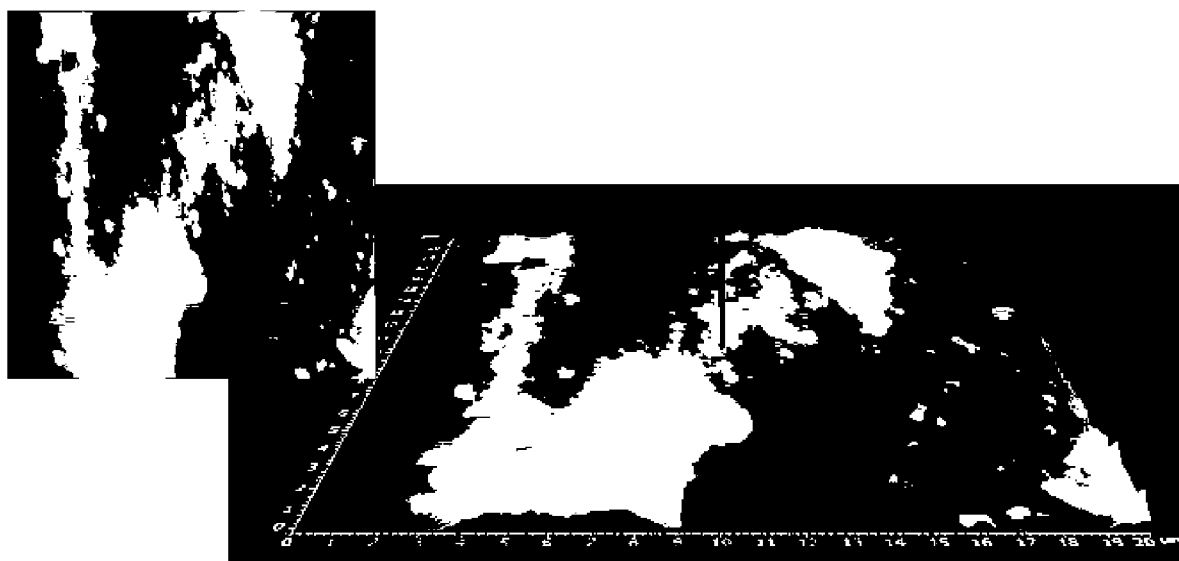


Figura IV.17. Superficie de titanio anodizado a 30 V.

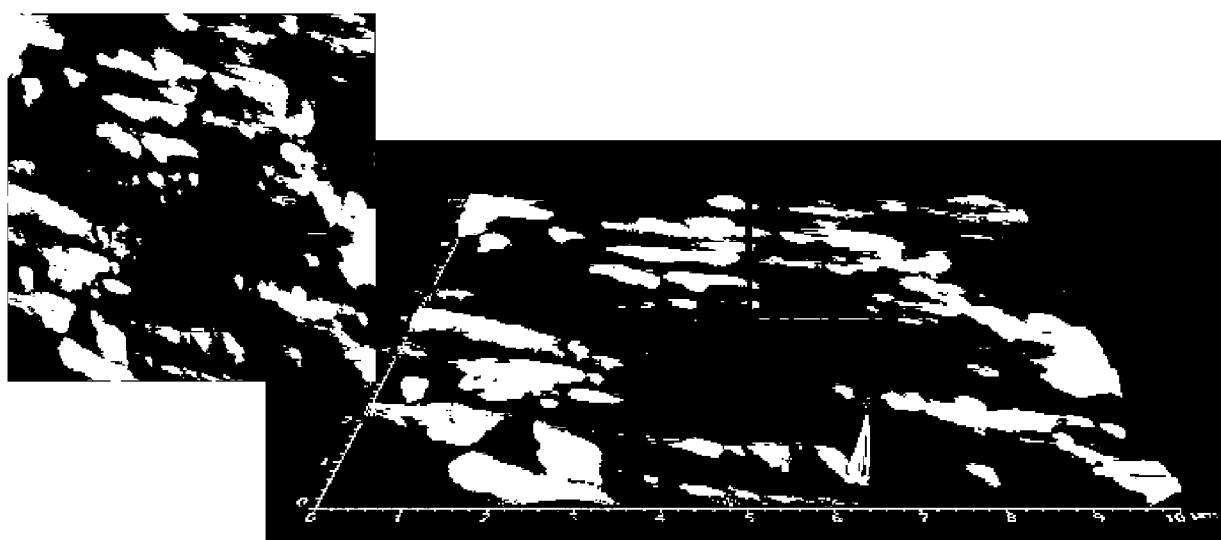


Figura IV.18. Superficie de circonio sin anodizar.

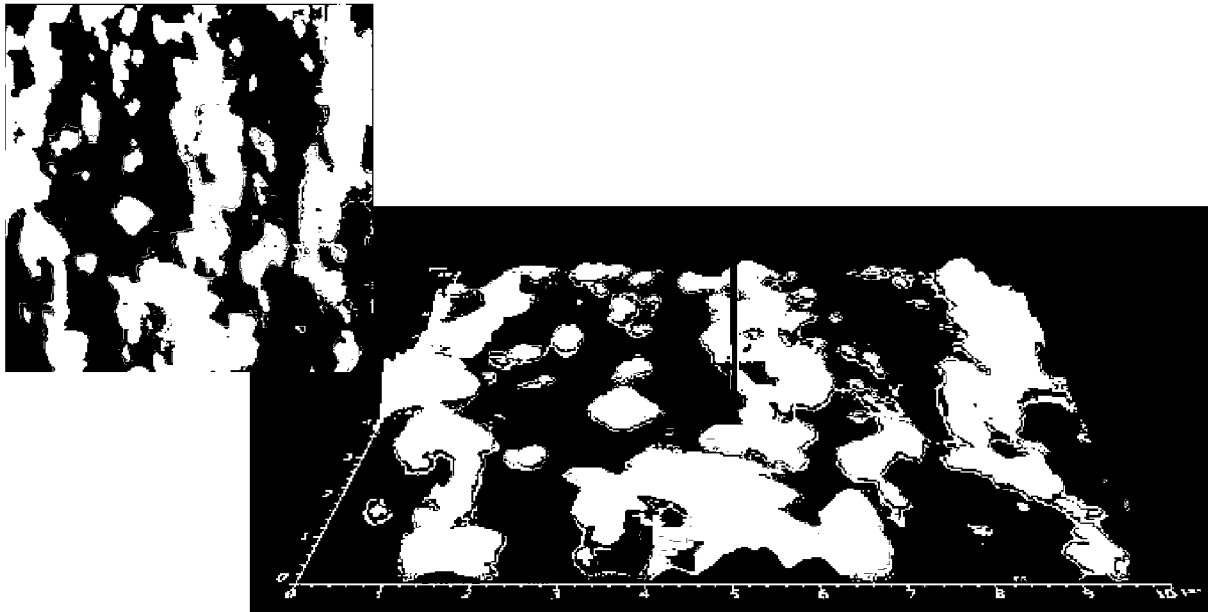


Figura IV.19. Superficie de circonio anodizado a 30 V.

Se determinaron los parámetros de rugosidad R_a y R_{ms} a partir del análisis de las imágenes tomadas con AFM. Estos parámetros son utilizados a menudo para estudiar la topografía de biomateriales. R_a es el promedio aritmético del valor absoluto de la diferencia entre la altura del perfil y su valor medio, determinado dentro de la longitud de evaluación. El parámetro R_a corresponde, por lo tanto, al promedio de un conjunto determinado de picos y valles sobre la superficie. R_{ms} es la raíz cuadrada de la media de las diferencias entre las alturas y la línea media, tomada también sobre la longitud de la evaluación [Abachian Alvarez (2010)].

En la **Figura IV.20.** se presenta la evolución de los parámetros de rugosidad para ambos materiales. Queda en evidencia la diferencia en el efecto del anodizado sobre la morfología superficial. Para el circonio, el aumento en la rugosidad es continuo y los parámetros crecen en un orden de magnitud. En titanio, en cambio, se observa una leve disminución de los parámetros R_a y R_{ms} con el potencial de anodizado, siendo el cambio en todo el rango de potenciales algo menor al 20%. Estos resultados están en buen acuerdo con lo observado por SEM-EDS, e incluso con la modificación espacial de las fases correspondientes a óxidos encontradas en los mapeos Raman. En titanio, el anodizado a potenciales bajos respecto del de ruptura ha sido reportada una baja incidencia del recubrimiento en la rugosidad [Chrzanowaki y col. (2005), Jung (2007)]. Sul y colaboradores expresaron que el cambio en la rugosidad superficial a la escala nanométrica que ocurre en implantes

de titanio oxidados en comparación con los controles no fue verificado como causante de un cambio en la respuesta del hueso [Sul y col. (2001)].

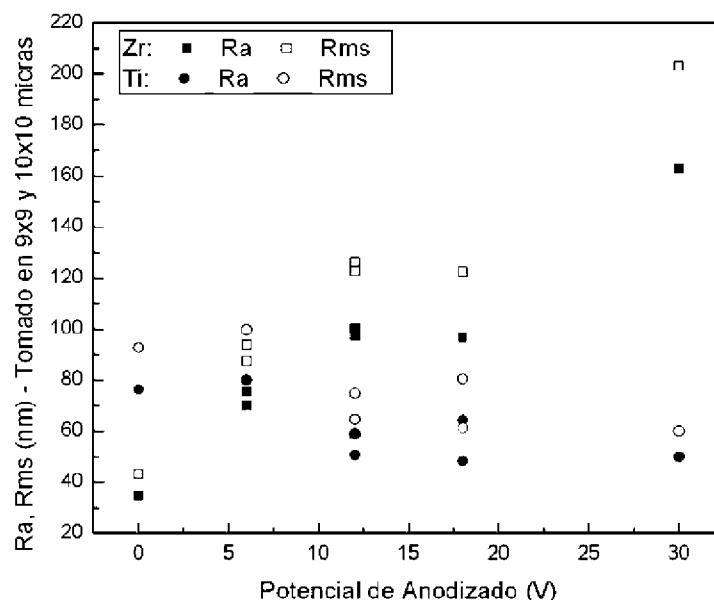


Figura IV.20. Parámetros de rugosidad en función del potencial de anodizado en circonio y titanio.

Se estudió la modificación del área real de las muestras debido al crecimiento de las películas anódicas para el caso de circonio, debido a que, a partir del procesamiento de las imágenes de AFM se determinó un aumento en la rugosidad en la escala nanométrica con el aumento del potencial de anodizado. Los valores de los parámetros de rugosidad son dependientes de la escala de muestreo en la que se tomen. En nuestro estudio, para el circonio estos valores se determinaron en escalas de 10x10, 20x20 y 40x40 micrones, encontrándose una variabilidad en el valor de los mismos de alrededor del 20%. Sin embargo, esta diferencia suele aumentar en gran medida si se toman en cuenta escalas de muestreo que difieren en órdenes de magnitud. En este caso, la comparación de los resultados deja de tener validez porque los accidentes topográficos tenidos en cuenta pertenecen a eventos diferentes sobre la superficie.

La relación entre el área real y el área nominal de las muestras anodizadas en diferentes condiciones, denominada factor de área superficial (F_{AR}) fue graficada en función del potencial de anodizado, y ajustado su comportamiento con una función de tipo exponencial, como se muestra en la **Figura IV.21**. La **Ecuación IV.1** que describe dicho crecimiento fue utilizada para determinar el valor del F_{AR} con el que fueron corregidas las áreas geométricas en el tratamiento de los resultados de

Capítulo IV: Caracterización superficial

ensayos electroquímicos, como la determinación de densidades de corriente, densidad de portadores de carga en semiconductores o resultados de ensayos de impedancia.

$$F_{AR} = -0,129 \cdot e^{\left(\frac{V}{11,06}\right)} + 1,1 \quad \text{Ecuación IV.1.}$$

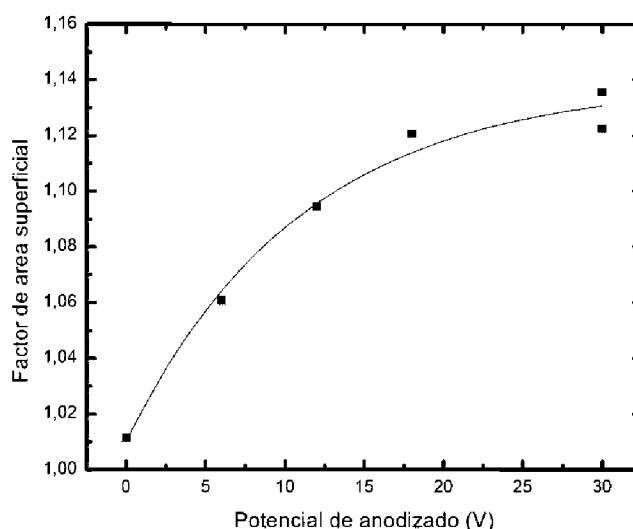


Figura IV.21. Factor de área real F_{AR} para circonio en función del potencial de anodizado.

Los valores de factor de área superficial correspondientes a las condiciones de anodizado se presentan en la tabla IV.6. Estos valores serán utilizados en los próximos capítulos cuando se requiera el área real de la muestra (en el análisis de los resultados de impedancia, por ejemplo).

Tabla IV.6. Valores para el F_{AR} en función del potencial de anodizado obtenidos a partir de la ecuación IV.1.

Potencial de anodizado	Factor de área
0	1,01
3	1,04
6	1,06
9	1,08
12	1,10
18	1,11
24	1,12
30	1,13

La evaluación de la rugosidad es de importancia, ya que se cree puede relacionarse con la proliferación celular en la superficie de los biomateriales [Anselme (2000), Zinger y col. (2004), Hansen y col. (2007), Lim y col. (2007), Joos y col. (2006)]. Ra y Rms resultaron parámetros útiles para hacer un seguimiento de la evolución de la rugosidad para las diferentes condiciones de modificación superficial estudiadas. Sin embargo, la dependencia de la escala de muestreo sobre los valores de Ra y Rms, hace que la comparación entre resultados presentados por diferentes autores resulte sumamente difícil. Los valores reportados para estos parámetros de rugosidad por diferentes autores van desde algunos nanómetros hasta varias micras, pero difiriendo grandemente en la escala de muestreo elegida [Giavaresi y col. (2003), Aparicio y col. (2003)].

Si bien se ha determinado una influencia fundamental de la microtopografía de implantes metálicos [Le Guéhennec (2007)], la nanotopografía del sustrato tiene un efecto sinérgico sobre la adhesión y proliferación celular [Zinger y col. (2004)], y por ello su estudio resulta fundamental para el diseño racional de la superficie de dispositivos biomédicos [Gentile y col. (2010)]. Los valores de rugosidad determinados en el presente trabajo resultaron cercanos a los informados por Ponsonnet y col., quienes determinaron un aumento importante en el grado de proliferación celular para superficies con rugosidad menor al micrón en aleaciones de titanio [Ponsonnet y col. (2003)].

6. Análisis por XPS de la modificación química de la superficie inducida por el anodizado

6.1. Circonio

Los espectros extendidos de XPS de la superficie de circonio sin anodizar y anodizado a diferentes potenciales se presentan en la **Figura IV.22**. En el material sin anodizar, sólo se identifican los picos correspondientes a C, O y Zr. En las muestras anodizadas, aparece también el pico correspondiente al P. En los espectros detallados queda en evidencia que el circonio se encuentra principalmente como ZrO_2 (**Figura IV.23.a.**), mientras que el corrimiento del máximo del pico de P, corresponde a fosfatos presentes en la superficie (**Figura IV.23.b.**), en acuerdo con lo determinado previamente por espectroscopía Raman.

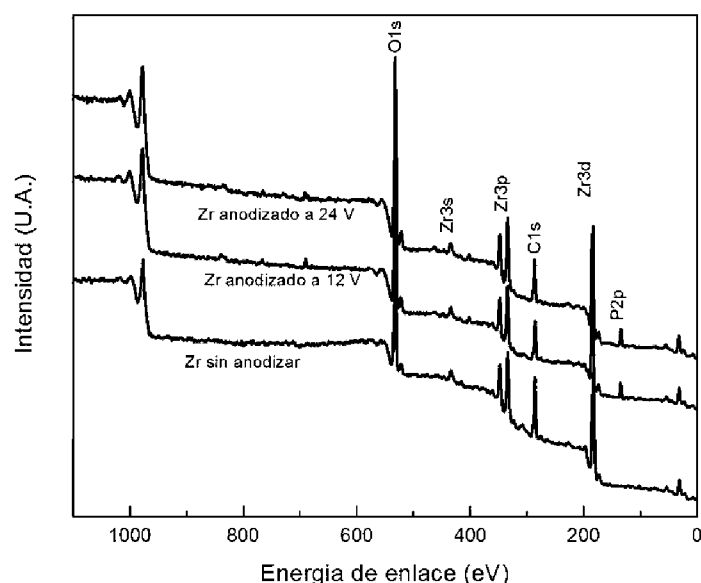


Figura IV.22. Espectros XPS de Zr sin anodizar y anodizado a 12 y 24 V.

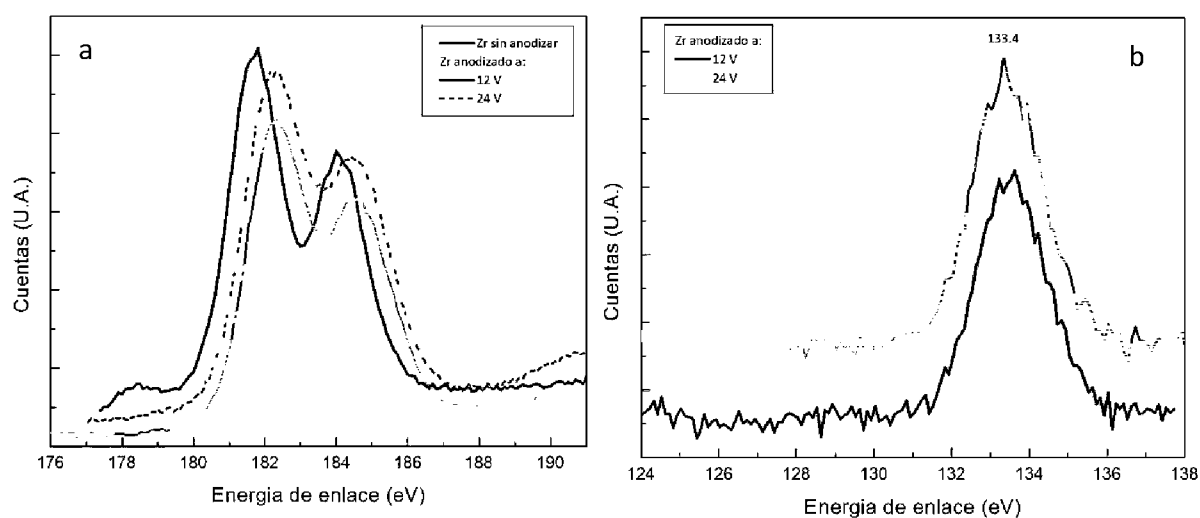


Figura IV. 23. Espectros XPS detallados de a. Zr3d y b. P2p para muestras de Zr anodizadas a 12 y 24 V.

La incorporación de iones provenientes del electrolito durante el anodizado de metales válvula es un hecho ampliamente estudiado. La incorporación de iones P ha sido determinada por XPS y espectroscopía Auger en óxidos anódicos de hafnio y titanio utilizando como electrolito soluciones ácidas que contienen P [Esplandiu y col. (1995), Lausmaa y col. (1990)]. En tungsteno, la incorporación de P a óxidos anódicos da como resultado un cambio en la permitividad respecto de películas

crecidas en otros medios [Bojinov (1997)]. dell Oca y Young determinaron que la incorporación de fosfato a la película anódica de tantalio altera la permitividad del óxido y diversos parámetros de la cinética de crecimiento, tales como la intensidad del campo eléctrico dentro de la película en formación y la movilidad iónica [dell Oca y Young (1970)]. En niobio, Jouve y colaboradores encontraron que el P se incorpora a la película como anión fosfato de poca movilidad [Jouve y col. (1986)].

En circonio, Meisterjahn et al. [Meisterjahn y col. (1987)] reportaron el cambio de dieléctrico a semiconductor tipo *n* para películas de ZrO_2 crecidas en ácido sulfúrico, mientras que Leach y Pearson determinaron que la incorporación de iones provenientes del electrolito ocurre en diferentes soluciones ácidas [Leach y Pearson (1984a) (1984b)]. B. Cox determinó que existe una influencia de los iones incorporados durante el anodizado sobre la porosidad de la película anódica resultante [Cox (1970)]. La incorporación de iones P a la estructura del óxido anódico puede alterar el valor de la constante dieléctrica, cambiar el comportamiento electrónico de la película y modificar la morfología superficial. Los iones provenientes del electrolito alteran la estequiometría local de los óxidos anódicos y con ello pueden modificar diversas características de la película, tales como la semiconductividad, debido a que cambia el número de portadores de carga [Leach y Pearson (1984b)].

6.2. Titanio

En la **Figura IV.24.** se presenta el espectro extendido de Ti sin anodizar y anodizado a diferentes potenciales. En la muestra sin anodizar se presentan, además de los picos correspondientes al metal, C y O, picos correspondientes a N y Ca de poca intensidad. La aparición de estos elementos sobre Ti c.p. grado 2 ha sido previamente reportado por J. Lausmaa en su estudio por XPS y espectroscopía Auger de titanio puro, y atribuido a impurezas provenientes del proceso de laminado de las chapas [Lausmaa (1996)]. En las muestras anodizadas aparecen los picos correspondientes a los orbitales 2s y 2p del fósforo.

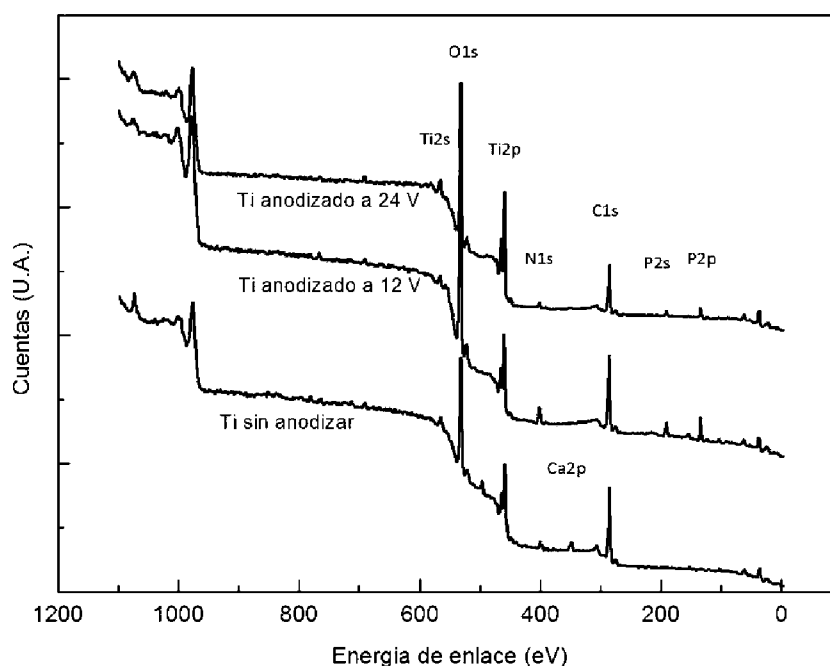


Figura IV.24. Espectros XPS de Ti sin anodizar y anodizado a 12 y 24 V.

Los espectros detallados de titanio y fósforo para diferentes condiciones de anodizado se presentan en la **Figura IV.25**. En el metal sin anodizar se observa un hombro en la región 454-456 eV que corresponde a un subóxido [Moulder y col. (1995)], mientras que en las muestras anodizadas las posiciones de los picos corresponden con las de TiO_2 , con el máximo alrededor de 459 eV, de acuerdo a lo reportado por otros autores [Lausmaa (1996)]. El corrimiento químico del pico P2p se corresponde con la presencia de este elemento sobre la superficie en forma de pirofosfato. Resultados similares acerca del estado químico del P incorporado a la estructura de óxidos de titanio fueron encontrados por Lausmaa por XPS y AES [Lausmaa y col (1990)], y por Marino y colaboradores por XPS [Marino y col. (2004)]. Mediante difracción de rayos X, Park y colaboradores determinaron la presencia de fosfatos de titanio (TiP_2O_7) en la superficie de óxidos anódicos crecidos en H_3PO_4 1 mol/L hasta potenciales entre 100 y 250 V [Park y col. (2007)].

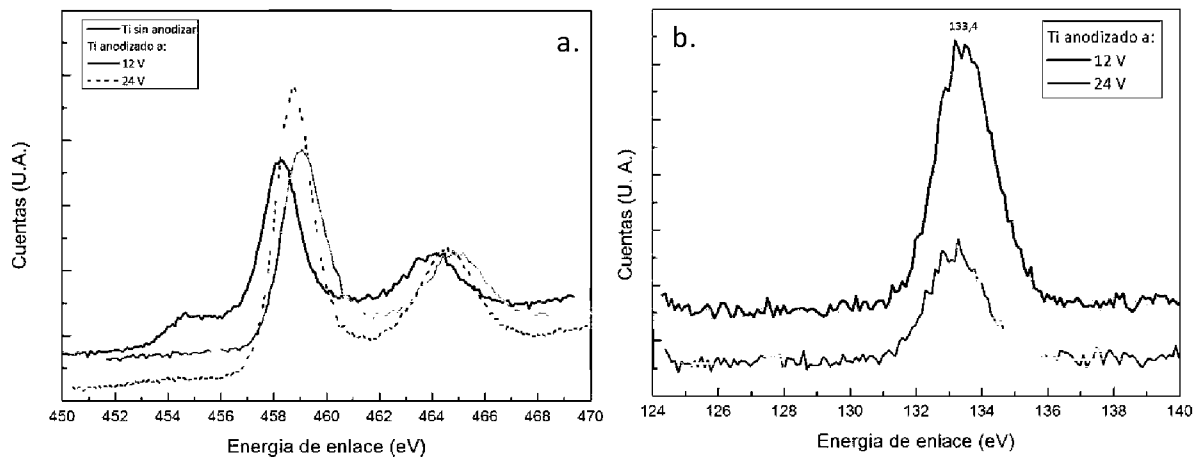


Figura IV.25. Espectros XPS detallados de P 2p para muestras de Ti anodizadas a 12 y 24 V.

La incorporación de fósforo como impureza en la estructura de los óxidos anódicos de circonio y titanio es un resultado deseado, y determinante al momento de seleccionar el electrolito en el cual crecen las películas anódicas. Se sabe que en titanio y sus aleaciones, los iones fosfato pueden ser incorporados en la película anódica y luego estimular la formación de HA biocompatible durante la inmersión en SBF [Hanawa (1992)]. Lee y colaboradores determinaron que el agregado de ácido fosfórico al ácido sulfúrico aumenta la capacidad de nucleación compuestos de Ca-P bioactivos, en ensayos de inmersión en SBF [Lee y col. (2006)]. de Sena y colaboradores también atribuyeron bioactividad a la presencia de fosfatos en la estructura de sus óxidos anódicos de Ti al analizar ensayos de inmersión en SBF [de Sena y col. (2003)]. Sul y colaboradores determinaron que la incorporación de P durante el anodizado del titanio da como resultado un aumento de la biocompatibilidad comparada con la de muestras anodizadas en ácido sulfúrico. Estos resultados fueron obtenidos para muestras anodizadas a potenciales mayores a los estudiados en el presente trabajo. En esas condiciones, la porosidad y otras características topográficas fueron modificadas al mismo tiempo que el espesor de la película de óxido superficial, respecto del material sin anodizar [Sul y col. (2003)].

7. Estimación del espesor de las películas anódicas mediante técnicas de análisis superficial

La estimación del espesor de películas de espesores menores a los 100 nanómetros sobre sustratos con terminación superficial no pulida es un problema complejo.

Existen diversas técnicas de aceptación dispar entre la comunidad científica, todas con errores asociados de difícil cuantificación.

Uno de los primeros trabajos al respecto en películas de circonio es el realizado por Wilkins, quien determinó por espectrofotometría el espesor de películas anodizadas y térmicas en un amplio rango de espesores (desde 100 nanómetros hasta varios micrones). Los resultados de este trabajo fueron posteriormente utilizados por varios autores como referencia para determinar el espesor de películas obtenidas en diferentes condiciones [Wilkins (1964), (1965)]. Luego, Preusser y colaboradores utilizaron técnicas de transmitancia y reflectancia ópticas para determinar espesores de películas anódicas y obtenidas por sputtering [Preusser y col. (1994)].

7.1. Perfiles de profundidad por XPS

Los equipos de XPS poseen un cañón de iones de argón que permiten la remoción de material de la superficie, que se utiliza a menudo para remover contaminantes superficiales. Si se realizan espectros de XPS luego de sucesivas etapas de remoción de material mediante el cañón de iones, es posible determinar la composición en función del espesor de la película. Esta técnica se denominada en inglés *depth profiling*. Cualitativamente, se puede determinar si el espesor del óxido de una muestra es mayor al de otra a partir del tiempo acumulado de bombardeo de iones. Sin embargo, la determinación absoluta del espesor presenta ciertos inconvenientes.

Las espectroscopías de electrones como XPS y Auger han sido utilizadas, junto con el bombardeo de iones argón para estimar espesores de óxidos. Para ello, se sigue la señal de oxígeno luego de sucesivos bombardeos con argón a la muestra, que a partir de la calibración con una referencia de espesor conocido, es traducida a un espesor de película [Shibata y Zhu (1995)].

La cantidad de material eliminado por unidad de tiempo depende de los elementos presentes sobre la superficie a analizar y por lo tanto es necesaria una calibración. Tanto la composición como la estructura cristalina modifican la velocidad de decapado y, en nuestro caso, si bien existe consenso en que la composición del óxido formado sobre el metal es TiO_2 y ZrO_2 , su estructura cristalina es compleja.

En la mayoría de los casos la calibración se realiza utilizando SiO_2 , y en algunos casos monocristales de TiO_2 en forma de *Rutilo*. Luego, aún realizando una calibración con

Capítulo IV: Caracterización superficial

monocristal de TiO_2 , la discrepancia debido a la incerteza en la fase cristalina presente es una fuente de error cuya magnitud es difícil de estimar.

Dada la alta reactividad de los metales válvula con el oxígeno, aun en las condiciones de alto vacío de la cámara de XPS y con la operación de una bomba para la extracción del material removido, la señal de oxígeno sobre la superficie de titanio anodizado no cae a valores cercanos a cero a pesar de utilizar tiempos largos de barrido de iones. Esto es consecuencia de la recombinación del oxígeno removido con el sustrato altamente reactivo producto del bombardeo de iones. Diversos criterios son adoptados entonces para la estimación de un espesor de película. Lausmaa y colaboradores utilizaron el criterio de considerar el espesor resultante de una caída del 50% de la intensidad de la señal de oxígeno original [Lausmaa y col. (1996)]. Otros autores utilizan como criterio el cambio de pendiente en la velocidad de disminución de la intensidad de la señal de oxígeno como el espesor de la película [Kozlowski y col. (1989)]. Una variante sin bombardeo iónico utilizado para películas muy delgadas, en general correspondientes a los óxidos nativos, es la determinación de los espectros XPS del metal variando el ángulo del detector de los fotoelectrones [Lyapin y Graat (2004)]. Haciendo una especie de experimento inverso, de Gonzalez y García llevaron a cabo un trabajo con XPS acerca de la formación del óxido sobre circonio en presencia de muy bajas presiones parciales de oxígeno [de Gonzalez y García (1988)].

En la **Figura IV.26.** se presenta el perfil de profundidad de oxígeno para muestras de circonio anodizadas a diferentes potenciales. El tiempo para el cual la intensidad de la señal de oxígeno cae a la mitad es proporcional al espesor de la película, y se observa claramente en la figura como ese tiempo resulta mayor al aumentar el potencial de anodizado.

En nuestro caso no fue posible realizar una calibración dado que las muestras patrones de películas disponibles correspondían a recubrimientos de óxidos de titanio y circonio por sol-gel, de espesores del orden de los 500 nm, lo cual implica un tiempo de bombardeo iónico y de remoción de material de la cámara de vacío incompatible con los equipos disponibles. El bombardeo con iones argón dentro de la cámara de alto vacío puede dar lugar a contaminación de la cámara con los elementos altamente reactivos de los metales o contaminantes superficiales de las muestras.

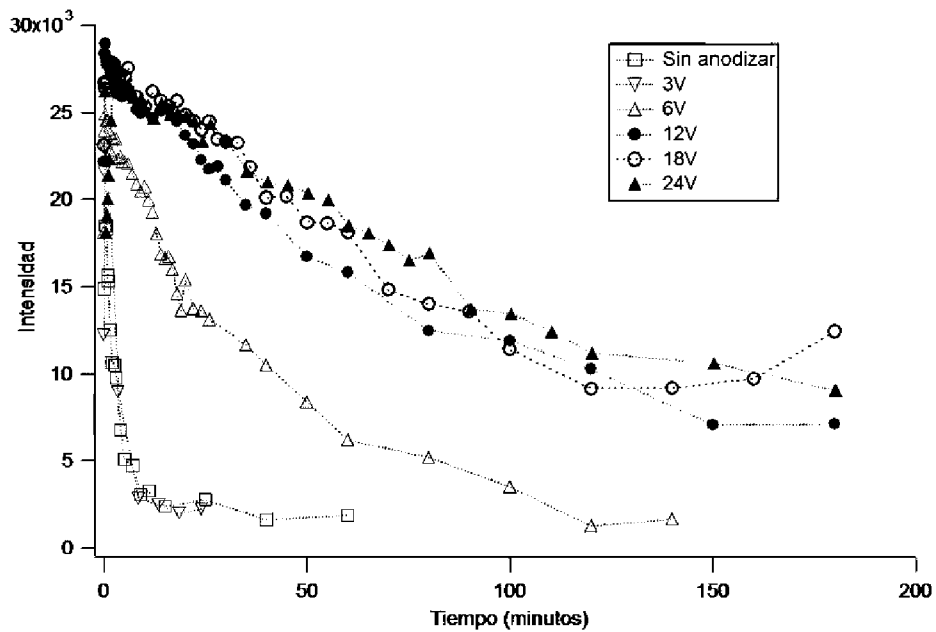


Figura IV.26. Perfil de concentración de oxígeno en función del tiempo de remoción con Argón sobre muestras de circonio anodizadas a diferentes potenciales.

La técnica posee una incerteza dada por el “cráter” formado por el cañón de argón con el que se barren capas atómicas y la posible recombinación de oxígeno con el metal removido dentro de la cámara. Esto hace que sea aventurado dar un valor en nanómetros para el espesor de la película, excepto en condiciones sumamente controladas. Sin embargo, Leach y Pearson utilizaron la técnica para estimar el espesor de películas anódicas así como la profundidad de incorporación de iones provenientes del electrolito [Leach y Pearson (1984)], y un trabajo similar fue realizado posteriormente por Meisterjahn y colaboradores [Meisterjahn y col. (1987)].

En la **Figura IV.27.** se presenta un detalle de las muestras de menores espesores, donde se observa claramente el aumento de la señal de oxígeno respecto de la superficie luego de las primeras etapas de barrido. Esto se debe a la eliminación de los contaminantes superficiales sobre la película (principalmente C) que disminuyen la intensidad del pico superficial de O. Solo una vez que la superficie está “limpia” de la contaminación superficial tiene validez el estudio del espesor de óxido. Esto produce una mayor incertidumbre en la estimación para las películas de óxido más delgado.

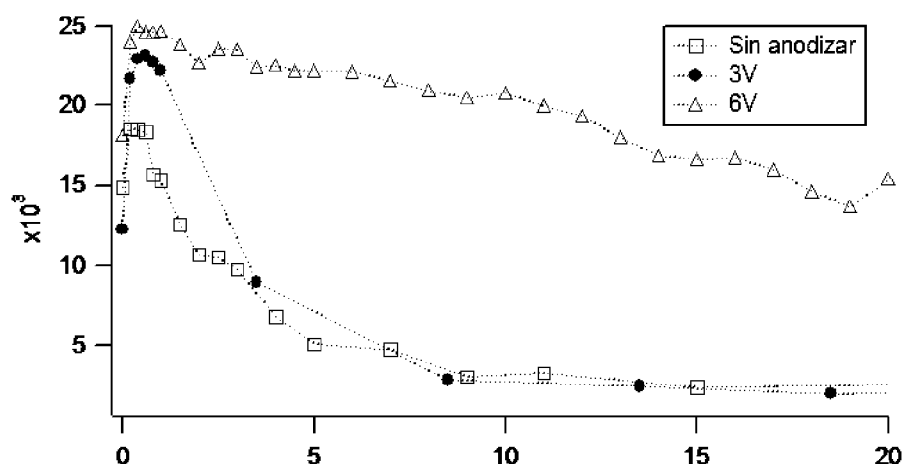


Figura IV.27. Detalle a tiempos cortos del perfil de concentración de oxígeno en función del tiempo de remoción con Argón sobre muestras de circonio anodizadas a potenciales bajos.

En el intento por determinar el mismo perfil sobre la superficie de titanio, se presentaron dificultades por la imposibilidad de obtener un perfil nítido de la disminución de la intensidad del pico de oxígeno con el tiempo de bombardeo, debido a la rápida recombinación entre el metal y el oxígeno, por lo cual no se realizó en este caso un estudio sistemático. Esta dificultad en el caso de Ti fue reportada por otros autores [Armstrong y Quinn (1977), Sayers y Armstrong (1978)]. En estos trabajos, las películas de Ti fueron crecidas en condiciones sumamente cuidadosas, por evaporación en vacío sobre discos de cuarzo, y a pesar de ello se encuentra presente la señal de oxígeno hasta tiempos largos de sputtering, lo cual es atribuido a que, a pesar de haber depositado el metal en vacío, debido a su gran reactividad, incorpora oxígeno en la estructura aun sin ser anodizado.

En películas de menos de 10 nm, Lausmaa y colaboradores [Lausmaa y col. (1990b)] determinaron en Ti puro el espesor del óxido por el análisis del corrimiento químico del pico de Ti y la determinación de la contribución al espectro de la parte metálica y la que corresponde al óxido, asumiendo un camino libre medio. El mismo autor, y luego también Sul y colaboradores, haciendo *depth profiling* con AES estimaron el espesor del óxido cuando la señal de O decae al 50%, determinando una relación lineal entre el tiempo de barrido necesario para ver la interfase metal/óxido y el potencial aplicado durante el anodizado [Lausmaa y col. (1990b), Sul y col. (2002)]. Un análisis cuantitativo de contribuciones de óxido/metal al pico de XPS fue realizado para estimar el espesor de óxidos nativos sobre titanio por McCafferty y

Wightman [McCafferty y Wightman (1999)], mientras que Pan y col. realizaron consideraciones similares [Pan y col. (1996)].

7.2. Otras técnicas

También se realizaron intentos de estimar el espesor por AFM, a través de la diferencia de altura entre una zona anodizada y una sin anodizar, por medio del corte transversal de muestras observadas con microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM) y por reflectometría de rayos X (XRR). Estas técnicas presentan la ventaja de no requerir de consideraciones acerca de propiedades de la película tales como composición química, fase cristalina o permitividad, y presentan por tanto errores asociados a la medición del parámetro (escalón con AFM, o espesor y densidad de la película con XRR, cambio en el brillo de la película respecto del metal en FE-SEM) pero no incertezas relacionadas con consideraciones iniciales. Sin embargo, la rugosidad tanto de los sustratos metálicos de circonio y titanio utilizados, como así también la de las películas anódicas formadas, hicieron que tales técnicas no resultaran adecuadas para la determinación de una estimación del espesor de las películas.

7.2.1. AFM

Dado que el cambio en la topografía superficial en las condiciones de anodizado utilizadas no *borra* la estructura de laminado de las chapas de la imagen en AFM modo contacto, no fue posible determinar una interfase clara (sí una progresiva) entre la zona anodizada y sin anodizar, que permita luego determinar diferencias de altura entre una y otra. Además, el crecimiento no homogéneo de las películas impide la determinación de dos alturas características asignables a la zona anodizada y sin anodizar, tal como hicieron Kuromoto y col. [Kuromoto y col (2007)],

7.2.2. Análisis del corte transversal de las muestras por FE-SEM

La principal dificultad que presentó la técnica es el preparado de la superficie para su observación, dado que durante el anodizado, sobre el borde de las probetas también crece óxido. En la bibliografía existen escasas referencias respecto de la preparación de la superficie para su observación. Algunos autores realizan bombardeo con iones argón para limpiar la superficie a observar. Otra desventaja radica en que el rango de las películas producidas por anodizado en las condiciones estudiadas se encuentra en el límite de apreciación de la técnica. En general los espesores de las películas observadas en trabajos en los que se utiliza esta técnica están por encima de los 300

nm [Pauporté y Finne (2006), Zhu y col. (2001), Oh y col. (2005), Park y col. (2007), Liu y col. (2009)]. Las observaciones no permitieron determinar áreas de brillo diferente con las cuales estimar un espesor de la película de óxido, aún analizando la imagen generada por electrones retrodifundidos, que da contraste de acuerdo al peso atómico promedio de la región observada, permitiendo identificar claramente la presencia de óxidos tal como reportaron Vermoyal y col. para óxidos superficiales crecidos sobre circonio por tratamiento hidrotermal [Vermoyal y col. (1999)]. La alta adherencia y el espesor delgado, crecido de manera no homogénea sobre un sustrato con un patrón de rugosidad importante hicieron que no sea posible tal determinación.

7.2.3. XRR

Se trata de una técnica no destructiva para la determinación del espesor de películas de entre 2 y 200 nm. La técnica consiste en el monitoreo de la intensidad de un rayo reflejado por la muestra a ángulos rasantes. La reflexión en la superficie y en la interfase se debe a la diferencia en la densidad electrónica en las diferentes capas. El periodo de las líneas de interferencia y la caída en la intensidad están relacionadas con el espesor y la rugosidad de la película [Betin (1969), Van deer Lee (2000), Gibaud y Hazra (2000)]. La rugosidad, tanto en las muestras sin anodizar como anodizadas, hace que la dispersión de los rayos reflejados sea lo suficientemente alta como para perder el patrón de batidos de onda característico de la película superficial que es el resultado en el cambio en el índice de refracción entre el sustrato y la muestra. En sustratos rugosos, con tensiones superficiales y textura cristalográfica, el crecimiento homogéneo de la película es una idealización con un alto grado de discrepancia con el modelo experimental real.

En el **capítulo V** se presentarán resultados de estimación del espesor de las películas anódicas realizadas por espectroscopía de impedancia electroquímica.

8. Conclusiones

- El anodizado potencioestático en H_3PO_4 1 mol/L de circonio y titanio induce a la formación de películas superficiales de óxidos de color característico. El color de las muestras anodizadas permite una rápida identificación de las condiciones de crecimiento, lo cual es una herramienta útil para el proceso industrial.
- Las fases cristalinas de las películas anodizadas no se pudieron determinar por DRX en incidencia normal ni a ángulo rasante. Sin embargo, la espectroscopía Raman

Capítulo IV: Caracterización superficial

resultó útil para identificar la presencia de fases cristalinas en las películas anódicas sobre ambos metales.

- Los óxidos anódicos sobre circonio crecen formando islas, siendo éstas más abundantes cuanto mayor es el potencial de anodizado. A su vez, la rugosidad aumenta al aumentar el potencial de formación del óxido.
- En titanio no se observa un cambio importante de la rugosidad con el crecimiento de películas de óxido superficial. Sin embargo, por espectroscopía Raman se determinó la variación en las fases presentes a lo largo de la muestra.
- En circonio y titanio, en todas las condiciones de crecimiento estudiadas, se observa la incorporación de P a la capa de óxido.
- La evaluación de la modificación de la topografía y química superficial como resultado del anodizado resultan importantes en el estudio de bioactividad de los materiales para implantes permanentes dada la influencia de estos factores en la interacción entre los materiales y el medio biológico.

Capítulo IV: Caracterización superficial

Capítulo V

Estudio electroquímico del circonio en la solución de anodizado

En este capítulo se presenta el comportamiento electroquímico de las películas anódicas del circonio en la solución de anodizado. Los resultados permiten un acercamiento al estudio de la estructura de las películas anódicas y sus propiedades electrónicas, que son complementarios a la caracterización superficial presentada en el capítulo anterior.

La correlación de las condiciones de formación de la película con sus propiedades como sólidos permite avanzar en el entendimiento del rol de diversas características de las películas sobre su comportamiento in vivo e in vitro.

Comportamiento electroquímico del Zr en la solución de anodizado

En este capítulo se presenta el comportamiento electroquímico de las películas anódicas del circonio en la solución de anodizado. Los resultados permiten un acercamiento al estudio de la estructura de las películas anódicas y sus propiedades electrónicas, que son complementarios a la caracterización superficial presentada en el capítulo anterior.

La correlación de las condiciones de formación de la película con sus propiedades como sólidos permite avanzar en el entendimiento del rol de diversas características de las películas sobre su comportamiento in vivo e in vitro.

1. Introducción

Los procesos de modificación superficial poseen un importante efecto sobre las propiedades electroquímicas de metales y aleaciones. Los iones incorporados a la superficie durante el anodizado pueden afectar en algunos casos la estructura de las películas, la cinética de crecimiento e incluso el comportamiento electrónico y la densidad de defectos sobre la superficie [Khalil y Leach (1994), Di Quarto y col. (1996)]. Dado que estos factores pueden alterar la resistencia a la corrosión de materiales a ser utilizados como implantes, cobra importancia el estudio del comportamiento electroquímico de los óxidos anódicos de circonio.

El estudio electroquímico en el medio de anodizado permite obtener información acerca de las características estructurales de la película en las condiciones de formación. La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica no destructiva que permite obtener información complementaria a las técnicas de caracterización superficial, tal como la determinación de la estructura de la película anódica.

La correlación de resultados de impedancia con la estructura de la película anódica reviste importancia dado que existen diversos modelos propuestos así como

interpretaciones de los mismos en términos de las características del óxido superficial.

2. Curvas de polarización anódicas

Las curvas de polarización anódicas correspondientes a circonio anodizado se presentan en la **Figura V.1**. Dichas curvas fueron obtenidas en solución 1mol/L de H_3PO_4 , en condiciones de aireación normal.

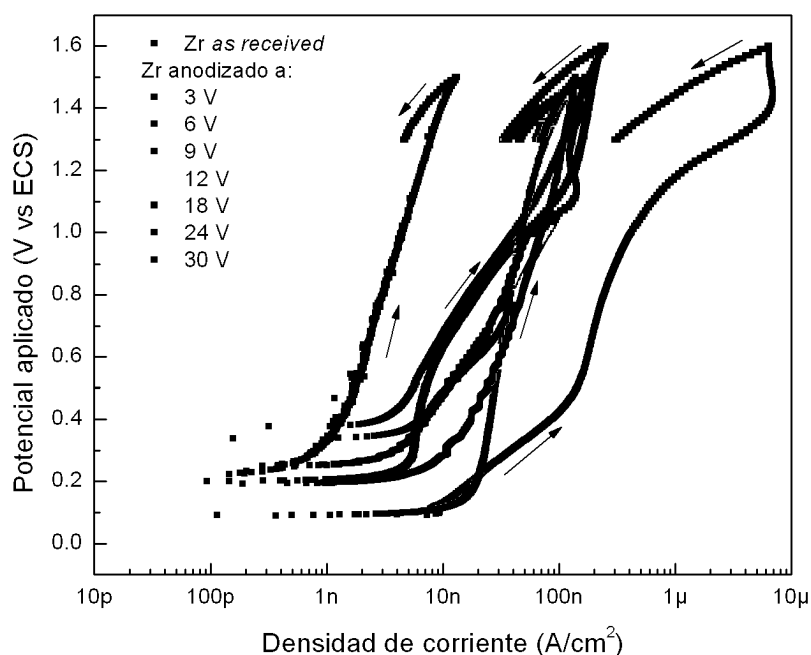


Figura V.1. Curvas de polarización anódica en H_3PO_4 1 mol/L del circonio anodizado a diferentes potenciales.

Las muestras anodizadas presentan un intervalo de potencial amplio en el cual la densidad de corriente, si bien presenta un aumento gradual, permanece en valores pequeños, no mayores a $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, siendo este comportamiento una característica de la condición pasiva de superficies anodizadas [Sato (1990)]. Por el contrario, el circonio sin anodizar presenta un aumento continuo de la densidad de corriente al aumentar el potencial anódico, hasta densidades de corriente cercanas a los $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Esta diferencia en la densidad de corriente, de poco menos de dos órdenes de magnitud, no es una consecuencia de un proceso de corrosión activa sobre la superficie del circonio sin anodizar, que no presenta signos de corrosión localizada ni generalizada luego del ensayo. Se trata, en cambio, de una evidencia del crecimiento continuo de una película de óxido anódico sobre el circonio durante el ensayo de polarización anódica.

Las bajas densidades de corriente determinadas en las muestras anodizadas, así como la dirección en la que se revierte la corriente durante el intervalo catódico de la curva de polarización dan cuenta de que no se presenta la ruptura de la película pasiva. Estas características son indicativas del estado pasivo en el cual se mantiene el circonio en todas las condiciones de anodizado. Además, la disminución de las densidades de corriente al aumentar el potencial de anodizado da cuenta de un aumento en el efecto de barrera a la corrosión de las películas anódicas al aumentar su espesor.

Los resultados muestran que el crecimiento de la película de óxido superficial sobre circonio es un proceso irreversible, donde la posterior polarización en un rango de potenciales menor al de anodizado en este electrolito, no involucra una alteración de dicha película.

3. Estudio de la naturaleza electrónica de las películas

Dado que la resistencia a la corrosión puede ser alterada por las características electrónicas de la película superficial [Zhang y col. (2010)], y a que recientes estudios sobre titanio indican que la alteración de las propiedades como semiconductor del óxido superficial puede ser utilizada para inducir respuestas biológicas deseadas [Petersson y col (2009)], se llevaron a cabo ensayos de Mott-Schottky (M-S) para las diferentes condiciones de crecimiento anódico.

La naturaleza electrónica de las películas anódicas sobre circonio y la influencia de la incorporación de iones provenientes del electrolito sobre el comportamiento dieléctrico o semiconductor de las mismas son motivo de controversia en la literatura. Meinsternjahn y colaboradores, en su estudio de crecimiento potenciodinámico de películas anódicas en H_2SO_4 0,5 mol/L reportaron que dichas películas de ZrO_2 cambiaron su comportamiento de dieléctrico para el material sin anodizar, a semiconductor tipo n luego del anodizado [Meisterjahn y col. (1987)]. Contrariamente, Madou y Kinoshita afirmaron que los óxidos anódicos de circonio crecidos en ácido láctico a 50 V se comportaron como dieléctricos [Madou y Kinoshita (1984)]. Recientemente, un comportamiento “mixto” aislante – semiconductor fue reportado por Jovic y Jovic, quienes obtuvieron películas superficiales por anodizado en NaOH [Jovic y Jovic (2008)].

De acuerdo a la teoría de Mott–Shottky (M-S), si la película de óxido superficial formada sobre un metal se comporta como semiconductor, existe una relación lineal entre la capacitancia de la región de carga espacial asociada a la película y el potencial sobreimpuesto, de acuerdo con la **Ecuación V.1. [Macdonald (1987)]**:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{qN_d\epsilon\epsilon_0} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad \text{(Ecuación V.1.)}$$

donde C_{sc} es la capacitancia de la región de carga espacial, q es la carga eléctrica de los portadores, N_d la densidad de portadores de carga (1/cm³), ϵ la permitividad relativa de la película, ϵ_0 la permitividad eléctrica del espacio vacío, V el potencial aplicado, V_{fb} el potencial de banda plana del semiconductor (ambos en Volts), k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

El signo de la pendiente en la **Ecuación V.1.** indica el tipo de semiconductor (n o p). Del valor numérico de la misma se puede determinar la densidad de portadores de carga, y de la ordenada al origen, el potencial de banda plana del semiconductor **[Bott (1998)]**.

A frecuencias altas, la capacitancia de la región de carga espacial puede ser determinada a partir de la parte imaginaria de la impedancia (Z_i), de acuerdo con la **Ecuación V.2.:**

$$A.Z_i = -\frac{1}{\omega.C} \quad \text{(Ecuación V.2.)}$$

donde $\omega = 2.\pi$.frecuencia y A es el área del electrodo.

Goosens y colaboradores encontraron que la linealidad en el grafico M-S para óxidos de circonio puede ser fácilmente pasada por alto debido a que la pendiente de C^{-2} vs V tiene un valor muy pequeño. Por ello, realizaron experiencias M-S en un rango de potenciales mucho mayor que el utilizado para titanio u otros metales válvula, que suele ser de menos de un volt. En este caso, los autores determinaron el comportamiento M-S en un intervalo de potenciales de aproximadamente de 12 V, y determinaron así la naturaleza semiconductora de un óxido anódico crecido a 12 V en ácido fosfórico **[Goosens y col. (1996)]**.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, se realizaron experimentos M-S a una frecuencia de 1000 Hz en un intervalo de potenciales lo suficientemente amplio

como para poder estudiar las características semiconductoras de las películas. Los resultados se presentan en la **Figura V.3**. La linealidad determinada por Goosens y colaboradores fue confirmada. Las pendientes de los gráficos M-S para todas las condiciones estudiadas corresponden a semiconductores tipo *n*.

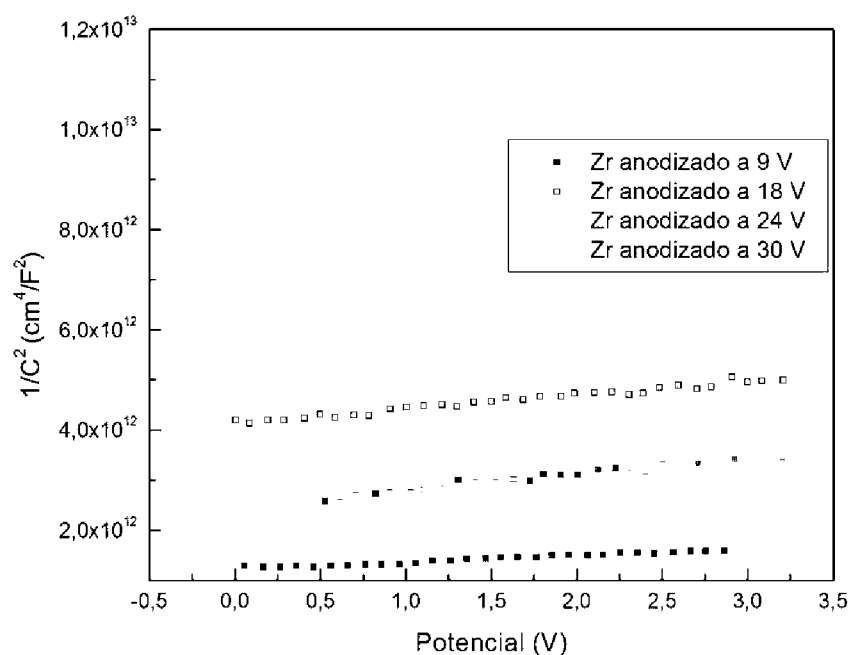


Figura V.3. Gráfico Mott-Schottky de circonio anodizado a diferentes potenciales en solución de H_3PO_4 1 mol/L.

La densidad de portadores (N_d) en función del potencial de anodizado obtenido a partir de la **Ecuación V.1**, se presenta en la **Figura V.4**.

La densidad de portadores de carga determinada por Goosens y colaboradores resulta mayor que las obtenidas en este trabajo, a pesar de que en ambos casos se utilizó en la **Ecuación V.1**, el mismo valor para la permitividad del óxido anódico, $\epsilon = 29,9$. Esta aparente discrepancia puede estar relacionada con varias diferencias tanto en las condiciones en las cuales fueron llevados a cabo los experimentos M-S como en el tratamiento numérico de los resultados experimentales. Las principales diferencias fueron la frecuencia a la que fueron determinados los gráficos M-S, que en nuestro caso fue de 1000 Hz, mientras que en el de los autores mencionados fue de 500 Hz, y la suposición adoptada por Goosens y col. de corregir el área superficial involucrada en la **Ecuación V.1**, con un factor 1,4 para dar cuenta de la rugosidad superficial, de acuerdo a un trabajo previo de Patrino y col. [Patrino y col. (1990)]. En nuestro caso, los valores del factor de área superficial fueron obtenidos a partir del

estudio por AFM de la topografía de las muestras anodizadas en las diferentes condiciones, y a pesar de que se encontró un aumento para dicho factor al aumentar el potencial de anodizado, el valor de 1,4 resulta mucho mayor al medido experimentalmente (ver sección 5 del capítulo IV).

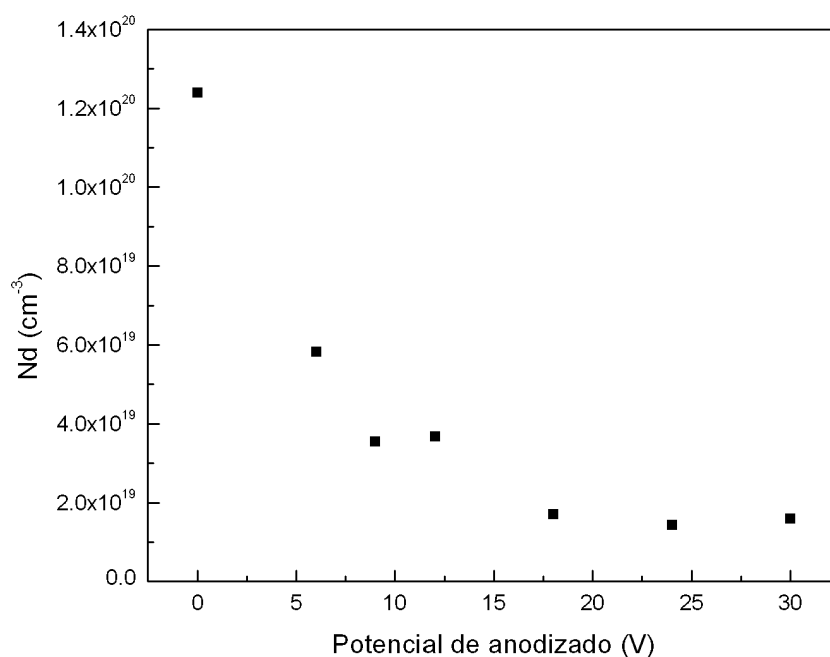


Figura V.4. Densidad de portadores de carga en función del potencial de anodizado.

Los valores de N_d determinados en el presente trabajo se encuentran en buen acuerdo con los reportados por Sato para diferentes metales refractarios [Sato (1990)], y también con los determinados previamente por Meistherjahn y colaboradores [Meistherjahn y col. (1987)].

La disminución de la densidad de portadores con el potencial de anodizado concuerda con el comportamiento encontrado en óxidos anódicos de otros metales como titanio, tungsteno, niobio o hierro [Azumi y col. (1987), Schmidt y col. (2006), Vazquez y Gonzalez (2007)], e incluso en aleaciones circonio–niobio [Olsson y Landolt (2003)]. Este comportamiento puede ser atribuido a la disminución en la cantidad de defectos superficiales con el aumento del espesor de la película. En el material sin anodizar, la alta densidad de defectos superficiales puede ser atribuida al alto grado de deformación inducida sobre el material durante el conformado de la chapa de circonio. Esta superficie con alta concentración de defectos es cubierta en aire con un óxido nativo que posee también una gran cantidad de defectos. Durante el anodizado potencioestático, la densidad de corriente disminuye rápidamente a un

valor muy pequeño luego del primer minuto de anodizado (ver sección 2 del capítulo III), tiempo en el cual ocurre el crecimiento efectivo de la película. El tiempo restante, el potencial aplicado induce la restauración de los defectos en la red del óxido y, consecuentemente, la disminución en la densidad de portadores de carga, asociada a estos defectos superficiales que son aniquilados durante el envejecimiento de la película a potencial constante. Además, la incorporación de aniones provenientes del electrolito es mayor en las etapas iniciales del crecimiento de la película [Sato (1990), Leach y Pearson (1984a), (1984b)], donde la densidad de corriente es alta, y debido a la posterior formación y disolución simultánea de la película a baja densidad de corriente durante la etapa de envejecimiento, la contribución final de sitios donores correspondientes a la incorporación de fósforo no se corresponde con un aumento en el valor de Nd respecto de la muestra sin anodizar.

4. Espectroscopía de impedancia electroquímica

En la **Figura V.5.** se muestran los resultados de EIS del circonio sin anodizar y anodizado a diferentes potenciales en forma de gráficos de Bode.

Es conocido que en sistemas de metales recubiertos con películas protectoras los espectros de impedancia dan información de acuerdo a tres regiones en frecuencia, a menudo referidos como valores de alta, media y baja frecuencia [Metikos-Hukovic y col. (2003)].

- A alta frecuencia, el intervalo de IZI casi constante para $f > 10^4$ Hz, con un ángulo de fase cercano a 0, posee un valor característico de la resistencia óhmica del electrodo (R_{sol}), que incluye la resistencia del electrolito, la geometría de la celda electroquímica, la impedancia de los conductores y el electrodo de referencia.
- En el intervalo de baja frecuencia ($f < 10$ Hz) se detectan los procesos de transferencia de carga, de transferencia de masa (difusión, migración de especies) u otros procesos de relajación que tienen lugar en la interfase entre la película y el electrolito dentro de los poros de la película superficial.
- El intervalo de frecuencias intermedias (10^3 -10 Hz) posee el máximo en el ángulo de fase, y la pendiente de $\log IZI$ vs frecuencia tiene una pendiente cercana a -1. Esta respuesta es característica del comportamiento capacitivo del electrodo.

El comportamiento del circonio sin anodizar es típicamente capacitivo, caracterizado por un amplio rango en frecuencias donde el ángulo de fase permanece cercano a los -90° . La pendiente de la curva del módulo de impedancia en función de la frecuencia es diferente de 1, lo cual es indicativo de un capacitor no ideal. Esta respuesta en impedancia es característica de películas pasivas y ha sido reportada en el caso de óxidos nativos de diferentes metales válvula como tantalio, titanio, aluminio y hafnio [Badawy (1993), Kerrec (1995), Esplandiu (1995), Blackwood (2000)].

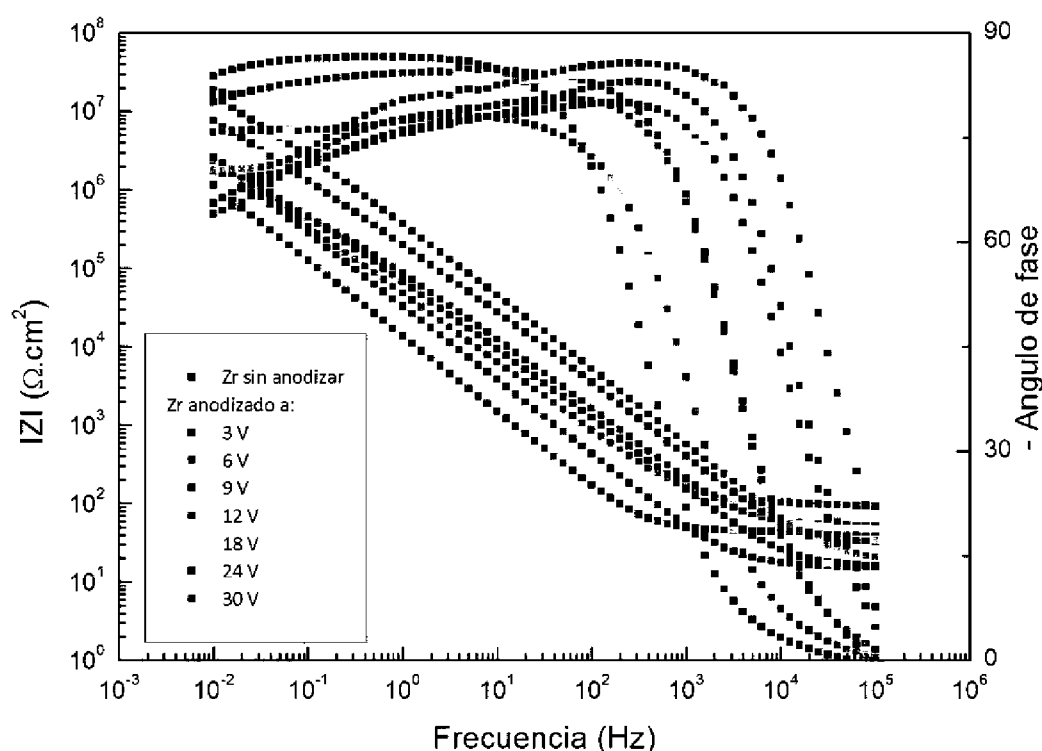


Figura V.5. Gráfico de Bode para circonio sin anodizar y anodizado a diferentes potenciales.

Se observa un corrimiento de la región de ángulo de fase casi constante y cercano a -90° hacia frecuencias mayores que es observado al aumentar el potencial de anodizado, lo cual ha sido frecuentemente relacionado con un engrosamiento de las películas pasivantes [Mansfeld y Kending (1988)]. En el mismo sentido se encuentra un aumento del módulo de impedancia al aumentar el potencial de anodizado, lo cual es consistente con un aumento de la resistividad de la película superficial debido a su engrosamiento.

Los resultados de EIS se presentan en las **Figuras V.6. a V.9.** agrupados según diferentes modelos circuitales que fueron utilizados para reproducir los resultados

experimentales, junto con un diagrama de la estructura de la película propuesta de acuerdo a cada circuito equivalente. De esta manera, los cambios en la estructura de la película superficial al aumentar el potencial de anodizado pudieron ser relacionados con la evolución de los diferentes elementos circuitales.

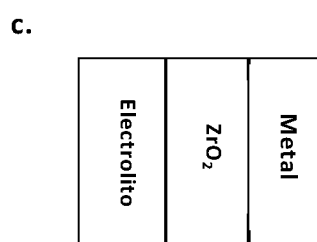
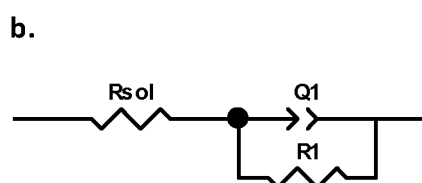
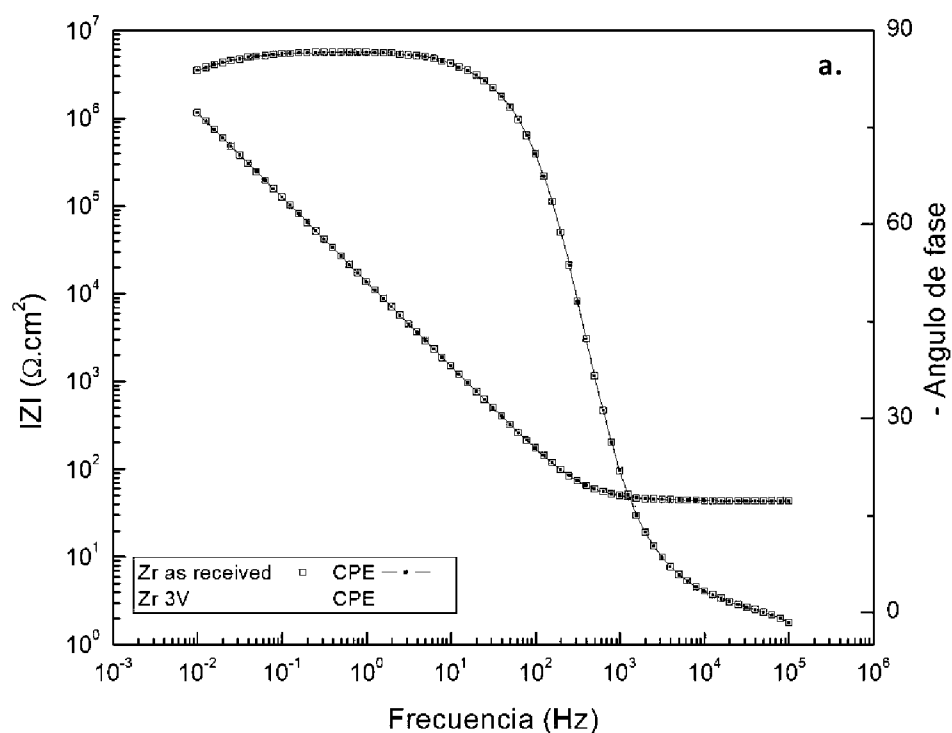


Figura V.6. a. Gráfico de Bode para circonio sin anodizar y anodizado a 3V. Ambas condiciones pueden ser representadas por el circuito b. y la estructura de la película descrita por el esquema c.

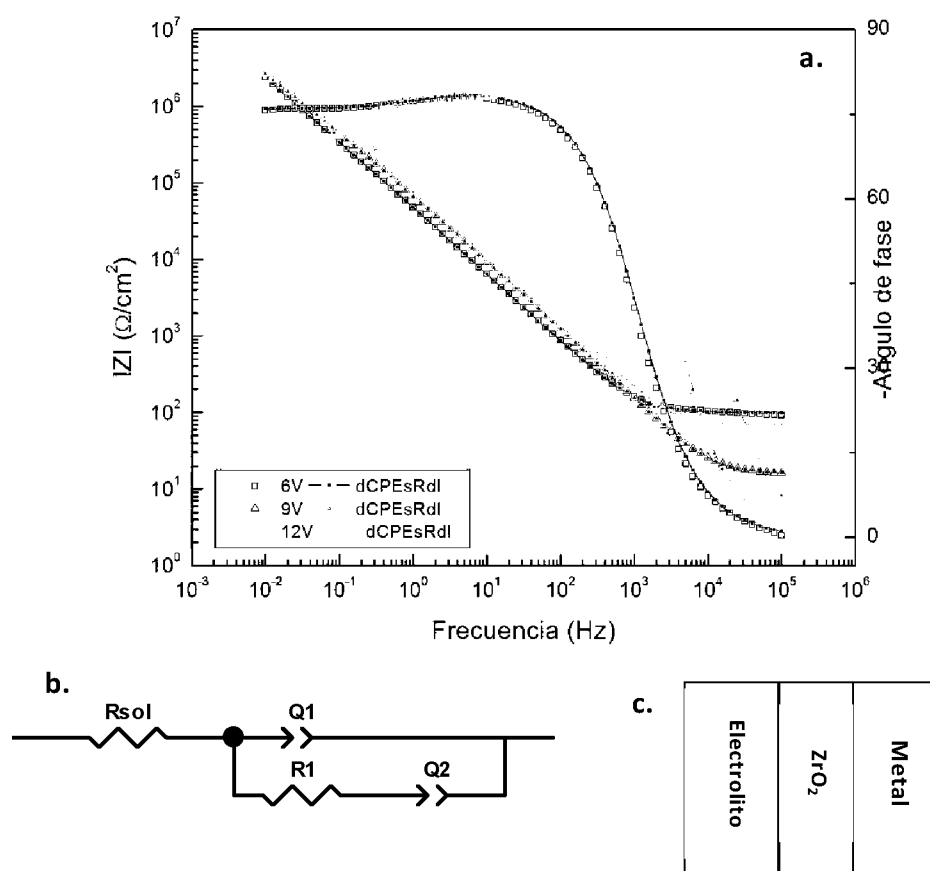
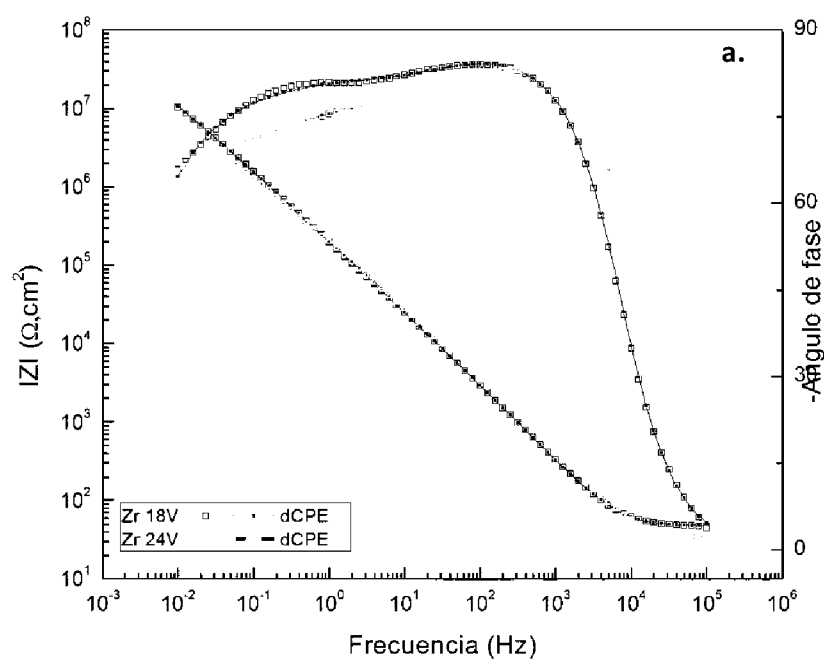


Figura V.7. a. Gráfico de Bode para anodizado entre 6 y 12 V. El circuito **b.** es el utilizado para ajustar los resultados, y la estructura de la película descrita por el esquema **c.**



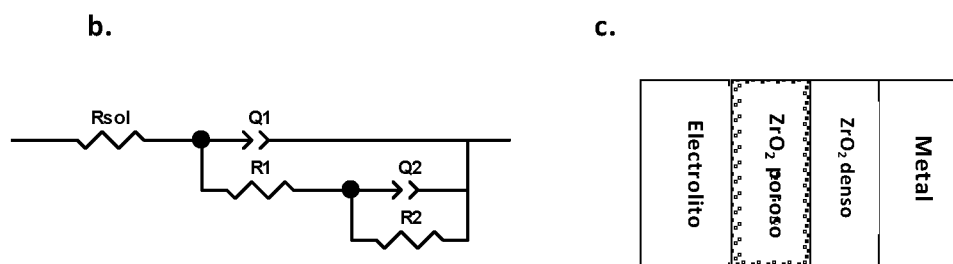


Figura V.8. a. Gráfico de Bode para anodizado a 18 y 24 V. El circuito **b.** es el utilizado para ajustar los resultados, y la estructura de la película descrita por el esquema **c.**

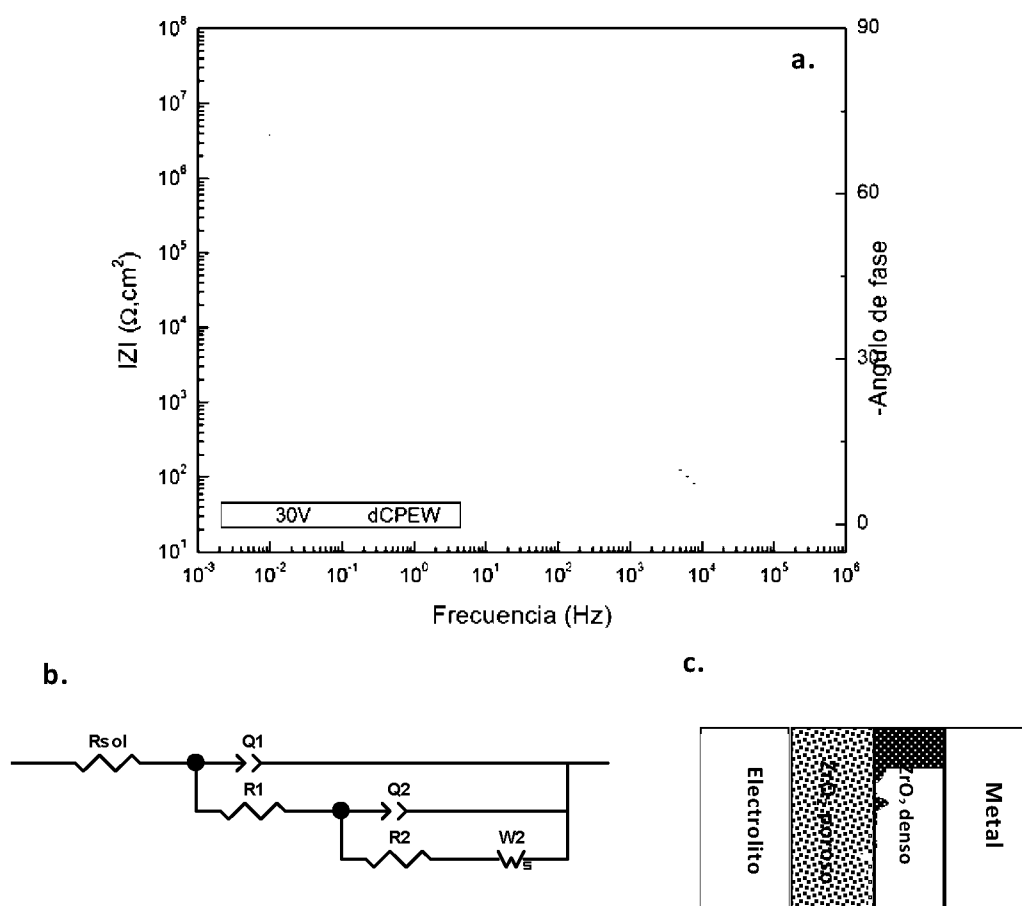


Figura V.9.a. Gráfico de Bode para anodizado a 30 V. El circuito **b.** es el utilizado para ajustar los resultados, y la estructura de la película descrita por el esquema **c.**

El circonio sin anodizar, con su película superficial de ZrO_2 *nativo*, puede ser reproducido con un circuito de Randles, donde R_{sol} es la resistencia del electrolito,

mientras que R1 en paralelo con un elemento de fase constante Q1 representan a la película pasiva. El CPE tiene en cuenta desviaciones de la idealidad de la película protectora respecto del comportamiento de un capacitor ideal. Esta desviación se traduce en una disminución del ángulo de fase respecto de los -90° y es en general atribuida a una distribución en la densidad de corriente a lo largo de la superficie del electrodo como resultado de las inhomogeneidades en la película **[Brug y col. (1989)]**. Patrito y colaboradores propusieron que las desviaciones de la idealidad respecto del capacitor en películas anódicas de circonio crecidas en ácido fosfórico son debidas a la incorporación de aniones provenientes del electrolito **[Patrito y col. (1988)]**.

El circuito de Randles es útil también para describir el comportamiento de la película anódica crecida a 3V.

Las películas crecidas entre 6 y 12 V poseen una respuesta en impedancia algo más compleja, que puede ser descrita por una estructura de la película superficial compuesta por dos capas. La diferencia principal con la película de óxido nativo es la disminución del ángulo de fase a bajas frecuencias, que induce la aparición de una segunda constante de tiempo en la impedancia. La estructura de dos capas se encuentra a menudo cuando películas anódicas sobre metales válvula aumentan su espesor. El potencial de anodizado para la cual la estructura de una capa debe ser reemplazada por la de dos capas difiere según los autores y las condiciones de anodizado. En este sentido, Bardwell y McKubre describen a las películas anódicas sobre circonio con un único CPE para óxidos crecidos en diferentes electrolitos alcalinos a potenciales menores a 10 V, aunque el rango de frecuencias utilizado en su trabajo hace posible que la segunda constante de tiempo haya sido omitida (0,01 a 400 Hz) **[Bardwell y Mc Kubre (1991)]**.

La estructura de películas anódicas bicapa sobre metales válvula ha sido discutida extensamente y verificada en numerosos sistemas metal/electrolito y condiciones de anodizado por técnicas independientes tales como ensayos fotoelectroquímicos, o microscopía electrónica de barrido o de transmisión **[Di Quarto y col. (1996), Mansfel y Kending (1988)]**. Han sido propuestos diferentes modelos circuitales para reproducir los resultados de estructuras de películas anódicas bicapa. En cada sistema propuesto, se utilizan pares de CPE en paralelo a una resistencia (CPE//R), asociados en serie o en paralelo.

En la disposición en serie, el modelo circuital describe un sistema donde la porosidad o los defectos presentes en la estructura de la película anódica se acumulan en la capa externa, en contacto con el electrolito, mientras que en la capa interna, en contacto con el metal, el comportamiento del recubrimiento es el de un capacitor no ideal, que da cuenta de cierta inhomogeneidad de la capa. En hafnio, Esplandiu et al. proponen un par CPE//R en serie para describir la estructura del óxido anódico obtenido en H_3PO_4 a potenciales menores a 50 V, justificando la estructura debido a la mayor incorporación en la superficie de impurezas provenientes del electrolito, lo cual produce un cambio en la respuesta eléctrica de cada capa [Esplandiu y col. (1995)]. Pauporté y Finne también proponen una configuración en serie de dos CPE para describir óxidos de circonio obtenidos por anodizado en soluciones alcalinas [Pauporté y Finne (2006)]. En este caso el comportamiento capacitivo de la capa “densa” se describe por la presencia de un CPE sin resistencia asociada. Esto se debe a que la resistencia asociada a esa capa densa toma valores tan altos que se considera infinita, ya que su valor carece de sentido físico en términos de los componentes del sistema. Esta configuración ha sido utilizada recientemente por Pinto y colaboradores para describir películas pasivas de óxidos sobre aleaciones de circonio que contienen magnesio [Pinto y col. (2010)].

En nuestro caso, la estructura bicapa de la película anódica crecida sobre circonio es descrita por dos arreglos CPE//R dispuestos como muestra la **Figura V.10**. La evolución del sistema bicapa con el potencial de anodizado se describe por las características que adquieren estos elementos en diferentes intervalos de potencial. La hipótesis fundamental de esta descripción circuital radica en la presencia de una bicapa con defectos tanto en la capa externa como en la interna, lo cual produce un comportamiento capacitivo no ideal en ambas capas, que dan origen en conjunto a la transferencia de carga a lo largo del recubrimiento, permitiendo el transporte a lo largo del sistema metal/óxido/electrolito.

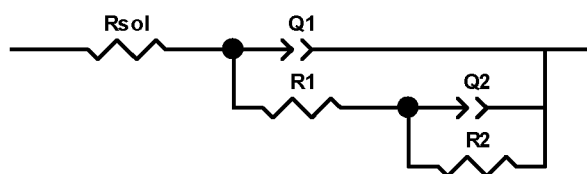


Figura V.10. Esquema circuital utilizado para describir el comportamiento de las estructuras bicapa de circonio anodizado.

A potenciales entre 6 y 12 V (**Figura V.7.**) el sistema se comporta como un electrodo parcialmente bloqueado (*partially blocked electrode*), descrito por Orazem como un recubrimiento que no cubre la totalidad de la superficie del metal sin anodizar, sino que posee un cierto “grado de cubrimiento” característico de las condiciones de crecimiento de la película, y que confieren protección en zonas aisladas a lo largo de la misma [**Orazem y Tribalet (2008)**]. Esta descripción de la estructura es consistente con la morfología de crecimiento de la película anódica estudiada en el capítulo IV.

A potenciales entre 18 y 24 V el comportamiento de la película anódica se puede describir con un arreglo de dos CPE en paralelo (**Figura V.8**), que dan cuenta de una capa interna con mayor densidad y poder aislante (Q1 y R1) y una externa más porosa (Q2 y R2) [**Milosev y col. (2008)**].

Por último, en la película crecida a 30 V se incorpora al modelo una resistencia no faradaica, representada por un elemento de Warbug, que da cuenta de la tortuosidad o grado de interconectividad de los poros en la capa externa del óxido [**Metikos-Hukovic y col. (2003)**].

5. Estimación del espesor de las películas anódicas a partir de los resultados de EIS

El engrosamiento de las películas anódicas con el aumento del potencial de anodizado es evidenciado de forma cualitativa en los resultados de EIS por el aumento en el modulo de impedancia con el potencial de anodizado.

Si bien la estimación del espesor de películas anódicas mediante EIS ha sido utilizada en numerosos casos para diversos metales válvula en rangos de espesores variados, incluyendo óxidos nativos, películas nanométricas y micrométricas, no existe un consenso en la literatura acerca de la validez de dicha estimación, ni sobre la cuantificación de los errores asociados. Se trata de un problema complejo que involucra suposiciones sobre la estructura de la película y diversas propiedades de la misma, así como consideraciones necesarias sobre los resultados de EIS que son primero reproducidos con un circuito equivalente y requieren de un posterior tratamiento de los parámetros del ajuste para obtener los valores de parámetros de la película requeridos para el cálculo del espesor.

El tratamiento de los resultados de EIS para la estimación del espesor de películas de óxidos se basa en la idealización de dicha película como un capacitor de placas

paralelas, con una capacitancia que se relaciona por una ecuación simple con el espesor (**Ecuación V.3.**):

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{d} \quad \text{Ecuación V.3.}$$

donde d es el espesor de la película, ε la permitividad relativa óxido, ε_0 la permitividad del vacío y A el área del electrodo. La **Ecuación V.3.** requiere de información sobre las películas anódicas que es difícil conocer en óxidos submicrométricos. Se debe asumir, en primer lugar, un valor para la permitividad de los óxidos anódicos. Existe en general, tal como fue desarrollado en el capítulo IV, incerteza en el grado de cristalinidad, las fases cristalinas presentes y cantidad de defectos, todo lo cual puede alterar la permitividad respecto de la de óxidos masivos en una magnitud de difícil estimación. Algunas veces, sí existe una determinación del espesor realizada por una técnica independiente, confiable y con cota de error conocida, como puede ser la determinación a partir de la vista en corte de películas sobre el metal por SEM. En esos casos se puede entonces determinar la permitividad y luego utilizarla para otras condiciones de crecimiento (por ejemplo, en películas de espesor más delgado que el de la resolución por SEM). Otra fuente de incerteza en la determinación es el área superficial de la muestra involucrada en la **Ecuación V.3.**, que puede variar sustancialmente respecto del área geométrica al tener en cuenta la rugosidad superficial. El error se vuelve importante en películas porosas.

La utilización directa de la **Ecuación V.3.** a partir de los resultados de EIS requiere que el comportamiento de la película anódica pueda ser aproximado con un circuito R//C en serie con una resistencia del electrolito. Este no es el caso en la mayoría de los sistemas experimentales, donde, como se analizó en la sección anterior, el comportamiento más simple de los sistemas reales requiere de la presencia de un CPE en lugar de un capacitor. Más aún, la mayoría de los sistemas metal/óxido/electrolito son modelados con circuitos de dos o más capas representadas cada uno por un par CPE//R en serie o en paralelo.

Las **Ecuaciones V.4.** y **V.5.** corresponden a las expresiones para la impedancia de un capacitor y de un elemento de fase constante, respectivamente.

La impedancia de un capacitor es

$$Z_c = \frac{1}{i\omega C} \quad \text{con } \omega = 2\pi f \quad \text{Ecuación V.4.}$$

La impedancia de un elemento de fase constante es:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega)^{-\alpha} Q} \quad \text{Ecuación V.5.}$$

donde $0 \leq \alpha \leq 1$ se denomina exponente del CPE y se relaciona con el ángulo de fase del CPE según la siguiente expresión:

$$\theta = n\pi/2.$$

mientras que el parámetro Q se denomina a menudo pseudocapacitancia, y tiene unidades de $s^\alpha \Omega \text{cm}^{-2}$. Cuando $\alpha=1$ el parámetro Q en la **Ecuación V.5.** es la capacidad de un capacitor ideal.

En los casos en los cuales el comportamiento capacitivo es no ideal, y por lo tanto α difiere de 1, es necesaria la obtención de un valor de capacidad a partir del parámetro Q, para poder introducirlo en la **Ecuación V.3.** Este es el caso de los diferentes modelos con los que se representa el comportamiento en impedancia de películas anódicas presentadas en este trabajo.

La extracción de un valor de capacidad relacionado con los diferentes modelos circuitales que involucran elementos de fase constante es un tema ampliamente desarrollado por diversos autores, sin que se haya conseguido aún acuerdo, y que al parecer difiere de un sistema a otro por diversas razones [Hsu y Mansfeld (2001), Jorcin y col. (2006)].

La respuesta a la impedancia posee contribuciones de las reacciones electroquímicas asociadas a las interfases metal/óxido y óxido/solución. Existe aceptación general acerca de la contribución dominante de la capa de óxido en su parte más externa en el rango de frecuencias altas. En este sentido, los elementos de fase constantes son atribuidos a una distribución de constantes de tiempo. La dispersión en las constantes de tiempo puede ser atribuida a una inhomogeneidad de la película a lo largo de la superficie de la muestra (superficie 2D) o según un eje normal a la superficie (3D). Distribuciones 2D pueden estar asociadas a fenómenos localizados tales como bordes de grano, planos cristalinos preferenciales, segundas fases o impurezas, u otras variaciones superficiales. La distribución 3D puede deberse a cambios en la conductividad de los óxidos debido a porosidad o rugosidad [Orazem y Tribollet (2008)].

En las películas anódicas, las inhomogeneidades atribuidas al CPE son las 2D, mientras que los cambios en la resistividad de la película debido a variaciones a lo largo de la misma son expresados como diferentes capas con CPE//R asociados a cada una.

Para una distribución de constantes de tiempo a lo largo de la superficie de la muestra, atribuida a inhomogeneidades en un recubrimiento, Brug y colaboradores [Brug y col (1984)] describen la relación entre la capacitancia efectiva (C_{eff}) asociada a un CPE de acuerdo con:

$$C_{eff} = Q^{\frac{1}{\alpha}} \cdot (R_e^{-1} + R_t^{-1})^{\frac{(1-\alpha)}{\alpha}} \quad \text{Ecuación V.6.}$$

donde R_e es la resistencia óhmica del electrolito, R_t es la resistencia a la transferencia de carga, y Q la pseudocapacitancia, parámetro independiente de la frecuencia, con unidades de $s^{\alpha}\Omega^{-1}cm^{-2}$ para $\alpha \neq 1$, y $F.cm^{-2}$ cuando $\alpha=1$.

En el límite, cuando R_t se vuelve infinitamente grande, como es el caso de los electrodos tipo *blocking*, representados a menudo por arreglos en paralelo CPE//R [Hirschon y col. (2010)], queda:

$$C_{eff} = Q^{\frac{1}{\alpha}} \cdot (R_e^{-1})^{\frac{(1-\alpha)}{\alpha}} \quad \text{Ecuación V.7.}$$

El tratamiento de los resultados de impedancia según el modelo de Brug permite la extracción de la capacidad efectiva utilizando toda la información obtenida en EIS, y sus suposiciones e hipótesis se corresponden con las características del sistema estudiado. En la **Figura V.11.** se muestran los resultados de aplicar la **Ecuación V.7.** a los resultados EIS obtenidos para las diferentes condiciones de anodizado de circonio.

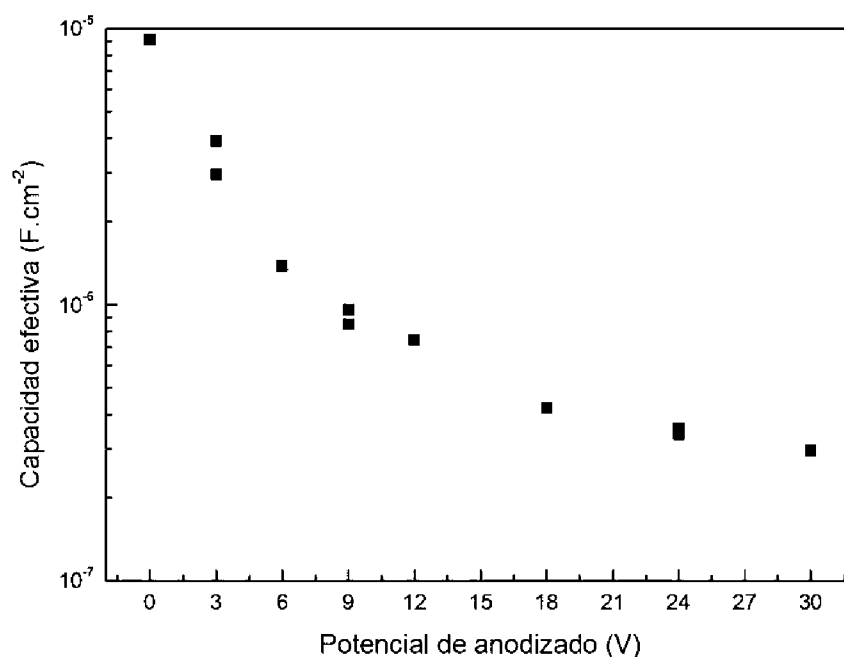


Figura V.11. Capacidad efectiva determinada a partir de la ecuación V.7. para el circonio anodizado a diferentes potenciales.

Luego, con la **Ecuación V.3.** y utilizando los mismos valores de permitividad que en el estudio de Mott-Shottky, se calcularon los espesores de las películas anódicas. Los resultados se muestran en la **Figura V.12.**

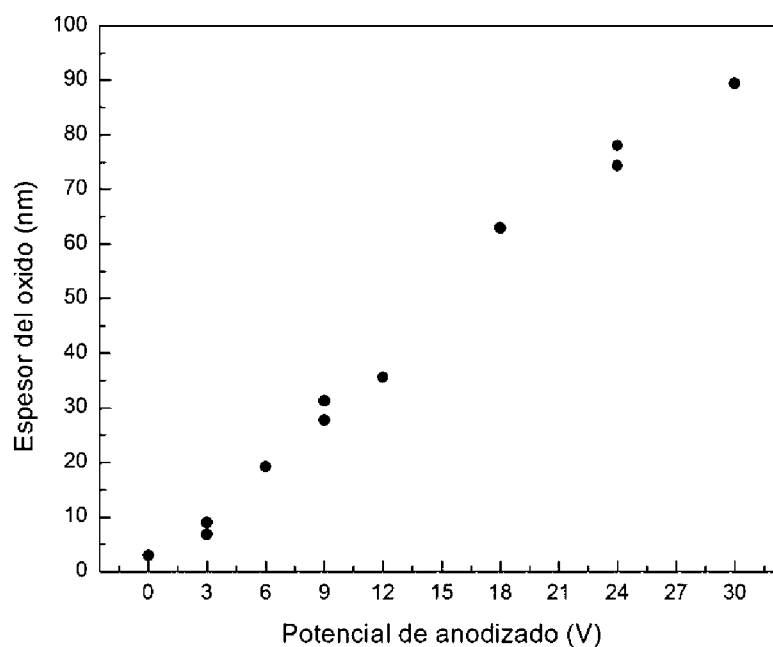


Figura V.9. Espesor de las películas anódicas crecidas a diferentes potenciales sobre circonio determinado a partir de los resultados de EIS.

Se observa una relación lineal entre el potencial de anodizado y el espesor de las películas, comportamiento característico para películas anódicas sobre metales válvula [Sato (1990), Hornkol y Hurlen (1990), Hurlen y Hornkjol (1991), Hurlen y Gulbrandse (1994)].

6. Conclusiones

- Las curvas de polarización de circonio anodizado en H_3PO_4 indican que el material se encuentra pasivo en el rango de potenciales analizado. Las películas de óxido superficial aumentan su resistencia a la corrosión al aumentar el potencial de anodizado.
- Las películas anódicas obtenidas en este trabajo sobre circonio se comportan como semiconductores tipo n , disminuyendo la densidad de portadores al aumentar el potencial de anodizado.
- Con espectroscopía de impedancia electroquímica se estudiaron a través del ajuste de los resultados con diferentes modelos circuitales las características estructurales de las películas anódicas. Esta descripción puede relacionarse con los resultados obtenidos durante la caracterización superficial.
- Se propuso un criterio para la determinación de la capacidad efectiva de las películas superficiales, para estimar el espesor de las películas anódicas. Los resultados obtenidos se encuentran en buen acuerdo con el comportamiento esperado para óxidos anódicos.
- Se obtiene una relación lineal entre el espesor de los óxidos determinados a partir del análisis de los resultados de EIS y el potencial de anodizado, lo cual está en acuerdo con el comportamiento esperado de acuerdo a la literatura.

Capítulo VI

Estudio electroquímico del titanio en la solución de anodizado

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización electroquímica del titanio en la solución de anodizado. Los mismos permiten comparar las propiedades de barrera, el comportamiento Mott-Shottky y la estructura de las películas de acuerdo a modelos de EIS, con los determinados para el circonio en el capítulo anterior.

Además, los resultados disponibles en la literatura sobre espesores de óxidos anódicos de titanio permiten la comparación con las estimaciones obtenidas a través del análisis de EIS.

Comportamiento electroquímico del Ti en la solución de anodizado

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización electroquímica del titanio en la solución de anodizado. Los mismos permiten comparar las propiedades de barrera, el comportamiento Mott-Shottky y la estructura de las películas de acuerdo a modelos de EIS, con los determinados para el circonio en el capítulo anterior.

Además, los resultados disponibles en la literatura sobre espesores de óxidos anódicos de titanio permiten la comparación con las estimaciones obtenidas a través del análisis de EIS.

1. Introducción

El comportamiento electroquímico de películas de titanio obtenidas por anodizado ha sido estudiado por diferentes autores. La importancia del sistema titanio metálico/óxido superficial en diversas aplicaciones, entre las cuales se destaca el campo de los biomateriales, han promovido el estudio de este sistema.

A pesar de la abundante cantidad de resultados experimentales disponibles en la literatura, la gran influencia entre las condiciones de crecimiento de las películas superficiales y sus características estructurales y de resistencia a la corrosión hacen necesario un estudio sistemático del comportamiento de las películas anódicas, para relacionarlo posteriormente con su comportamiento en ensayos *in vitro*.

2. Curvas de polarización anódica

En la **Figura VI.1.** se presentan las curvas de polarización anódicas del titanio sin anodizar y anodizado a diferentes potenciales. En el titanio sin anodizar se observa un aumento en la densidad de corriente con el potencial aplicado atribuible al crecimiento de una película de óxido anódico durante el ensayo. En el material anodizado, el titanio presenta un comportamiento típico de materiales pasivos,

caracterizados por una densidad de corriente casi constante durante todo el rango de aplicación de potencial anódico, sin ruptura de la película superficial protectora.

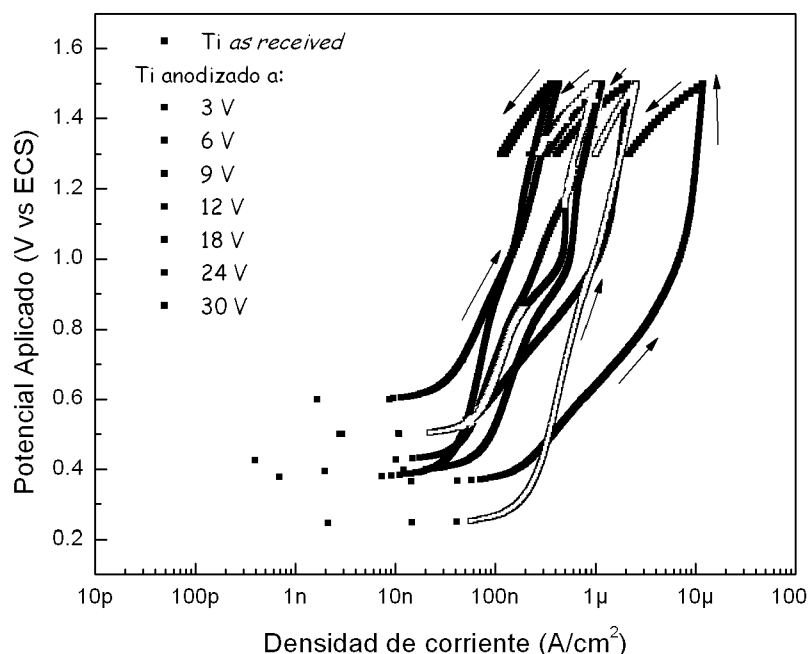


Figura VI.1. Curvas de polarización anódica en H_3PO_4 1mol/L de titanio sin anodizar y anodizado a diferentes potenciales.

3. Naturaleza electrónica de las películas anódicas

Tal como se introdujo en el Capítulo V, el modelo de Mott-Shottky describe la relación lineal que existe entre la capacitancia de la región de carga espacial de la película y el potencial sobreimpuesto, de acuerdo con la **Ecuación V.1**.

A diferencia de lo discutido en el caso del circonio, en titanio el comportamiento de las películas anódicas de TiO_2 como semiconductores tipo n es un hecho ampliamente conocido [Blackwood y col (1988), (1989), Blackwood y Peter (1989), Ohsuka y Otsuki (1998), Blackwood (2000), Bourdet y col. (2005)]. Sin embargo, las propiedades electrónicas de tales películas son dependientes de las condiciones de crecimiento de las mismas, tales como su potencial de formación, espesor y electrolito. Además, existe cierta dependencia de los resultados obtenidos con la frecuencia a la cual se realiza la determinación de la capacitancia.

En la **Figura VI.2.** se muestra el gráfico Mott–Schottky para películas anódicas de óxido de Ti obtenidas a diferentes potenciales de anodizado, donde se verifica el comportamiento de las mismas como semiconductores *tipo n*.

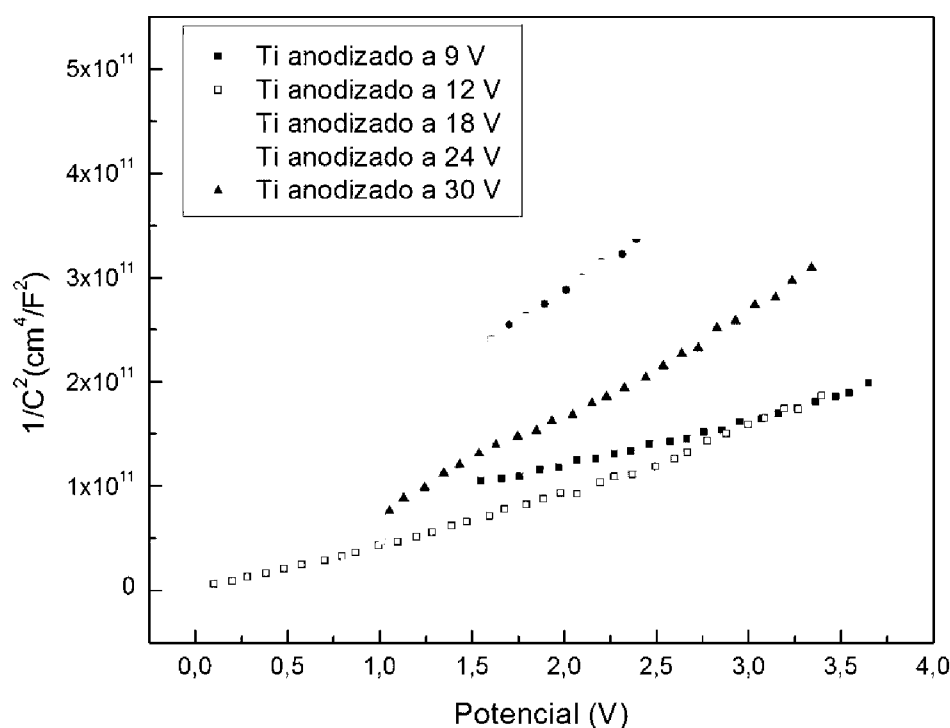


Figura VI.2. Gráfico de Mott-Schottky de titanio anodizado a diferentes potenciales.

Para determinar la densidad de portadores utilizando la **Ecuación V.1.** es necesario asumir un valor para la permitividad del óxido anódico. Shultze y Lorherengel en un trabajo de recopilación acerca de películas pasivas, dan un rango de permitividad para TiO₂ de entre 3 y 104 [Shultze y Lorhengel (2000)]. El valor de la permitividad está relacionado con la estructura amorfa o cristalina de las películas, y por lo tanto, el amplio rango dado por estos autores da cuenta de la variación en la cristalinidad y fases presentes en este tipo de películas. De acuerdo a lo determinado en el capítulo IV, las películas anodizadas en este trabajo presentan una cristalinidad parcial y, por lo tanto, la permitividad de las mismas no corresponde ni a la de *Anatasa* ni a la de *Rutilo*, los cuales son respectivamente 30 y 100 [Dolata y col. (1996)]. La permitividad de películas anódicas de titanio fue determinada por varios autores a partir de ensayos de impedancia, elipsometría o a través de la capacitancia, obteniéndose valores entre 30 y 65 [Marsh y Gorse (1998), Jaeggi y col. (2005), Wilhelmsen y Hurlen 1987, Dolata y col. (1996), Hurlen y Hornkol (1991)]. En cada una de estas determinaciones influyen las condiciones de crecimiento de la película y la necesidad de acuerdo a la técnica utilizada, de asumir diferentes suposiciones, tales como estructura de la película, densidad de la misma o índice de refracción, entre otras. Finalmente, el valor de permitividad utilizado fue de $\epsilon=40$, de acuerdo con el

utilizado por Badekas y Panagopoulos para películas anódicas obtenidas en condiciones de potencial comparables a las del presente trabajo [Badekas y Panagopoulos (1987)].

La densidad de portadores, determinada a partir de la Ecuación V.1. se presenta la Figura VI.3. en función del potencial de anodizado. Los valores obtenidos resultan consisten con los reportados en la literatura (entre 10^{18} y 10^{23} $1/\text{cm}^3$), así como la disminución en la densidad de portadores con el engrosamiento de la película anódica, atribuida a la disminución de defectos superficiales al aumentar el espesor de las mismas [Schmidt y col. (2006), Ibris y Mirza Rosca (2002), Petersson y col. (2009)].

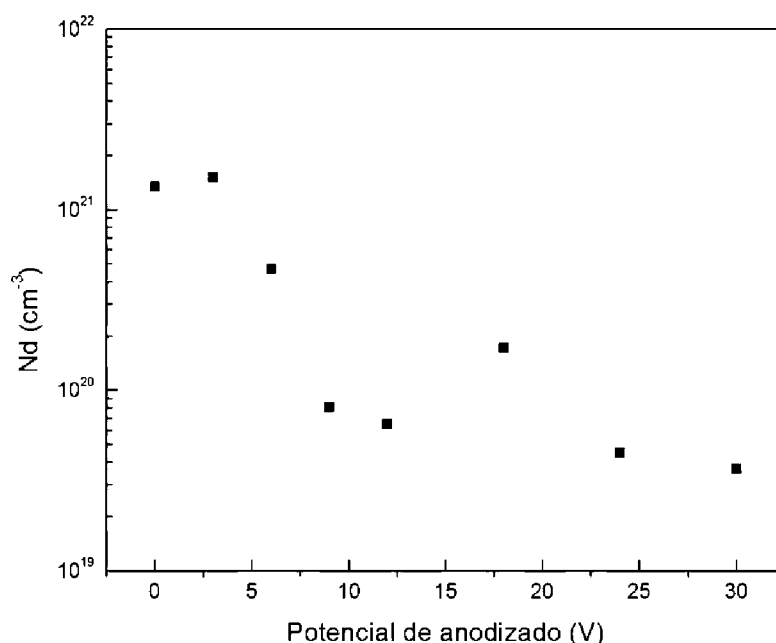


Figura VI.3. Densidad de portadores de carga en función del potencial de anodizado.

4. Espectroscopía de impedancia electroquímica

En la Figura VI.4. se presentan los resultados de EIS para el titanio sin anodizar y anodizado a diferentes potenciales.

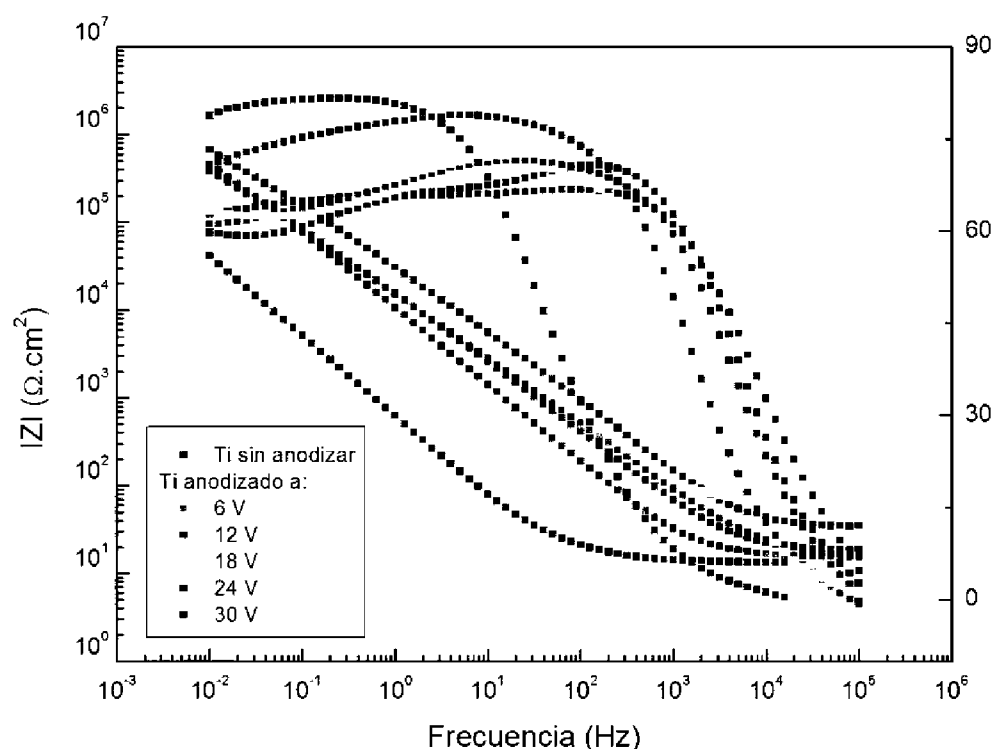


Figura VI.4. Gráfico de Bode para el titanio sin anodizar y anodizado a diferentes potenciales.

El aumento en el módulo de impedancia con el potencial de anodizado da cuenta del engrosamiento de la película anódica, y el incremento en su efecto como barrera a la corrosión. Existe un orden de magnitud de diferencia entre los valores de módulo de impedancia de las películas anodizadas y el del titanio sin anodizar. Sin embargo, con el anodizado a potenciales crecientes (entre 6 y 30 V), no se observa un aumento importante de este parámetro.

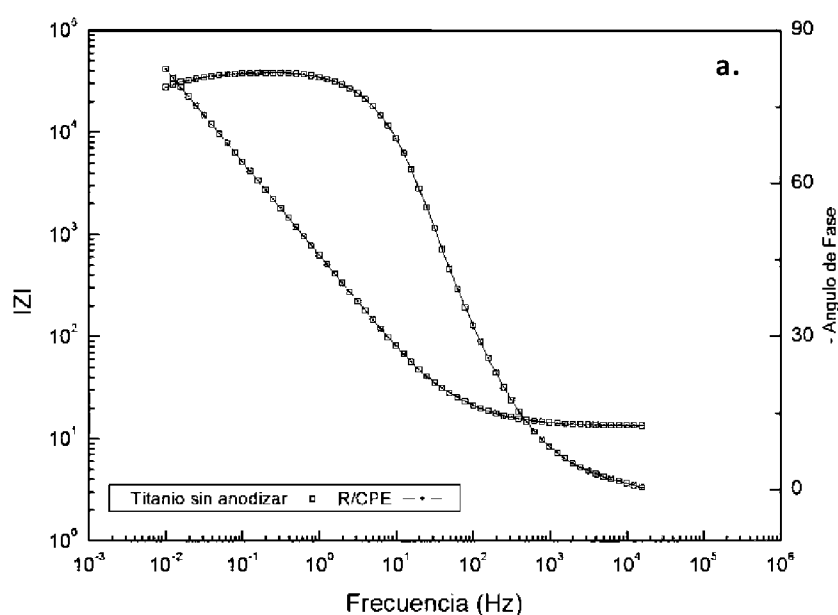
En cuanto al ángulo de fase, se observa al aumentar el potencial de anodizado, un corrimiento del máximo hacia frecuencias más bajas, y una disminución en el valor del ángulo máximo.

Existe en la literatura una gran cantidad de trabajos en los que se intenta describir el comportamiento en EIS de películas anódicas de titanio de acuerdo a circuitos equivalentes que permitan inferir la estructura de la película. El análisis es complejo, y los resultados a menudo contradictorios incluso para el titanio sin anodizar.

El circuito más simple para intentar describir una película protectora densa sobre un sustrato metálico es el de un capacitor ideal (C_{ox}) con una resistencia en paralelo

(R_{ox}), en serie con una resistencia que representa al electrolito [Harrison y Williams (1982), Blackwood (2000)]. Dicho circuito fue propuesto por Badawy y colaboradores para describir óxidos nativos sobre tantalio y titanio [Badawy y col (1993)]. Ellos encontraron que el circuito reproduce de manera aceptable los resultados experimentales sobre tantalio, pero no sobre titanio.

En la **Figura VI.5.** se muestran los resultados de impedancia para el titanio sin anodizar, junto con el ajuste con el modelo circuital correspondiente (**Figura VI.5.b.**) El circuito propuesto para el titanio sin anodizar se corresponde con el de un material que se corroe libremente, donde la resistencia del electrolito (R_{sol}) se encuentra en serie con la impedancia interfacial. Esto podría deberse a la transición entre un sistema poroso y uno capacitivo, donde la respuesta del sistema está controlada por el proceso de transferencia de carga. Esto lleva a un sistema donde se evidencia la presencia de una sola constante de tiempo [Song y col (1999), Conde y Damborenea (2002)]. El elemento de fase constante da cuenta de cierta distribución en los tiempos de relajación del sistema, a menudo atribuidos a inhomogeneidades y defectos superficiales. Este circuito fue utilizado por Pauporté y Finne para describir películas de circonio nativas sobre sustratos pulidos o electropulidos [Pauporté y Finne (2006)]. La resistencia R_{ox} del circuito propuesto por Harrison y Williams toma valores que tienden a infinito, de manera que pierde sentido físico como elemento descriptivo de la estructura de la película.



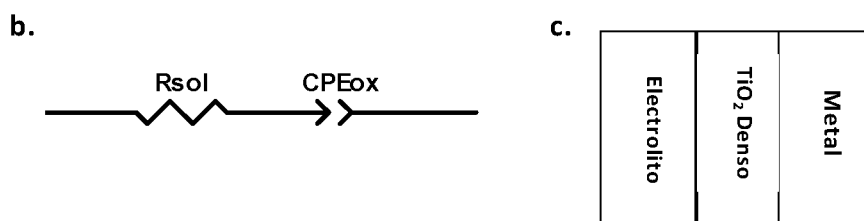


Figura VI.5. a. Gráfico de Bode para el titanio sin anodizar, y ajuste de los resultados según el modelo representado por el circuito **b.**, y estructura propuesta para la película descrita por el esquema **c.**

La respuesta en EIS de las películas anódicas es más compleja. Se observan dos constantes de tiempo, que dan lugar a la interpretación de los resultados utilizando un modelo de dos capas. La capa interna domina los resultados de impedancia a altas frecuencias, mientras que una capa externa porosa domina las curvas de impedancia a bajas frecuencias. Este modelo de dos capas, con la externa porosa, ha sido extensamente discutido en la literatura en el caso de titanio anodizado, utilizándose, del mismo modo que en circonio y otros metales válvula, diferentes configuraciones de pares Resistencia/Capacitor o CPE [Jaeggi y col (2005), Shibata y Zhu (1995), Marsh y Gorse (1998)]. Dolata y colaboradores, en un estudio comparativo de la respuesta en EIS de monocristales de rutilo y anatasa, resaltan que incluso en estas condiciones es necesaria la utilización de un circuito equivalente relativamente complicado para describir la interfase semiconductor/electrolito en un rango de frecuencias amplio [Dolata y col. (1996)].

Una explicación para la gran variedad de comportamientos y modelos propuestos radica en las diferencias, analizadas en el capítulo IV, entre condiciones de crecimiento y características estructurales de las películas anódicas. Además, el comportamiento de las películas superficiales en EIS depende también del electrolito utilizado en el estudio, ya que existen diversos tipos de alteraciones superficiales inducidas por el medio en el que se realiza la determinación (absorción de especies, engrosamiento, disolución, entre otras).

Por último, es conocido que diferentes circuitos equivalentes pueden dar lugar a un buen ajuste de un conjunto de resultados experimentales [Macdonald (1987)]. Tal como remarcan Oliveira y colaboradores [Oliveira y col. (2004)], los siguientes

criterios son fundamentales para la selección de un circuito equivalente que represente el comportamiento experimental del sistema:

- Ajuste del circuito propuesto con los resultados experimentales, de acuerdo a un valor determinado del error (en este trabajo, $\chi^2 < 1.10^{-3}$).
- Valores de los parámetros circuitales, consistentes en las diferentes condiciones experimentales evaluadas, factibles de relacionar con la estructura o comportamiento electrónico del sistema, y errores relativos en su determinación.

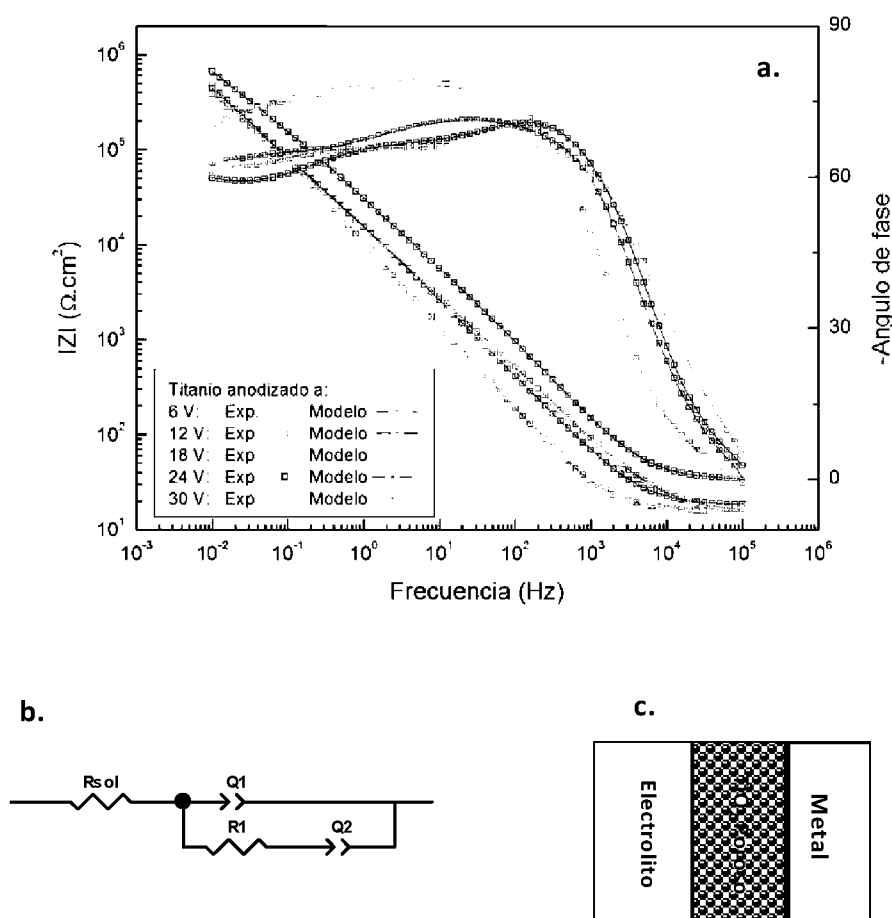


Figura VI.6. a. Gráfico de Bode para el titanio anodizado a diferentes potenciales y ajuste de los resultados según el modelo representado por el circuito **b.**, y estructura propuesta para la película descrita por el esquema **c.**

El circuito usado para modelar las diferentes condiciones para el Ti anodizado se muestra en la **Figura VI.6.b.** En este circuito $Q1$ corresponde a la pseudocapacitancia de la capa interna, mientras de $Q2$ está relacionado con la pseudocapacitancia

debido a la dispersión de frecuencias en los poros de la capa porosa externa y se usa para representar los procesos que ocurren el interior de los poros. Este Q2 con valores de α cercano a 0,5 se usa para modelar el aumento de la conductividad iónica debido a los procesos de corrosión y el aumento de difusividad en los poros. La disminución de α con el potencial es un indicativo del aumento de la difusión en la capa porosa externa.

R1 en este circuito se relaciona con la transferencia de carga y la resistencia a la conductividad electrónica. Se observa una tendencia al aumento de R1 con el potencial y una disminución de la pseudocapacitancia, que describe el efecto del engrosamiento de las películas anódicas sobre la resistividad de las mismas.

5. Estimación del espesor de las películas anódicas a partir de los resultados de EIS

Realizando el mismo tratamiento de los resultados experimentales de impedancia en las películas anódicas sobre titanio que el desarrollado en el capítulo V para las películas sobre circonio, se obtuvieron valores de espesor que se presentan en la **Figura VI.7**.

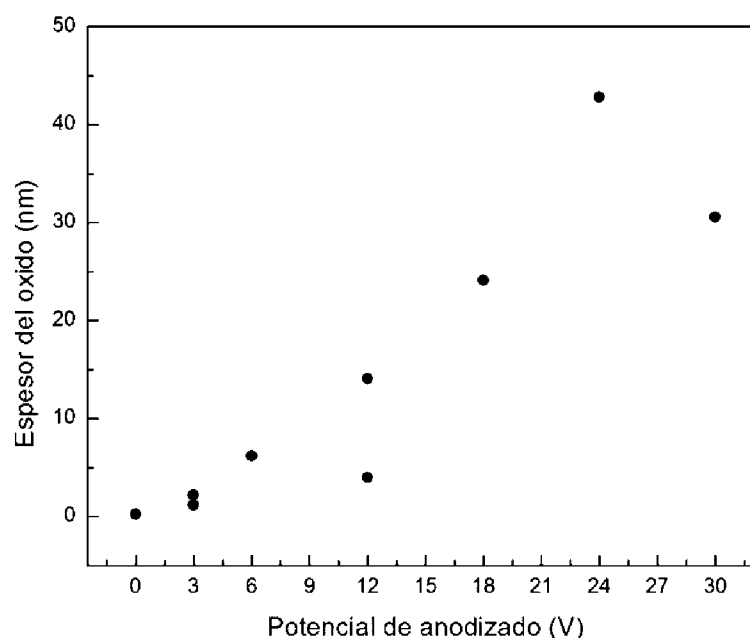


Figura VI.7. Espesores de las películas anódicas crecidas a diferentes potenciales sobre titanio obtenidos a partir de los resultados de EIS según el procedimiento descrito en el capítulo V.

Al igual que en circonio, en el caso de titanio, la determinación del espesor de films de óxido de titanio a partir de resultados de EIS está sujeto a controversias. Blackwood postuló que, dado el comportamiento semiconductor de la película anódica, y a la presencia de una región de carga espacial que domina los resultados de impedancia, es el espesor de esta región, que no corresponde necesariamente a la de la película, la que se estima a partir de los resultados de EIS [Blackwood (2000)]. A pesar de ello, en numerosos trabajos se expresa que el espesor de las películas puede ser determinado asumiendo que el comportamiento de los óxidos superficiales sobre titanio corresponden a los de un capacitor ideal de placas paralelas [Badekas y Panagopoulos (1987), Petersson y col (2009), J.R. Brich, T. D. Burleigh], o modelando con un CPE, se puede tomar como capacitancia el valor de la pseudocapacitancia Q de modo directo [Aziz-Kerrzo (2001)].

En la **Figura VI.8.** se muestra una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con valores reportados en la literatura por técnicas independientes.

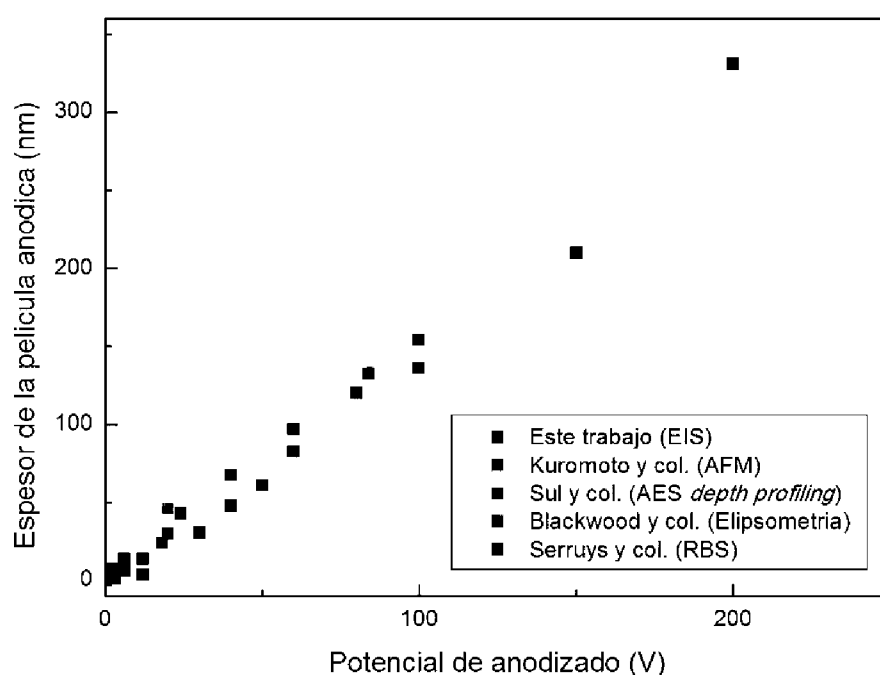


Figura VI.8. Espesores para películas anódicas sobre titanio en función del potencial de crecimiento.

En la **Tabla VI.1.** se detallan las condiciones de crecimiento y determinación del espesor en los diferentes trabajos.

Capítulo VI: Comp. Electroquímico del Ti en H_3PO_4 1 mol/L.

Tabla VI.1. Detalle de las condiciones de crecimiento de los óxidos y técnicas utilizadas para la determinación del espesor en la **Figura VI.8.**

Anodizado	Electrolito	Técnica	Ref.
Potenciostático 60 min.	H_3PO_4 1 mol/L.	EIS	Este trabajo
Potenciostático 1 min.	H_3PO_4 1,4 mol/L.	AFM modo contacto	Kuromoto y col. (2007)
Galvanostático 5 mA/cm^2	H_3PO_4 1 mol/L.	AES <i>depth profiling</i>	Sul y col (2002)
Potenciodinámico 100 mV/seg	H_2SO_4 3 mol/L.	Elipsometría	Blackwood y col. (1989)
Galvanostático 12 mA/cm^2	H_2SO_4 1 mol/L.	RBS	Serruys y col. (1993)

Se observa un buen acuerdo entre los valores de espesor determinados por impedancia y los hallados por otras técnicas. Debe destacarse que cierta variación es esperable dado que el crecimiento de las películas no corresponde exactamente a las mismas condiciones (electrolito, modo de crecimiento, tiempo).

6. Comparación entre el comportamiento electroquímico de Zr y Ti en H_3PO_4 1 mol/L

6.1. Curvas de polarización anódicas

En la Tabla VI.2. se presentan las densidades de corriente de pasividad de circonio y titanio a diferentes potenciales de anodizado. En ambos sistemas se observa una progresiva disminución en la densidad de corriente con el aumento del espesor de la película anódica, que cubre en el rango de potenciales de anodizado estudiado aproximadamente un orden de magnitud. En todos los casos las densidades de corriente son sensiblemente menores para circonio que para titanio.

Tabla VI.2. Densidad de corriente de pasividad de películas anódicas sobre circonio y titanio.

	Circonio	Titanio
Potencial de anodizado (V vs CE)	Densidad de corriente (A/cm^2)	
3	$4,09 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-6}$
6	$8,08 \cdot 10^{-8}$	$9,81 \cdot 10^{-7}$
9	$5,32 \cdot 10^{-8}$	$1,39 \cdot 10^{-7}$
12	$4,69 \cdot 10^{-8}$	$2,73 \cdot 10^{-7}$
18	$7,10 \cdot 10^{-8}$	$1,42 \cdot 10^{-7}$
24	$5,66 \cdot 10^{-8}$	$5,58 \cdot 10^{-7}$
30	$4,45 \cdot 10^{-9}$	$4,63 \cdot 10^{-7}$

6.2. Mott-Shottky

A diferencia de lo encontrado en el circonio, en el titanio, la naturaleza semiconductora de la película anódica es evidente a intervalos pequeños de potencial. La tendencia a disminuir la densidad de portadores de carga con el aumento del espesor de las películas se cumple en los dos sistemas de modo similar.

6.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La evolución de una estructura de película más compleja al aumentar el potencial de anodizado estudiada en el capítulo V para el circonio no se observa en titanio, donde el circuito denominado “*blocking electrode*” puede ser satisfactoriamente utilizado para todas las muestras anodizadas, con variación en el valor de sus parámetros de acuerdo al engrosamiento de las películas. Esto es consistente con los resultados de caracterización superficial, donde en el circonio se observó una evolución tanto de la rugosidad como de la morfología de crecimiento de la película, mientras que en el titanio los cambios superficiales inducidos por el anodizado, de acuerdo a las diferentes técnicas de caracterización superficial, resultaron significativamente menores.

Los espesores estimados a partir de los resultados de EIS en titanio son menores que los determinados por la misma técnica en circonio.

7. Conclusiones

- En el titanio, a partir del comportamiento Mott–Schottky se verificó que las películas anódicas crecidas en H_3PO_4 1 mol/L se comportan como semiconductores tipo n . El número de portadores de carga (N_D) disminuye con el potencial aplicado durante el anodizado.
- El comportamiento en EIS de las películas anódicas sobre titanio se puede relacionar con una estructura de las mismas compuestas por dos capas, una porosa externa, y una interna más densa.
- Los resultados obtenidos para el espesor de las películas de TiO_2 crecidas por anodizado en solución 1mol/L de H_3PO_4 a diferentes potenciales entre 0 y 30 V a partir de los resultados de EIS se encuentran en buen acuerdo con los obtenidos por otros autores utilizando técnicas independientes.
- El circonio presenta una mayor resistencia a la corrosión en la solución de anodizado, de acuerdo con la comparación de los resultados obtenidos de EIS y las curvas de polarización.

Capítulo VI: Comp. Eletroquímico del Ti en H_3PO_4 1 mol/L.

- En ambos sistemas la resistencia a la corrosión aumenta con el engrosamiento de las películas anódicas.

Capítulo VII

Comportamiento *in vitro* del circonio

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos realizados en circonio sin anodizar y anodizado a diferentes potenciales, en SBF. Se llevaron a cabo ensayos electroquímicos para determinar la resistencia a la corrosión a diferentes tiempos de inmersión. Además, se analizaron los cambios en la superficie del circonio luego de 30 días de inmersión en SBF.

Comportamiento *in vitro* del circonio

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos realizados en circonio sin anodizar y anodizado a diferentes potenciales, en SBF. Se llevaron a cabo ensayos electroquímicos para determinar la resistencia a la corrosión a diferentes tiempos de inmersión. Además, se analizaron los cambios en la superficie del circonio luego de 30 días de inmersión en SBF.

1. Introducción

Los ensayos *in vitro* son un paso fundamental en la evaluación de materiales para implantes permanentes. En la actualidad, el estudio de la resistencia a la corrosión y de la modificación superficial por precipitación de compuestos sobre el material inmerso en la solución SBF desarrollada por Kokubo, forman parte de las primeras etapas de evaluación de bioactividad tanto en el ámbito académico como en el desarrollo tecnológico, ya que se han incorporado a normativa internacional de evaluación de biomateriales [International Standard ISO 23317:2007(E)].

La modificación superficial inducida por el anodizado estudiada en los capítulos previos, responde a un criterio de diseño basado en la modificación de la química y la topología superficial con el fin de inducir la osteogénesis *in vivo*. De acuerdo con ello, la superficie bioactiva es generada mediante cambios en la topografía y en su química en forma de impurezas, sin alterar la composición global del compuesto en contacto con los fluidos biológicos.

Los ensayos *in vitro* son una manera de evaluar tratamientos superficiales adecuados para promover la oseointegración, con el fin de minimizar la cantidad de condiciones de estudio *in vivo* [Hanawa (2002), Kokubo (2006)]. Los resultados de estudios de bioactividad *in vitro* en circonio son escasos. Se han reportado resultados prometedores en evaluación *in vitro* de adhesión celular y cultivo de células osteoblásticas [Saldaña y col. (2007)], así como en ensayos de oseointegración [Cabrini y col. (1993), Costa y col. (1994), Guglielmotti y col. (1997)].

2. Comportamiento electroquímico en SBF luego de 24 horas de inmersión en SBF.

2.1. Curvas de polarización anódicas

En la **Figura VII.1.** se presentan las curvas de polarización anódicas para el circonio anodizado, y su comparación con el circonio sin anodizar luego de 24 h de inmersión en SBF. A diferencia de las curvas de polarización anódicas en H_3PO_4 1 mol/L, en SBF se observa la ruptura de la película superficial durante la polarización anódica.

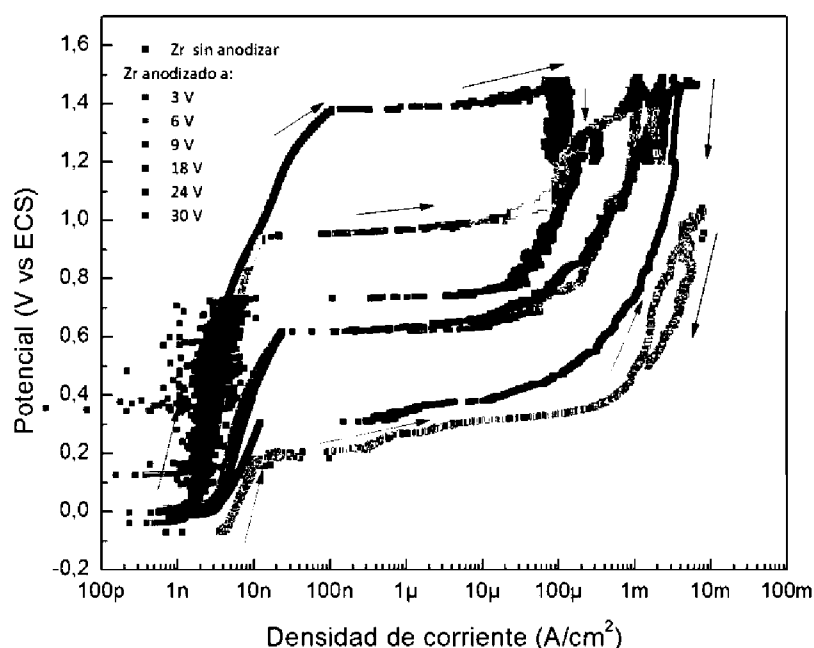


Figura VII.1. Curvas de polarización anódicas para el Zr anodizado, y su comparación con el material sin anodizar luego de 24 h de inmersión en SBF.

Este fenómeno de ruptura localizada de la película, con la consecuente disolución anódica del circonio formando picaduras principalmente en los bordes de las muestras, da cuenta de la agresividad del medio rico en cloruros que representa la solución SBF. En circonio y algunas de sus aleaciones diferentes autores reportaron la ruptura de la película pasiva durante la polarización anódica en soluciones que simulan el medio biológico, como la solución de Hank, la solución PBS o la solución de Ringer [Branzoi y col. (2008), Oliveira y col. (2005)]. En dichos trabajos se determinó que el agregado de elementos aleantes tales como el niobio y el titanio aumentan la resistencia a la corrosión del circonio.

El efecto corrosivo del Cl^- sobre el circonio fue estudiado por diversos autores. Stojilovic y col. aseguran que el circonio es susceptible a la corrosión en soluciones de NaCl, mientras que El-Mahdy y col. determinaron que el ion cloruro produce la oxidación localizada del metal [Stojilovic y col. (2005), El-Mahdy y col. (1996)]. Hiromoto y colaboradores determinaron que aleaciones amorfas de circonio son susceptibles a la corrosión localizada y generalizada en medios con cloruros, y que dicho efecto es independiente del pH de la solución, y que es acelerado por la presencia de iones fosfato adsorbidos sobre el óxido de circonio superficial [Hiromoto y col. (2000a) y (2000b)].

Se observa un aumento del potencial de ruptura de la película, y disminución de la densidad de corriente de pasividad en casi un orden de magnitud, entre el circonio sin anodizar y el anodizado a 30 V. Esta disminución en la densidad de corriente implica (al potencial de circuito abierto del metal cuando es utilizado como implante en un medio iónico equivalente al fluido biológico), una menor tasa de liberación de iones metálicos al medio. Si bien el circonio es considerado biológicamente inerte al ser implantado (ya que su presencia no produce reacciones celulares adversas tanto de mutagénesis como de muerte celular), los iones metálicos migran con el fluido biológico y son acumulados en páncreas e hígado [Jacobs y col (1998)], y por lo tanto es deseable la menor tasa de liberación de los mismos que se obtiene en los sustratos anodizados.

2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

En la **Figura VII.2.** se muestran los resultados de los ensayos de EIS, en forma de diagrama de Bode, para el Zr anodizado, y su comparación con el material sin anodizar luego de 24 h de inmersión en SBF. Puede observarse un aumento en la resistencia total del sistema a medida que aumenta el potencial de anodizado, y un corrimiento del ángulo de fase en la zona de altas frecuencias hacia mayores frecuencias, que puede relacionarse con un aumento en el espesor de los óxidos con el potencial de anodizado, lo que está en buen acuerdo con la disminución de la densidad de corriente observada en las curvas de polarización anódica debido a un aumento del efecto barrera.

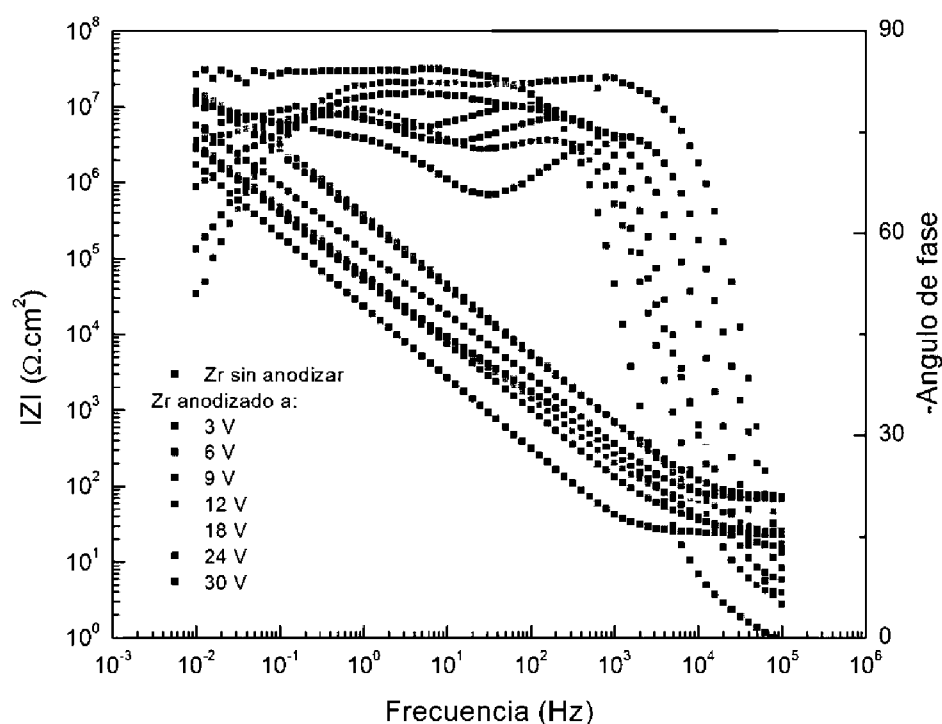


Figura VII.2. Diagrama de Bode para el Zr anodizado y su comparación con el material sin anodizar, luego de 24 h de inmersión en SBF.

Los modelos circuitales utilizados para describir los resultados de EIS en SBF difieren en algunos casos de los vistos para las películas anódicas en la solución de anodizado (ver capítulo V). Esto se debe a que la técnica es sensible a los cambios sobre la superficie como consecuencia de la interacción entre el material y el electrolito utilizado.

Los resultados de EIS para el circonio sin anodizar en SBF se pueden describir con el circuito de la figura VII.3.b., el cual representa a una película de óxido protector densa que actúa como barrera entre el medio y el metal.

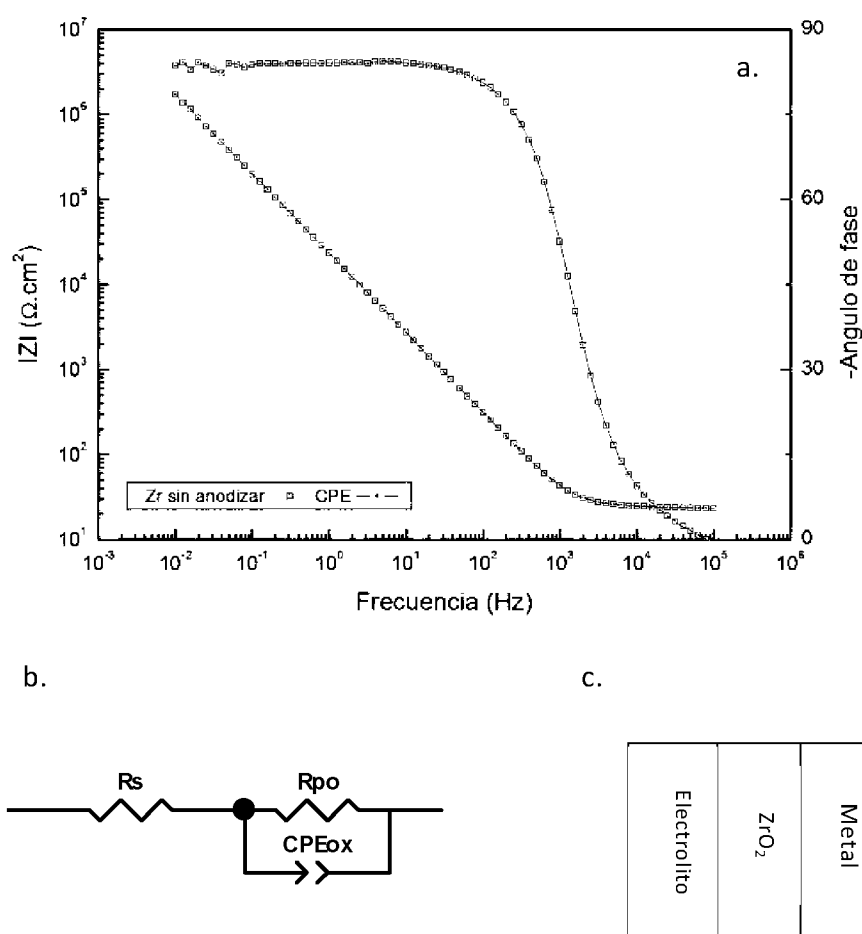


Figura VII.3. a. Diagrama de Bode para el Zr sin anodizar, junto con el ajuste de acuerdo al circuito b. Estructura propuesta para la película superficial c.

En el caso de las muestras anodizadas, para todos los potenciales es posible encontrar un buen ajuste entre el modelo circuital de la **Figura VII.4.b.** y los resultados experimentales. Se trata de un circuito utilizado ampliamente para describir películas superficiales compuestas por una capa porosa en contacto con el electrolito y una más densa en contacto con el sustrato.

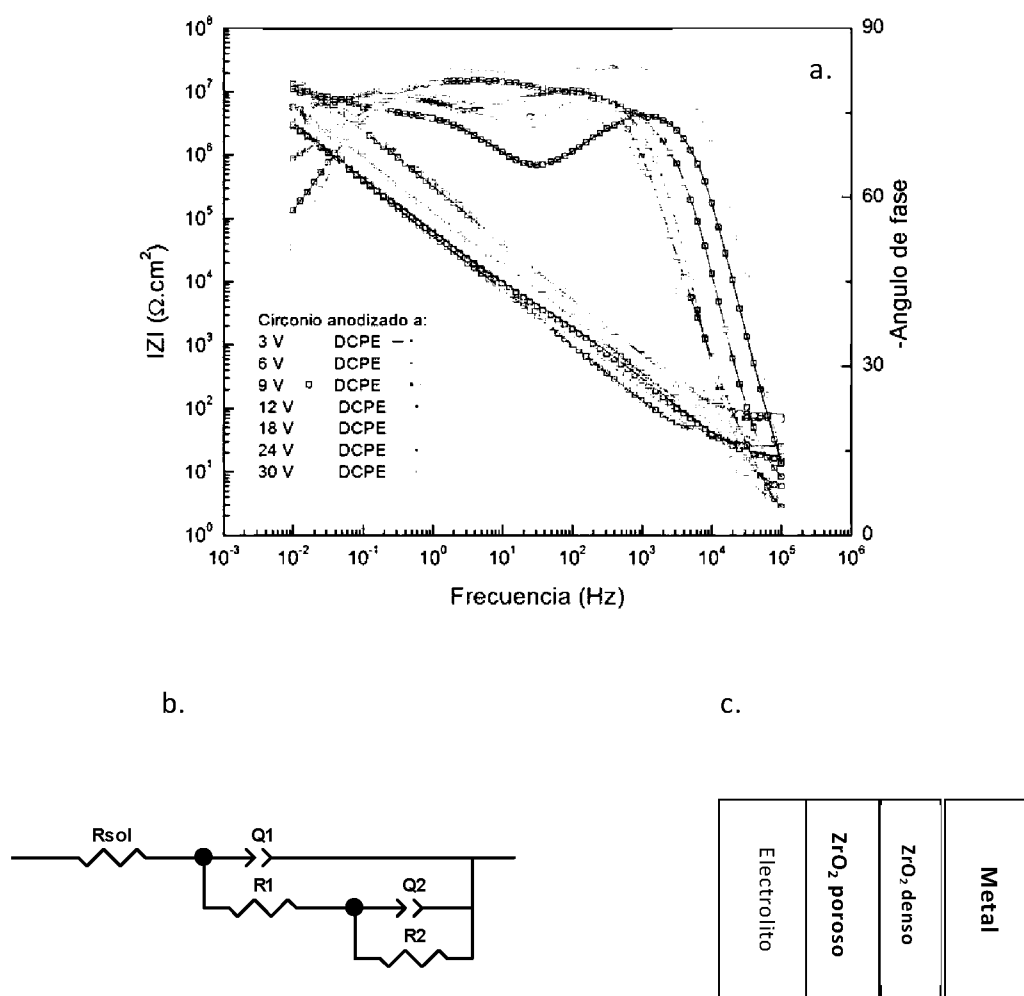


Figura VII.4. a. Diagrama de Bode para el Zr anodizado a diferentes potenciales, junto con el ajuste de acuerdo al circuito b. Estructura propuesta para la película superficial c.

En el gráfico correspondiente a la **Figura VII.5.** se muestran las tendencias de acuerdo al potencial de anodizado, de la capacidad efectiva, calculada de acuerdo al método desarrollado en el capítulo V. La disminución progresiva de la capacidad está relacionada con el engrosamiento de la película superficial.

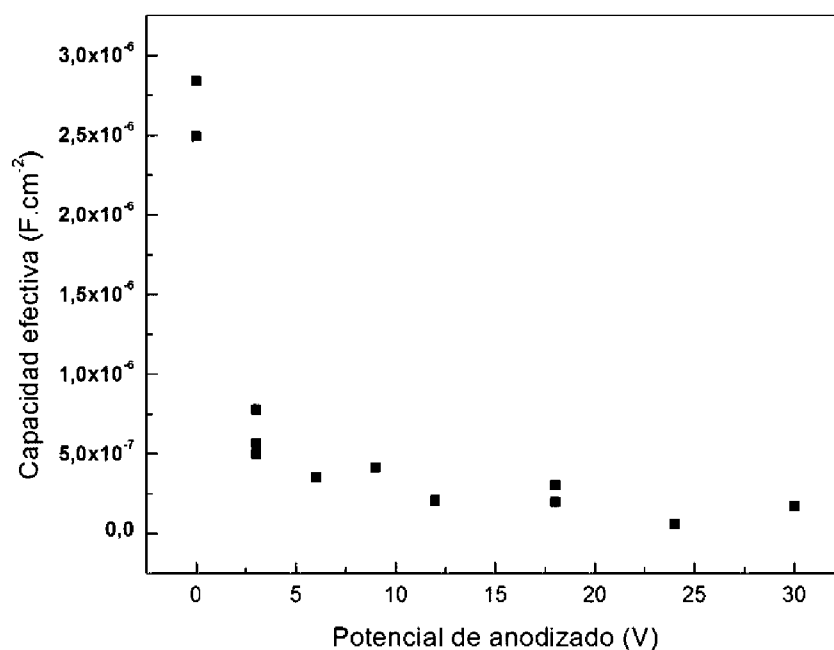


Figura VII.5. Capacidad efectiva para películas superficiales formadas sobre circonio en función del potencial de anodizado luego de 24 horas de inmersión en SBF.

3. Comportamiento electroquímico del circonio en SBF luego de 30 días de inmersión

3.1. Curvas de polarización anódicas

La evolución de la respuesta electroquímica del circonio con el tiempo de inmersión puede observarse en las Figuras VII.6.a. y b., donde se muestran las curvas de polarización anódicas para el Zr sin anodizar y anodizado a 30 V luego de 24 h y 30 días de inmersión en SBF. Se observa un deterioro con el tiempo de inmersión de la película superficial tanto en circonio anodizado como sin anodizar, que queda en evidencia por el aumento de la densidad de corriente de pasivación con el tiempo para las dos condiciones. Sin embargo, luego de 30 días de inmersión en SBF, las dos condiciones muestran densidades de corrientes semejantes, pero las muestras anodizadas tienen un potencial de picado considerablemente mayor ($\sim 0,6$ V).

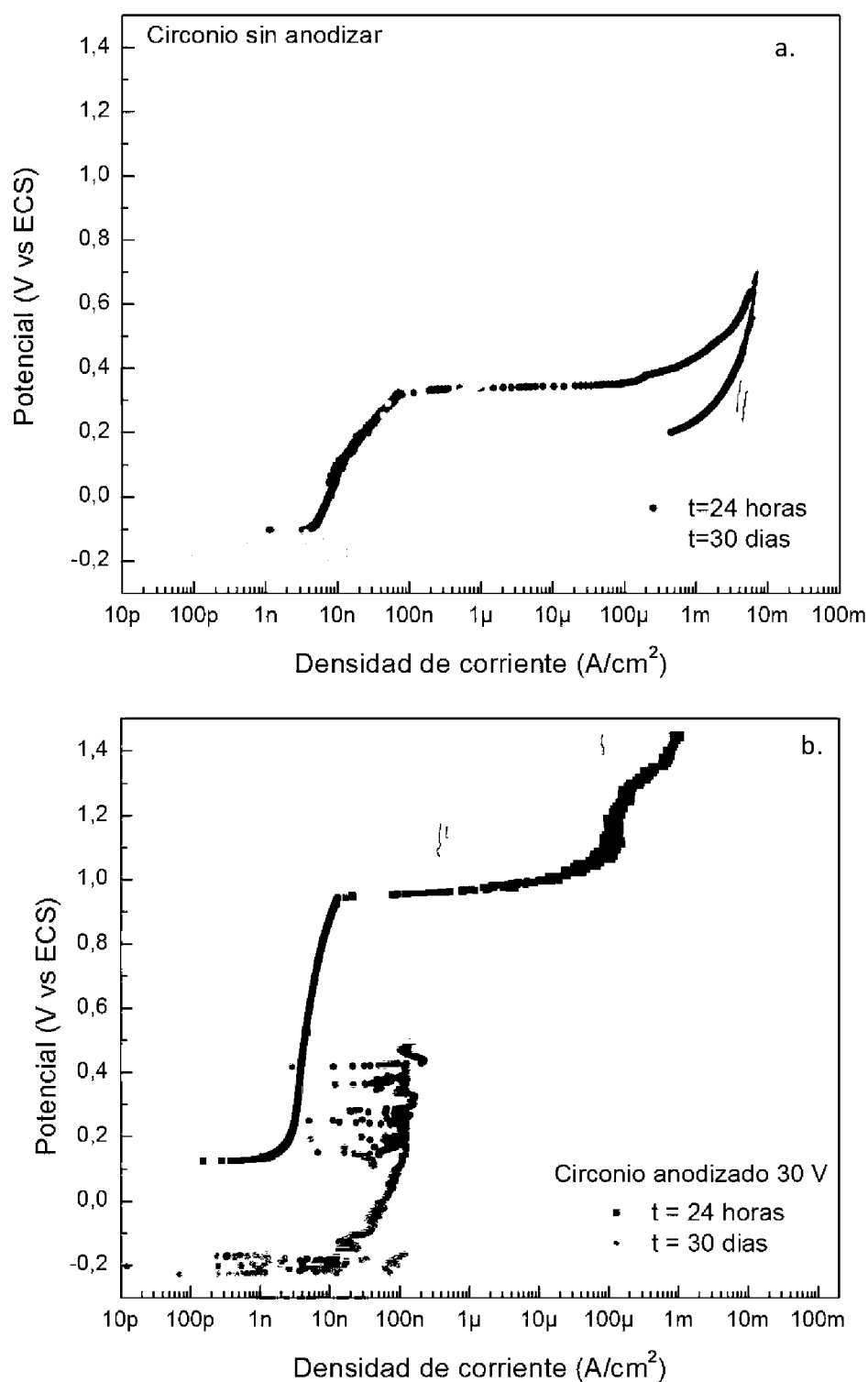
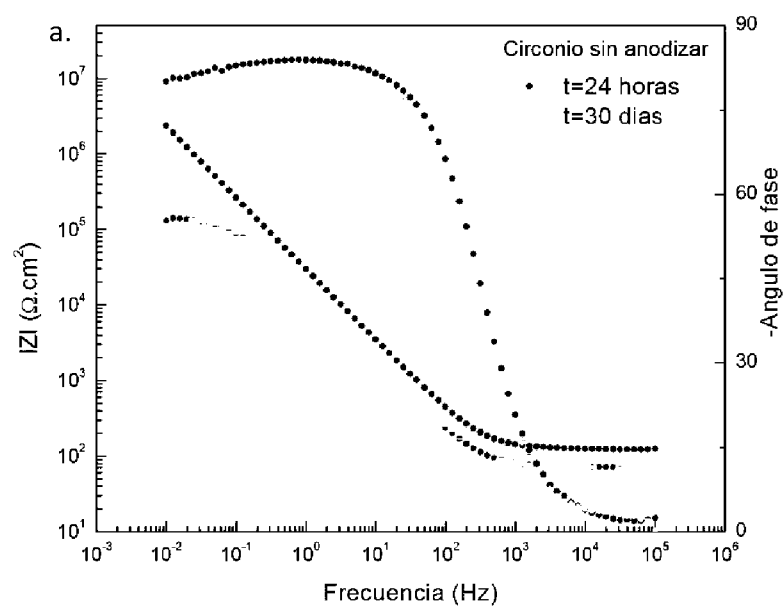


Figura VII.6. a. Circonio sin anodizar luego de 24 h y 30 días de inmersión en SBF. b. Circonio anodizado a 30 V luego de 24 h y 30 días de inmersión en SBF.

3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

En los resultados de los ensayos de impedancia mostrados como diagrama de Bode en la **Figura VII.7.** para el circonio sin anodizar y anodizado a 30 V luego de 24 h y 30 días de inmersión en SBF, se observa una disminución de la resistencia total con el tiempo de inmersión para los dos sistemas, lo que muestra un deterioro de la película con la inmersión prolongada. Sin embargo, es de notar que aún luego de la inmersión prolongada, las muestras anodizadas poseen una mayor resistencia que la del material sin anodizar. En las muestras anodizadas a 30 V se evidencia un corrimiento del ángulo de fase hacia frecuencias mayores y una caída en el ángulo de fase en la zona de bajas frecuencias. Este hecho puede relacionarse con el taponamiento de defectos por depósitos que son porosos (por eso la resistencia total disminuye) pero que a su vez producen un aumento en el espesor del depósito. Estos resultados se encuentran en buen acuerdo con los depósitos de los compuestos de Ca que se determinaron por SEM – EDS [Metikoš-Huković y col. (2003)].



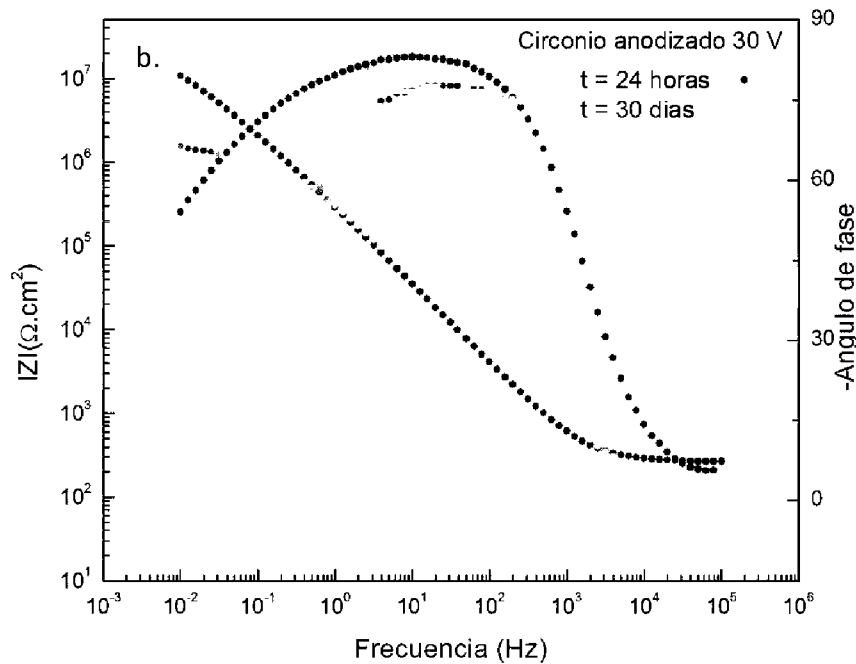


Figura VII.7. a. Circonio sin anodizar luego de 24 h y 30 días de inmersión en SBF. b. Circonio anodizado a 30 V luego de 24 h y 30 días de inmersión en SBF.

4. Modificación superficial luego de 30 días de inmersión en solución SBF

El ensayo de inmersión de materiales candidatos a ser utilizados en implantes permanentes tiene como objetivo la determinación de la denominada “capacidad para la formación de apatita” [Kokubo (2009), International Standard ISO 23317:2007(E)]. Se trata de evaluar si sobre la superficie del material, en contacto con la solución SBF, precipitan compuestos de Ca-P en un dado periodo de tiempo. Si esto ocurre, se considera un primer indicio de bioactividad del material.

Se realizaron ensayos de inmersión en SBF sobre muestras de circonio sin anodizar y anodizadas a 30 V, tratándose de evaluar la influencia de la modificación superficial generada por el anodizado sobre la bioactividad.

4.1. Circonio sin anodizar

En la **Figura VII.8.** se muestran las micrografías de SEM correspondientes a la superficie de Zr sin anodizar, sin inmersión en SBF y luego de 30 días de inmersión. No se observan diferencias apreciables en la morfología superficial.

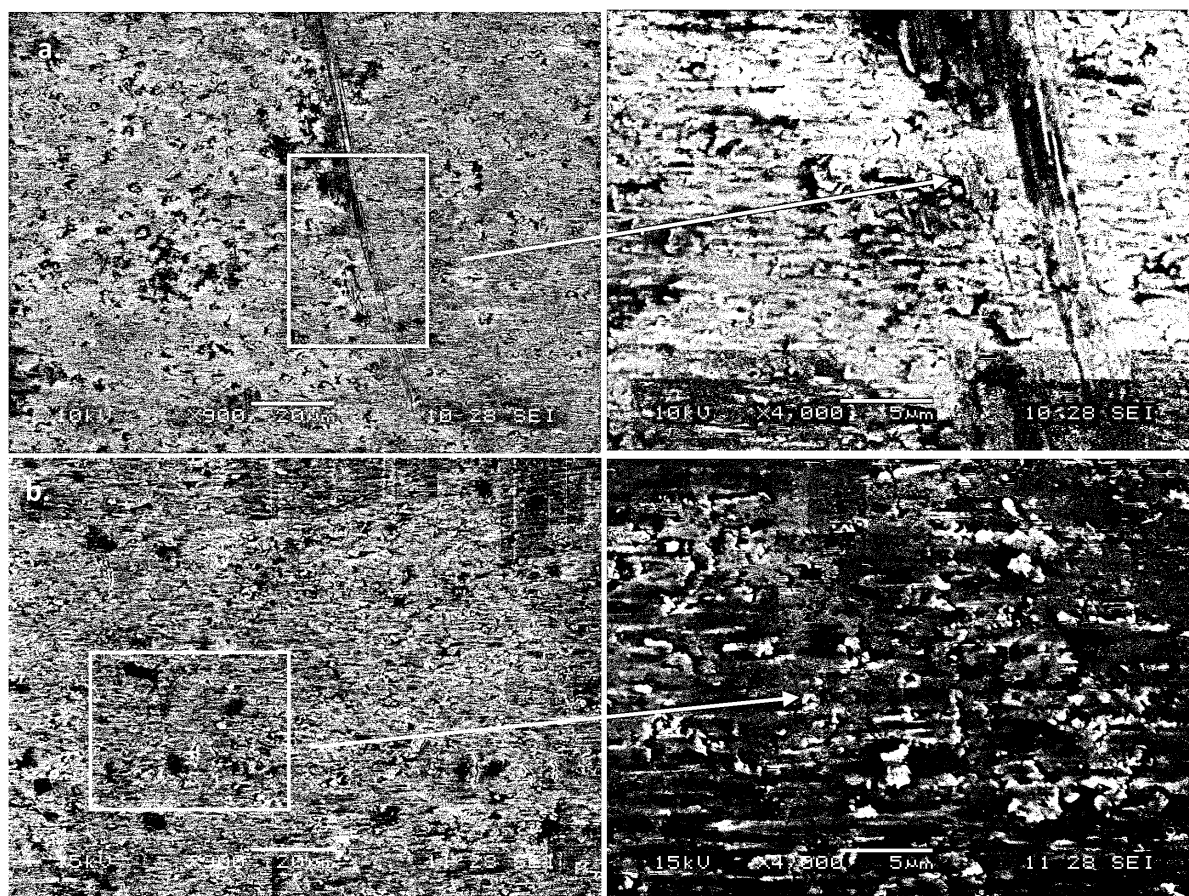


Figura VII.8. Micrografías SEM de Zr sin anodizar a. sin inmersión en SBF y b. luego de 30 días de inmersión en SBF.

El espectro EDS de la **Figura VII.9.** corresponde al circonio sin anodizar luego de 30 días de inmersión en SBF. No se detectan sobre la superficie especies provenientes de la solución.

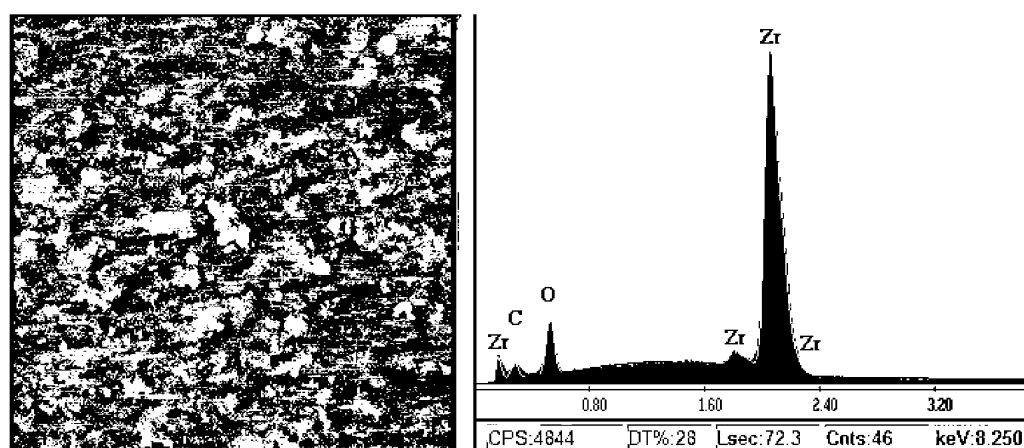
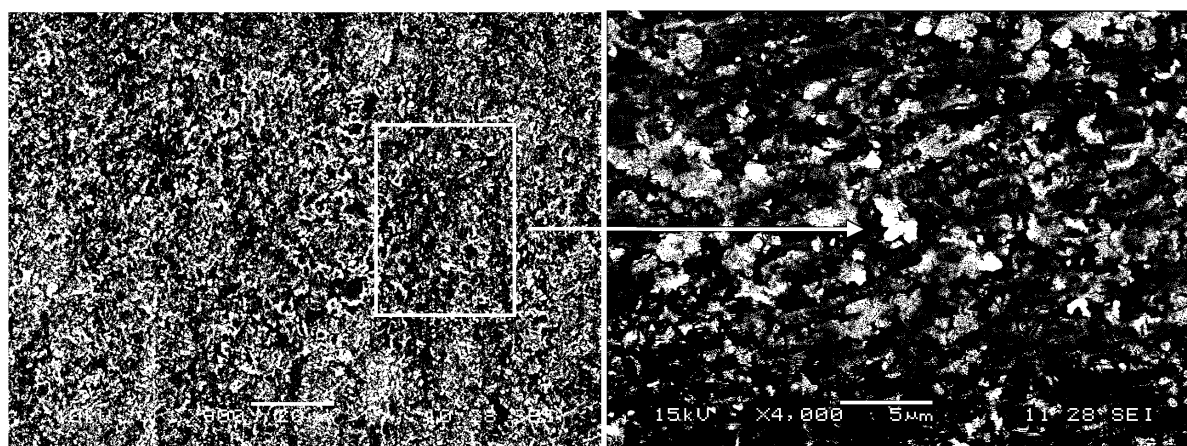


Figura VII.9. Espectro EDS de circonio sin anodizar luego de 30 días de inmersión en SBF.

4.2. Circonio anodizado a 30 V

Las Figuras VII.10. a. y b. corresponden al circonio anodizado a 30 V, sin inmersión y luego de 30 días de inmersión en SBF respectivamente. Se observan luego de la inmersión la aparición de estructuras esferoidales sobre la superficie del material. Estos precipitados cubren la superficie del circonio anodizado, de manera densa y continua.



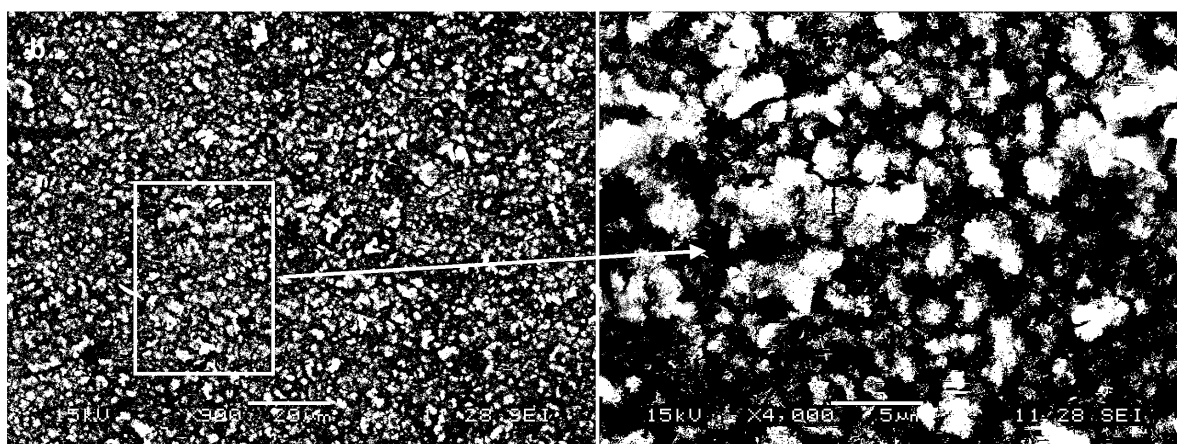


Figura VII.10. Micrografías SEM y espectros EDS de Zr anodizado a 30 V **a.** sin inmersión en SBF y **b.** luego de 30 días de inmersión en SBF.

En el espectro EDS correspondiente (**Figura VII.11**) se detecta la presencia de Ca luego de 30 días de inmersión en SBF, junto con pequeñas cantidades de Na, K y Mg. La señal correspondiente al P no puede individualizarse debido a que los picos principales de Zr y P se superponen en este tipo de espectros.

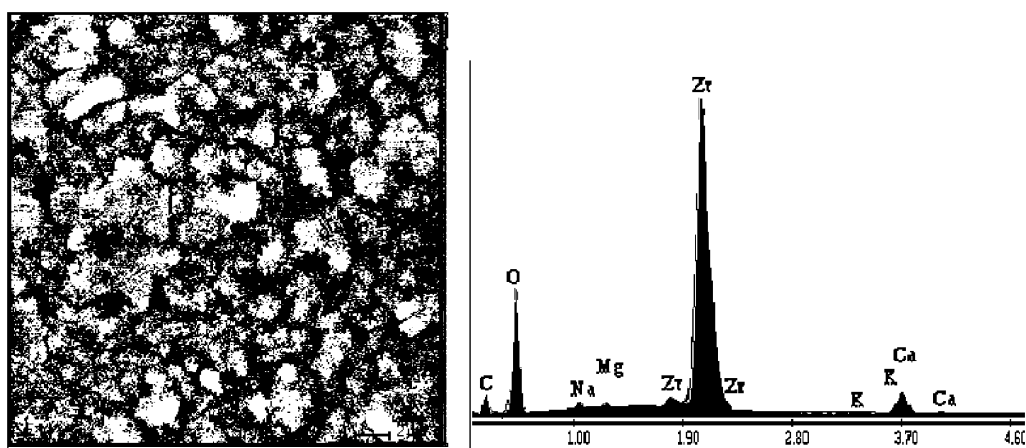


Figura VII.11. Micrografías SEM y espectros EDS de Zr anodizado a 30 V luego de 30 días de inmersión en SBF.

En la **Figura VII.12.** se presenta una micrografía SEM de la muestra de Zr anodizada a 30 V luego de 30 días de inmersión (a mayores aumentos), donde se pueden apreciar los cristales de forma acicular característicos de los compuestos de Ca-P [Park y col. (2005), Kokubo y col. (2009)].

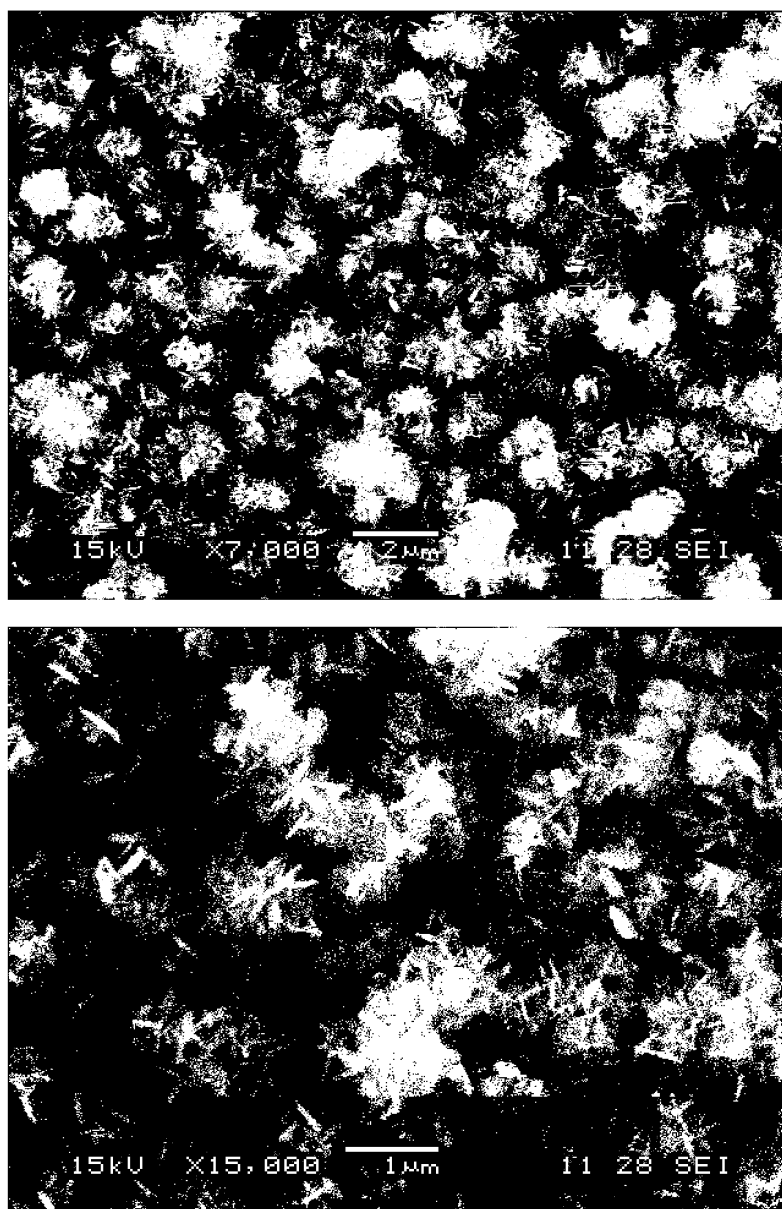


Figura VII.12. Morfología de los precipitados ricos en Ca-P crecidos sobre Zr anodizado a 30 V luego de 30 días de inmersión en SBF.

Los precipitados sobre las muestras de circonio anodizado a 30 V fueron estudiados con espectroscopía Raman. Los resultados se muestran en la **Figura VII.13**. Se observa que, además de los picos correspondientes al óxido anódico, aparecen tres bandas, a 430-438, 551-557 y 986-1014 cm^{-1} y un hombro a 1043 cm^{-1} . Estas bandas se corresponden de un modo razonable con modos vibracionales de fosfatos en

diferentes apatitas [Antonakos y col (2007), Silva y col (2005), Müller y Müller (2006)].

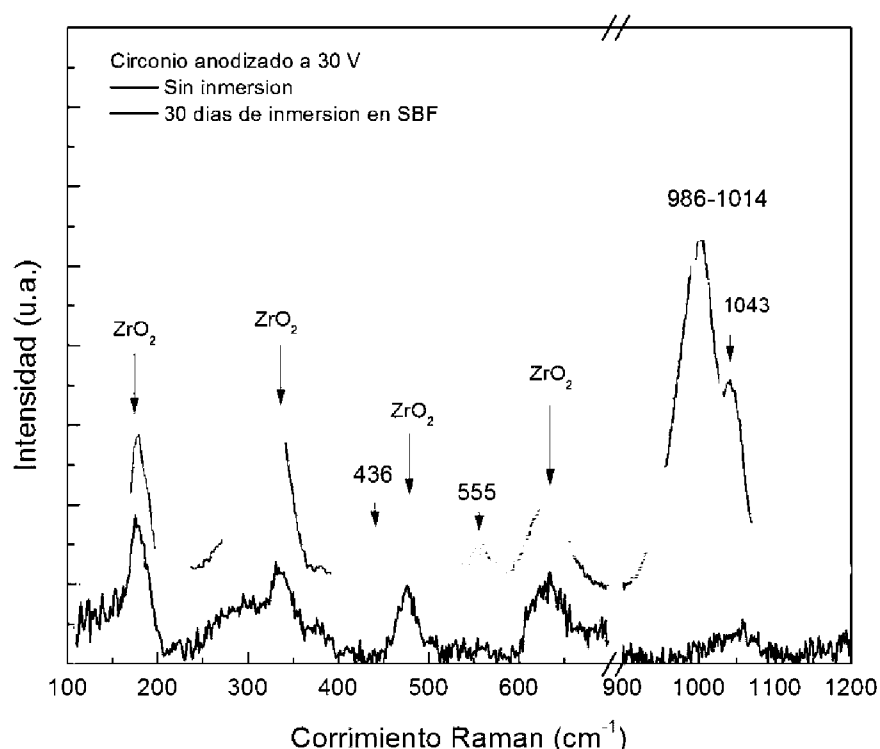


Figura VII.13. Espectro Raman de Zr anodizado a 30 V luego de 30 días de inmersión en SBF.

Los resultados disponibles en la literatura sobre ensayos de inmersión en SBF de circonio son escasos. Uchida y col. encontraron crecimiento de HA en especímenes de Zr tratados en medio alcalino, mientras que en circonio sin modificación superficial no encontraron evidencia de crecimiento de HA [Uchida y col. (2002)]. El efecto del tratamiento alcalino sobre la precipitación de HA fue explicado por estos autores como un resultado de la hidratación del óxido nativo del metal en contacto con la solución de NaOH concentrada. Proponen la formación de una capa de hidrogel de circonia, que produce un efecto catalítico para la precipitación de apatita debido a la presencia de grupos Zr-OH [Kokubo y col. (2003)]. Uchida y colaboradores probaron previamente que hidrogeles de óxido de circonio formados por hidrólisis y policondensación de alcóxidos de circonio eran capaces de formar apatita en inmersión en SBF [Uchida y col. (2001)]. Tsutsumi y col. propusieron recientemente una manera alternativa de crear un medio fuertemente alcalino sobre la superficie de circonio a través de la polarización catódica del material en diferentes medios biológicos simulados, logrando la precipitación de apatita [Tsutsumi y col. (2010)]. En un trabajo anterior, estos autores habían atribuido al

carácter protector y homogéneo del óxido nativo de circonio, y a su estructura cristalina, los resultados negativos para detección por XPS de Ca y P luego de 1 día de inmersión en la solución de Hank, en oposición con superficies de titanio, donde un óxido nativo aparentemente más poroso y menos protector, con una superficie más reactiva, era responsable de la detección de estas especies en periodos cortos [Tsutsumi y col (2009)].

5. Conclusiones

- El circonio anodizado posee en SBF una densidad de corriente de pasividad baja, aunque sufre corrosión localizada durante la polarización anódica.
- El potencial de ruptura aumenta considerablemente con el engrosamiento de la película de óxido superficial.
- El comportamiento en EIS de las películas anódicas sobre circonio puede describirse mediante un modelo circuital de dos capas, una densa interna y una externa porosa.
- Luego de 30 días de inmersión en SBF, los ensayos electroquímicos dan cuenta de una disminución de la resistencia a la corrosión tanto del circonio sin anodizar como anodizado a 30 V. Sin embargo, la densidad de corriente de pasividad y la impedancia total del circonio anodizado continúan dando cuenta de una mayor resistencia a la corrosión que la del material sin anodizar luego de la inmersión prolongada en SBF.
- En las muestras de circonio anodizadas a 30 V se observó el crecimiento en SBF de compuestos ricos en Ca-P con modos activos en espectroscopía Raman compatibles con HA. Este tipo de compuestos no fue detectado en las muestras sin anodizar.
- De acuerdo al criterio de capacidad de formación de apatita, la bioactividad del circonio anodizado se vio incrementada respecto de la del material sin anodizar.

Capítulo VIII

Comportamiento *in vitro* del titanio

En este capítulo se presentan los resultados de ensayos electroquímicos y estudio de la modificación superficial del titanio anodizado y sin anodizar en la solución SBF, de acuerdo a un protocolo estándar de evaluación de materiales para implantes in vitro. Los resultados se compararon con los obtenidos para circonio, los cuales fueron presentados en el capítulo VII.

Capítulo VIII

Comportamiento *in vitro* del titanio

En este capítulo se presentan los resultados de ensayos electroquímicos y estudio de la modificación superficial del titanio anodizado y sin anodizar en la solución SBF, de acuerdo a un protocolo estándar de evaluación de materiales para implantes in vitro. Los resultados se compararon con los obtenidos para circonio, los cuales fueron presentados en el capítulo VII.

1. Introducción

El titanio comercialmente puro grado 2 ha sido extensamente estudiado en diferentes tipo de ensayos *in vitro*. La abundante bibliografía existente permite comparar los resultados obtenidos en este capítulo con los trabajos realizados por diferentes autores, con el fin de analizar la respuesta tanto a la corrosión, como en lo relacionado con la bioactividad, para el tratamiento de modificación superficial por anodizado en H_3PO_4 1 mol/L. propuesto en este trabajo.

Además, el estudio comparativo de los resultados en titanio y circonio permiten evaluar las cualidades como biomaterial para implante de este último.

2. Curvas de polarización anódicas

En la **Figura VIII.1.** se presentan las curvas de polarización anódicas de Ti sin anodizar y anodizado a diferentes potenciales en SBF. Se observa una clara disminución en la densidad de corriente de pasividad de las muestras anodizadas respecto del material sin anodizar. Esta corriente de pasividad disminuye al aumentar el potencial de anodizado, dando cuenta del incremento del efecto de barrera a la corrosión de la película anódica.

No se observa ruptura de la película pasiva en el rango de potenciales aplicados. La pasividad del titanio y sus aleaciones en soluciones simuladas de fluido biológico fue observada previamente por diversos autores [**Aziz-Kerrzo y col (2001), Ibris y Mirza – Rosca (2002)**].

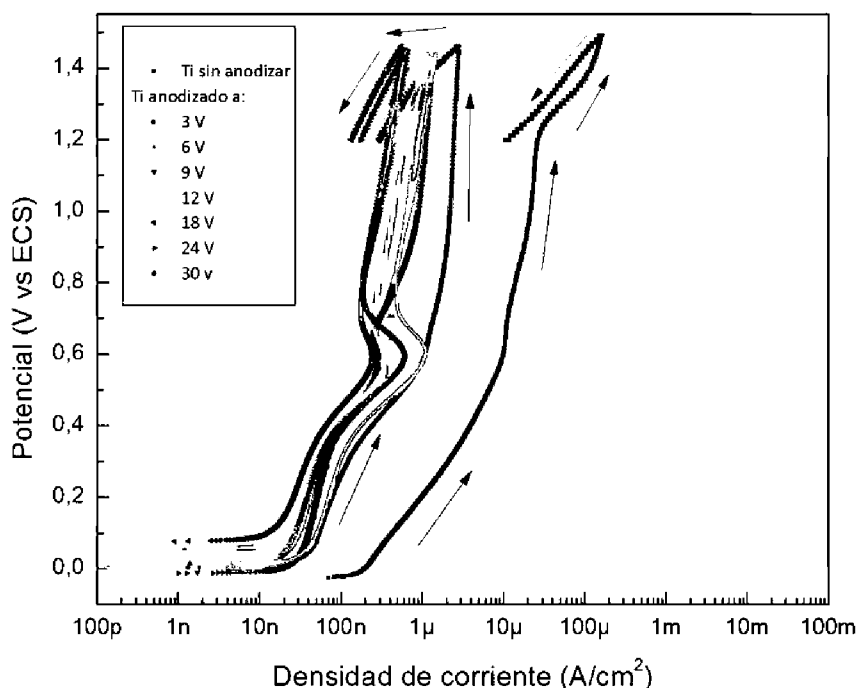


Figura VIII.1. Curvas de polarización anódicas en la solución SBF de titanio sin anodizar y anodizado a distintos potenciales.

La disminución de la densidad de corriente de pasividad al aumentar el espesor de la película anódica no fue observada en el trabajo de Song y colaboradores, quienes anodizaron titanio puro y algunas aleaciones hasta el potencial de ruptura en ácido sulfúrico, y luego hicieron curvas de polarización anódicas en una solución concentrada de NaCl [Song y col. (2007)]. Esta discrepancia puede deberse a las condiciones de crecimiento utilizadas para obtener las películas. Aparentemente, cuando el crecimiento de óxidos superficiales se realiza a potenciales cercanos a los de ruptura, no se obtiene resistencia a la corrosión, debido a la alta porosidad de las películas. Sin embargo, este tipo de tratamiento es escogido a menudo, dado que induce una alta rugosidad a la superficie de titanio que da como resultado un aumento de la bioactividad [Song y col. (2009)].

3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

En la **Figura VIII.2.** se presentan los resultados de los ensayos de EIS en SBF luego de 24 horas de inmersión para las muestras de titanio sin anodizar y anodizadas a diferentes potenciales, en forma de diagramas de Bode.

Se observa un marcado aumento en la impedancia total del sistema en las muestras anodizadas respecto del material sin anodizar, acompañado por la aparición de una

segunda constante de tiempo. El ángulo de fase presenta un corrimiento progresivo hacia la zona de altas frecuencias, lo cual se relaciona con un engrosamiento de la película protectora, tal como fue determinado en el capítulo VI. El comportamiento descrito por las curvas de EIS se corresponde con el aumento de la resistencia a la corrosión determinada por las curvas de polarización anódicas al aumentar el potencial de anodizado.

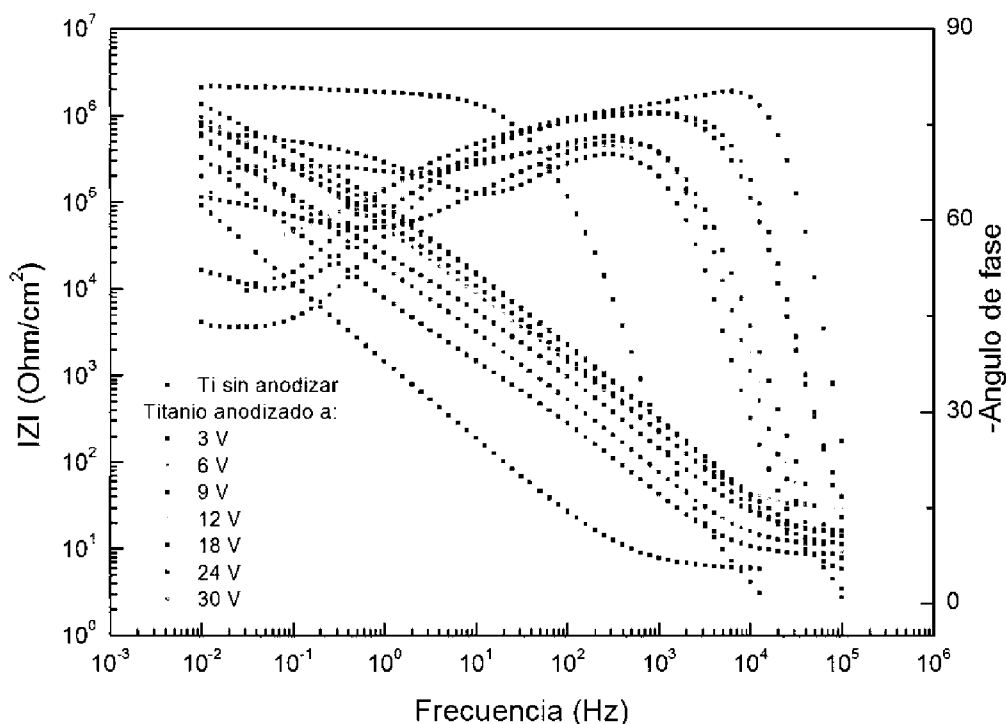


Figura VIII.2. Diagrama de Bode para Ti sin anodizar y su comparación con el material anodizado a diferentes potenciales, luego de 24 h de inmersión en SBF.

Como en circonio, se utilizaron para describir los resultados de EIS en SBF modelos circuitales diferentes a los utilizados para describir el comportamiento en H_3PO_4 , dando cuenta de ciertas diferencias en la interacción del material con uno y otro electrolito.

El modelo de Randles resultó adecuado para describir los resultados de EIS del titanio sin anodizar, como se muestra en la **Figura VIII.3**. Diferentes autores utilizaron este circuito para describir el comportamiento del titanio sin anodizar en soluciones simuladas de fluido biológico, como la solución de Ringer [Gonzalez y Mirza-Rosca (1999), Popa y col (2004), Krupa y col. (2003)]. El mismo modelo fue utilizado para describir el comportamiento de la película superficial de diferentes

aleaciones de titanio soluciones que simulan fluido biológico [Ng y col. (2005), Souza y col. (2009)].

Sin embargo, tanto Aziz-Kerrzo y colaboradores como Pan y colaboradores utilizaron el modelo de la doble capa para describir el comportamiento de titanio en soluciones buffer de fosfato (PBS) [Aziz-Kerrzo y col. (2001), Pan y col. (1994), (1996)], mientras que Ibris y Mirza-Rosca lo utilizaron para describir al titanio puro en solución de Hank [Ibris y Mirza-Rosca (2002)]. Assis y col, basados en los trabajos antes citados, utilizaron el mismo circuito para describir los resultados de EIS de aleaciones de titanio en solución de Hank [Assis y col. (2004)]. Estas soluciones poseen cantidades similares de iones (en particular, la concentración de cloruros en todas ellas es similar a la de la solución SBF), por lo cual no es de esperar que el comportamiento del titanio sea considerablemente diferente en una u otra. Una posible causa de esta diferencia está dada por el tratamiento superficial previo a la inmersión, que en los casos mencionados fue de pulido mecánico a espejo, o pulido electroquímico, realizado minutos antes de la inmersión. Dado que las características superficiales poseen una influencia importante sobre las películas de óxido pasivo sobre los metales válvula, es posible que el tratamiento superficial, que remueve el óxido de las muestras, y su re-formación casi inmediata al aire, dé como resultado una película con mayor porosidad o densidad de defectos. Este acondicionamiento previo no fue realizado en este estudio, dando lugar a la presencia de una película de óxido nativo formada luego del trabajado mecánico de conformación de las chapas, donde la superficie con alta energía es probable que dé lugar a la formación de un óxido nativo más denso.

Capítulo VIII: Comportamiento *in vitro* del titanio

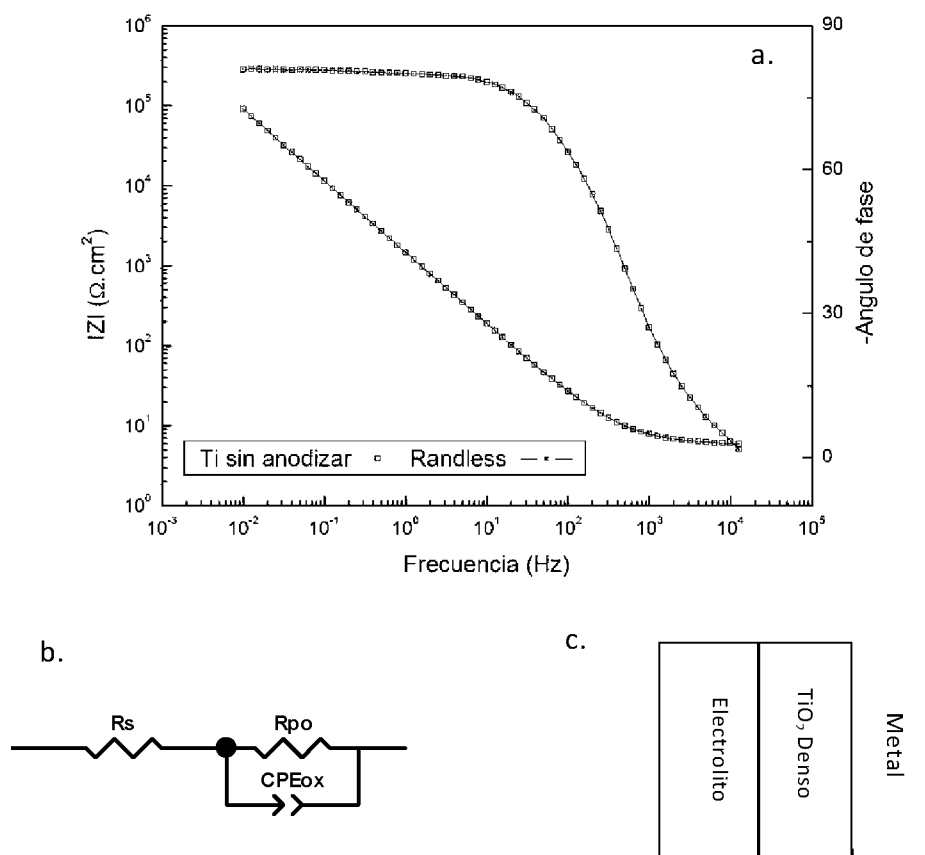


Figura VIII.3. a. Diagrama de Bode para Ti sin anodizar, con el ajuste según el circuito, b. Esquema de la estructura c.

Las muestras anodizadas requieren de diferentes modelos según el rango de potenciales de anodizado para describir su comportamiento en base a un circuito equivalente, como se muestra en las **Figuras VIII.14.** y **VIII.15.** En ambos casos la película se comporta como una doble capa, la primera, en contacto con el metal, más densa, actúa como barrera a la interacción del sustrato metálico con el electrolito, y la externa, más porosa, donde existe penetración mayor del electrolito debido, de acuerdo a diversos autores, a porosidad abierta [Metikos-Hukovic (2003)].

Para las muestras anodizadas a potenciales entre 3 y 12 V (**Figura VIII.14.**) el comportamiento en EIS puede ser satisfactoriamente descrito utilizando el modelo del electrodo parcialmente bloqueado (PBE).

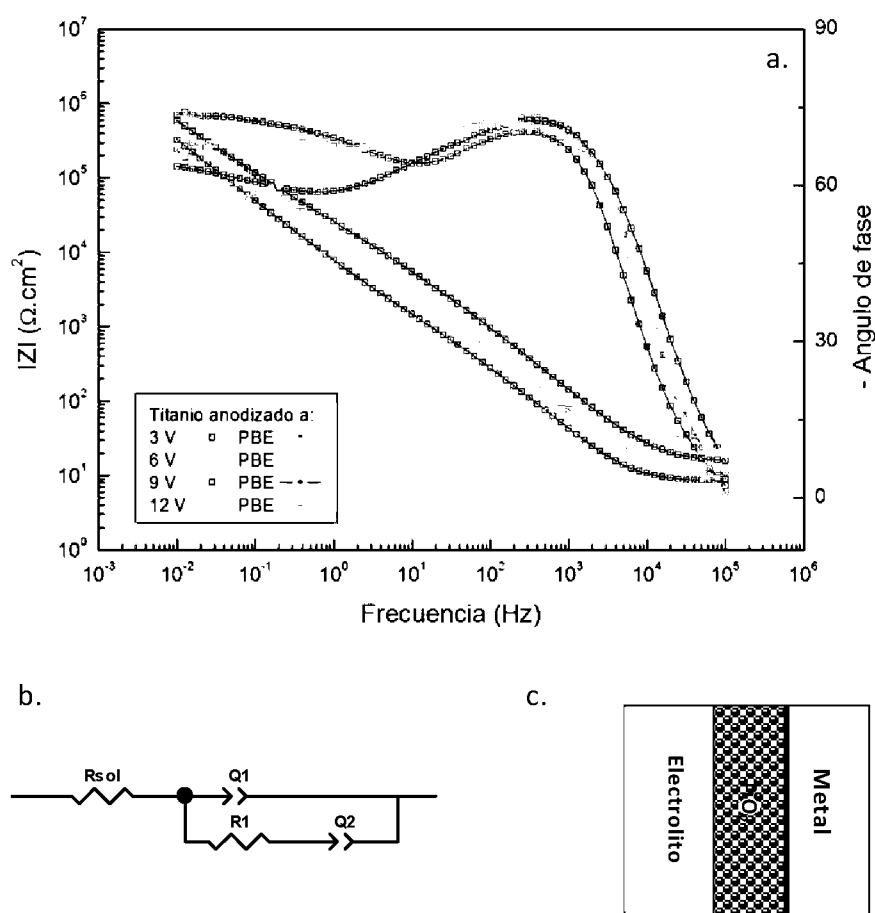


Figura VIII.4. a. Diagrama de Bode para Ti anodizado a potenciales entre 3 y 12 V, con el ajuste según el circuito b. Esquema de la estructura c.

Para las muestras anodizadas a potenciales entre 18 y 30 V, se utilizó un circuito equivalente que incorpora una resistencia no faradaica en la capa exterior de la película, representada por un elemento de Warburg, que da cuenta de la tortuosidad o grado de interconectividad de los poros [Metikos-Hukovic y col. (2003)].

Capítulo VIII: Comportamiento *in vitro* del titanio

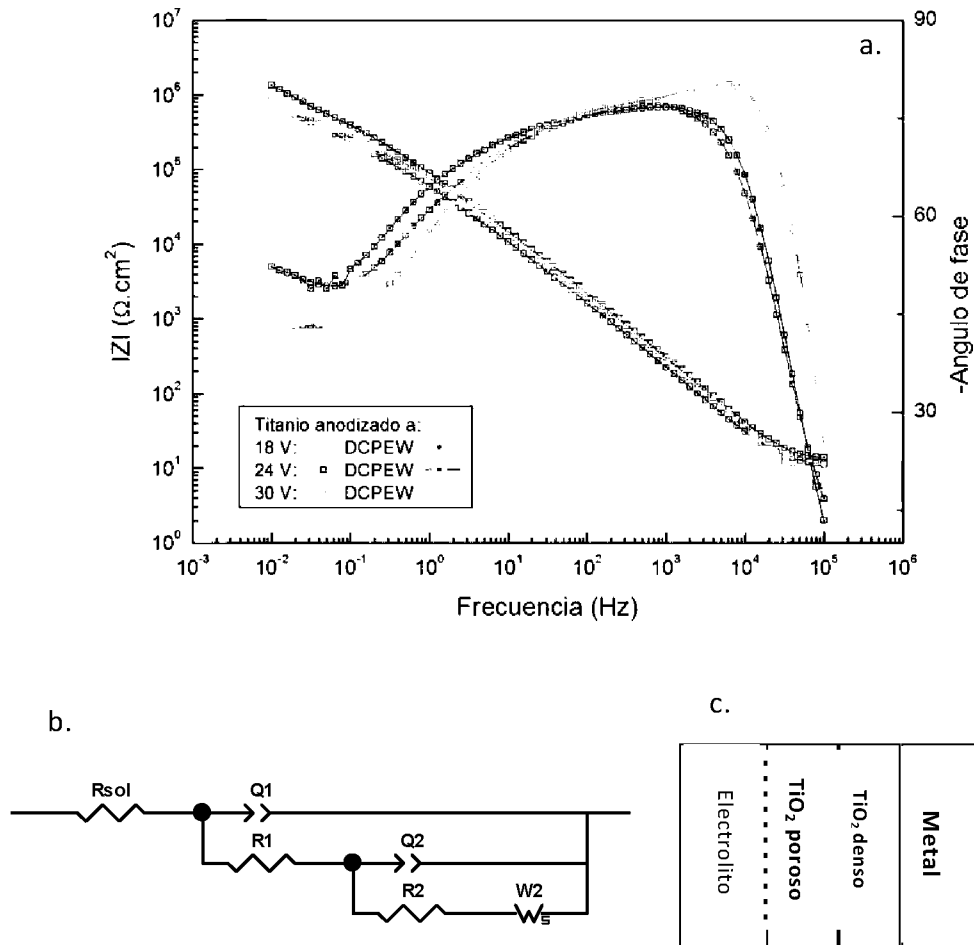


Figura VIII.5. a. Diagrama de Bode para Ti anodizado a potenciales entre 18 y 30 V, con el ajuste según el circuito b. Esquema de la estructura c.

En la **Figura VIII.6.** se muestran las capacidades efectivas, determinadas de acuerdo al procedimiento desarrollado en el capítulo V, para las muestras de titanio sin anodizar y anodizadas, a partir de los modelos propuestos para el comportamiento de EIS en SBF. Se observa la disminución progresiva de este parámetro, que involucra el engrosamiento de la película obtenida durante el anodizado, más los efectos de la interacción de las superficies con la solución.

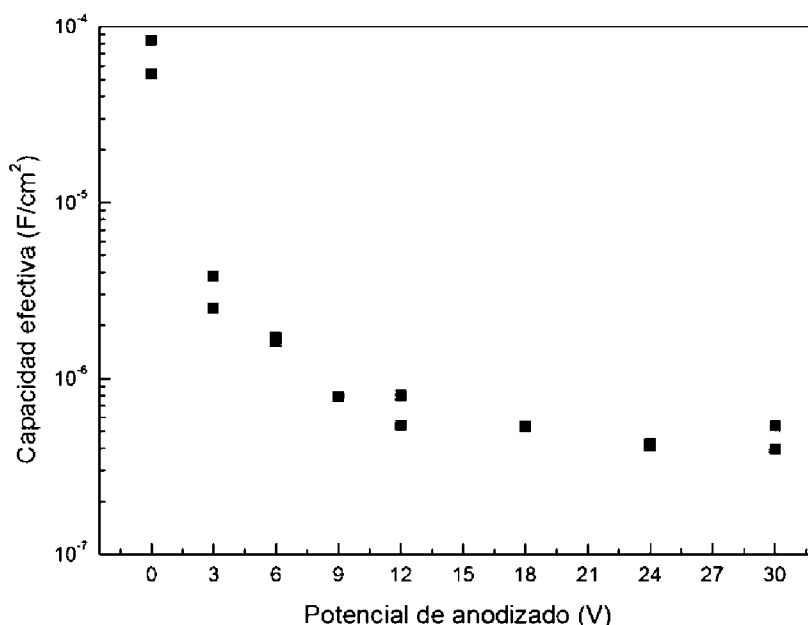


Figura VIII.6. Capacidad efectiva en función del potencial de anodizado para titanio en SBF.

Los valores de capacidad efectiva determinados están en concordancia con los calculados por Milosev y col. para la aleación Ti-6Al-7Nb anodizada a potenciales menores a los 6 V en la solución de Hank [Milosev y col. (2008)].

2.3. Comparación entre el comportamiento electroquímico de circonio y titanio en SBF luego de 24 horas de inmersión en SBF

En la **Tabla VIII.1.** se comparan las densidades de corriente de pasividad para circonio y titanio anodizados a diferentes potenciales, donde queda de manifiesto la considerable diferencia, de al menos dos órdenes de magnitud, entre ambos materiales en todas las condiciones estudiadas. Dado que la densidad de corriente se relaciona con la tasa de liberación de iones al medio, queda de manifiesto el mejor desempeño en este sentido del circonio sobre el titanio [Jacobs y col. (1998)]. Si bien el titanio no sufre la ruptura de la película protectora, fenómeno que sí fue observado en circonio, la amplitud del intervalo de pasividad para las muestras anodizadas a 24 y 30 V es amplia, lo cual minimiza la ocurrencia de corrosión localizada en servicio.

Capítulo VIII: Comportamiento *in vitro* del titanio

Tabla VIII.1. Parámetros electroquímicos en SBF determinados a partir de las curvas de polarización anódicas para circonio y titanio.

	Circonio		Titanio
Potencial de anodizado (V vs CE)	Potencial de ruptura (V vs ECS)	Densidad de corriente de pasividad ($A.cm^{-2}$)	Densidad de corriente de pasividad ($A.cm^{-2}$)
3	0,29	$7,4.10^{-9}$	$1,4.10^{-6}$
6	0,60	$7,7.10^{-9}$	$4,2.10^{-7}$
9	0,60	$7,7.10^{-9}$	$4,2.10^{-7}$
18	0,73	$3,7.10^{-9}$	$2,8.10^{-7}$
24	1,36	$5,2.10^{-9}$	$2,0.10^{-7}$
30	0,95	$5,2.10^{-9}$	$2,0.10^{-7}$

La misma tendencia se observa al comparar los resultados de EIS de circonio y titanio en SBF. El valor de la impedancia total de las películas sobre circonio se encuentran por encima de las de titanio, lo cual es indicativo de un efecto barrera superior para los óxidos de circonio.

3. Comportamiento electroquímico del titanio en SBF luego de 30 días de inmersión

De la misma manera que con circonio (ver capítulo VII), se estudiaron las diferencias en el comportamiento electroquímico de titanio sin anodizar y anodizado a 30 V luego de 24 hs y 30 días de inmersión en SBF.

3.1. Curvas de polarización anódicas

En la **Figura VIII.7.** se comparan las curvas de polarización anódicas de titanio sin anodizar luego de 24 horas y de 30 días de inmersión en la solución SBF. La inmersión prolongada en SBF da como resultado un leve aumento en la densidad de corriente de pasivación, lo que da cuenta de que las propiedades de barrera de la película de óxido nativo sobre titanio se ven apenas afectadas en este periodo de tiempo por el fluido biológico simulado. Un efecto similar se observa en las muestras de titanio anodizadas a 30 V. No se observa en ninguna de las condiciones ruptura de la película por corrosión localizada en el intervalo de potenciales estudiado.

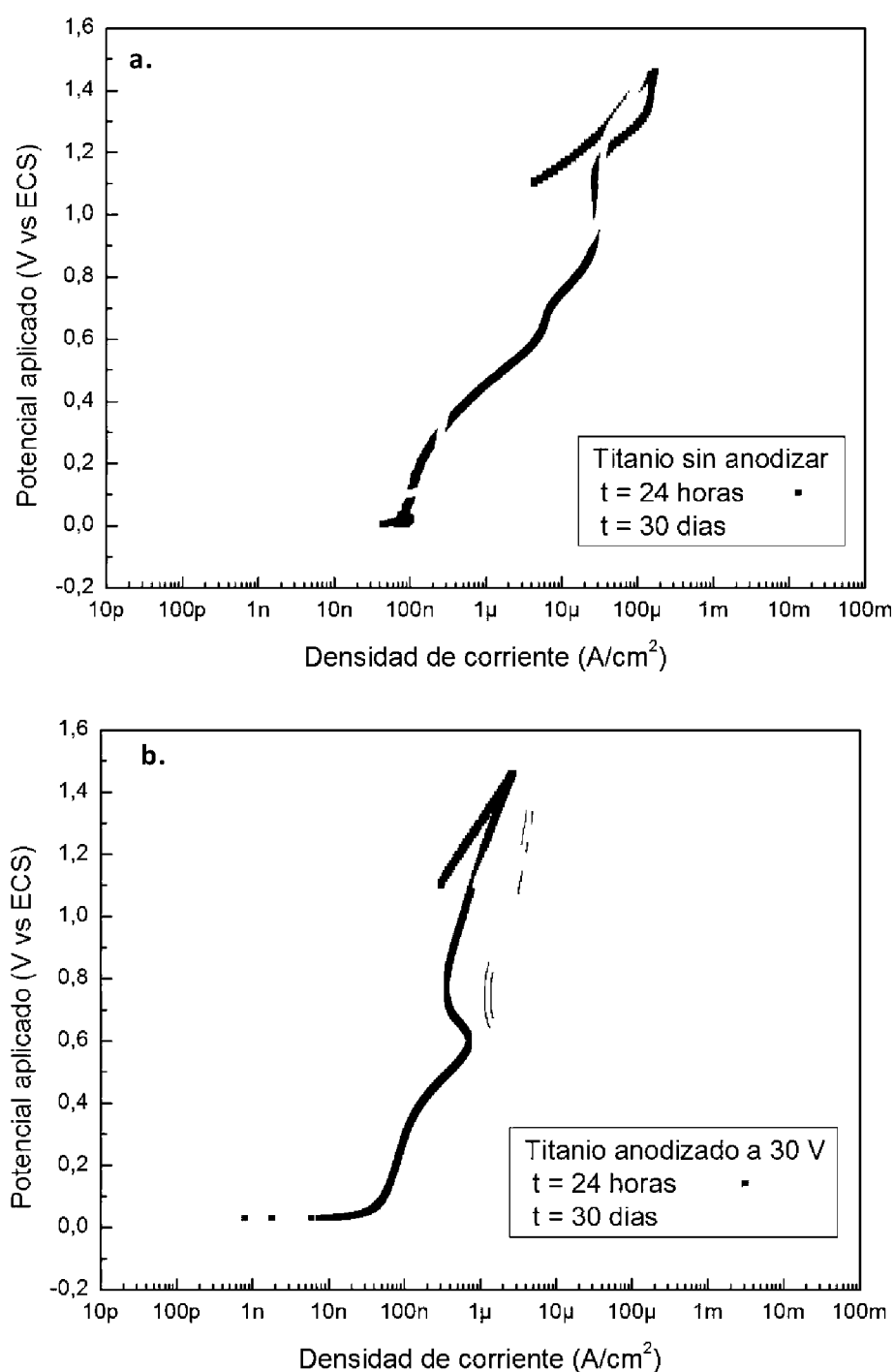


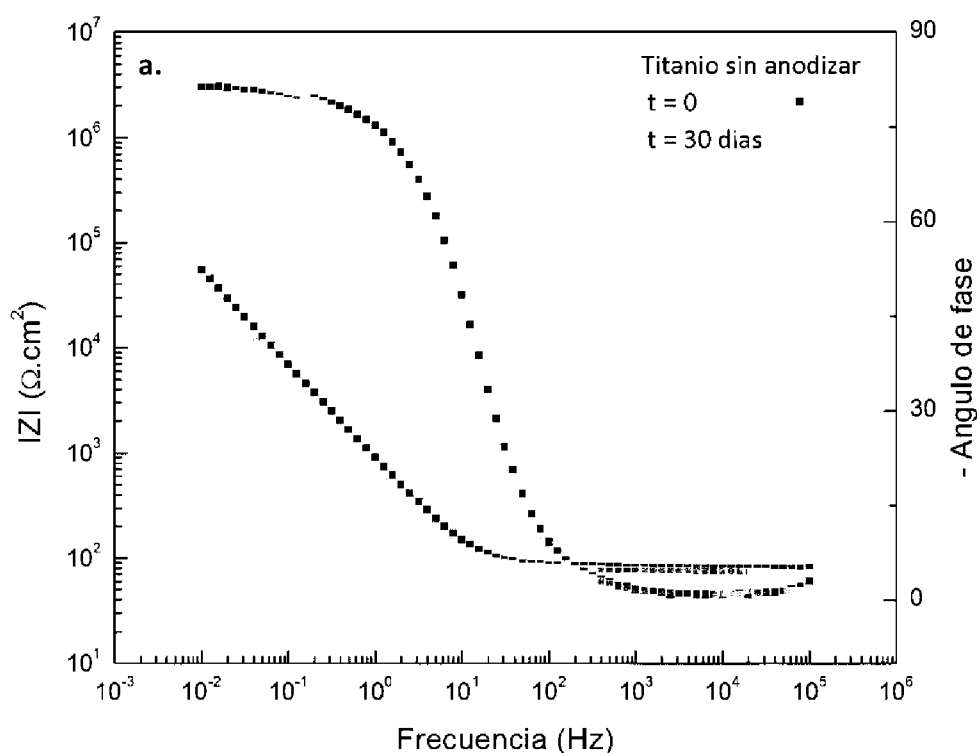
Figura VIII.7. Curvas de polarización anódicas de **a.** titanio sin anodizar luego de 24 h y 30 días de inmersión en SBF. **b.** titanio anodizado a 30 V luego de 24 h y 30 días de inmersión en SBF.

3.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Los resultados de EIS, en acuerdo con las curvas de polarización anódicas, no muestran un cambio importante en el efecto de barrera a la corrosión del titanio,

tanto en las muestras sin anodizar como anodizadas. Los resultados se corresponden con lo reportado por Hodgson y colaboradores para titanio y aleaciones sin anodizar, quienes no encontraron cambios significativos en los resultados de EIS luego de 20 de inmersión horas en SBF. Ellos atribuyeron la estabilidad de la superficie de titanio en SBF a la interacción con los fosfatos que se adsorben en la superficie, sin alterar propiedades de la película ni inducir cambios en sus propiedades semiconductoras [Hodgson y col. (2002)]. Alves y colaboradores determinaron mediante EIS y curvas de polarización anódicas la estabilidad de las películas luego de 7 días de inmersión en la solución de Hank tanto a 25°C como a 37°C [Alves y col. (2009)].

Para titanio anodizado en medios con iones Ca y P, Krupa y colaboradores reportaron estabilidad de las películas en SBF luego de 1000 hs (~40 días). Sin embargo, las películas anódicas obtenidas en este tipo de medios no mostraron aumento de la resistencia a la corrosión respecto del material sin anodizar [Krupa y col. (2003)].



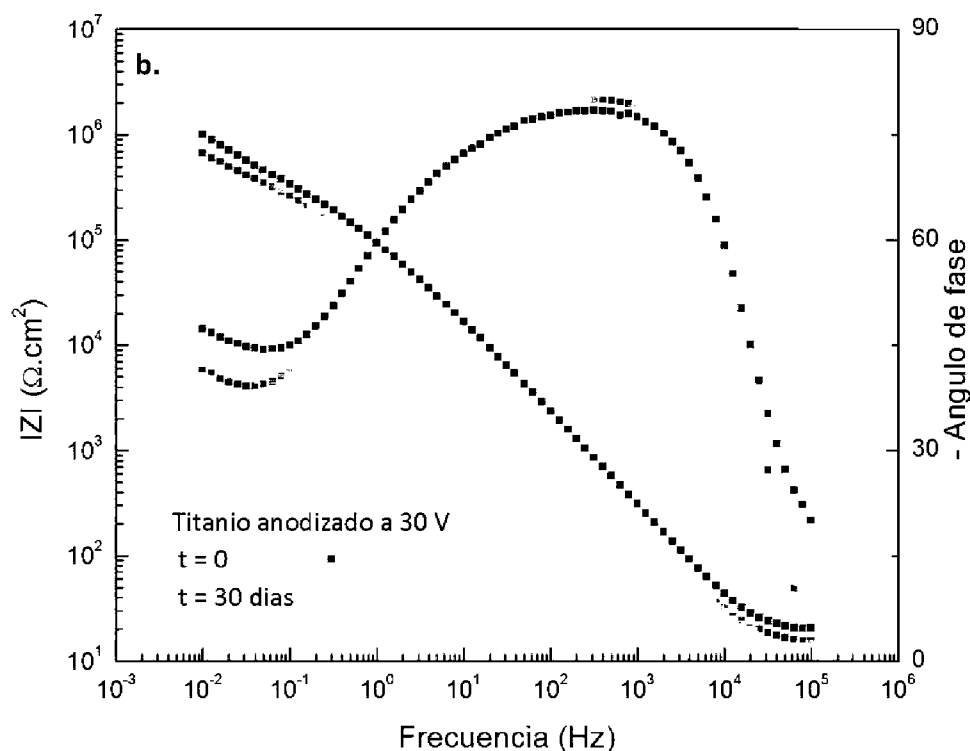


Figura VIII.8. a. Titanio sin anodizar luego de 24 h y 30 días de inmersión en SBF. b. Titanio anodizado a 30 V luego de 24 h y 30 días de inmersión en SBF.

3.3. Comparación del comportamiento electroquímico de circonio y titanio con el tiempo de inmersión en SBF

En los dos sistemas, el comportamiento tanto en curvas de polarización como en EIS con el tiempo cambia de manera limitada. En ambos metales, se produce un aumento en la densidad de corriente de pasividad con el tiempo de inmersión. El orden de la resistencia a la corrosión, determinado a partir de los ensayos electroquímicos luego de 30 días de inmersión en SBF es: Zr anodizado a 30 V > Zr sin anodizar > Ti anodizado a 30 V > Ti sin anodizar.

4. Modificación superficial de titanio luego de 30 días de inmersión en SBF

4.1. Titanio sin anodizar

En la **Figura VIII.9.** se muestran las micrografías de SEM de titanio sin inmersión y luego de 30 días de inmersión en la solución SBF. No se observan cambios en la morfología superficial de las muestras durante la inmersión en SBF. Tampoco se detectan especies provenientes de la solución en los espectros EDS, tal como se muestra en la **Figura VIII.10.**

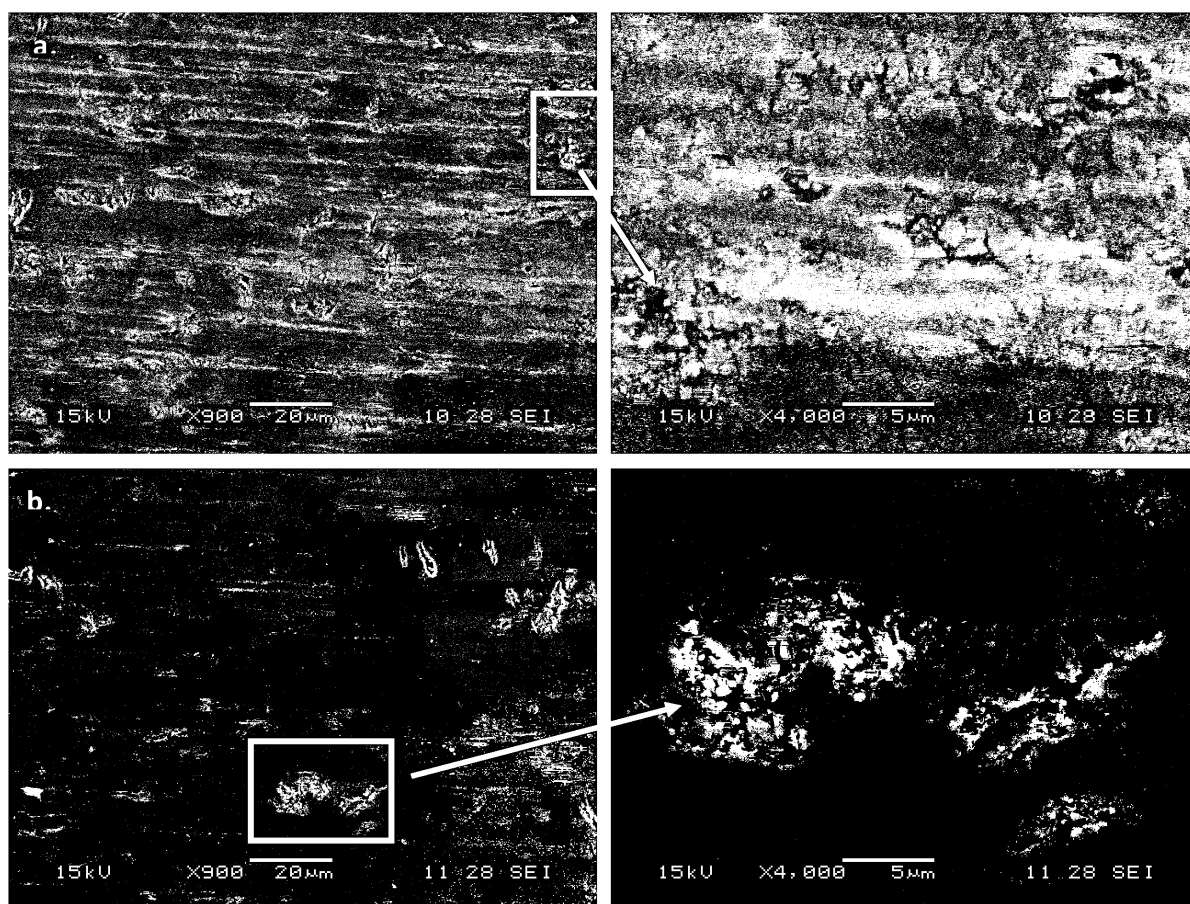


Figura VIII.9. Micrografías SEM de titanio sin anodizar a diferentes magnificaciones **a.** Sin inmersión en SBF. **b.** después de 30 días de inmersión en SBF.

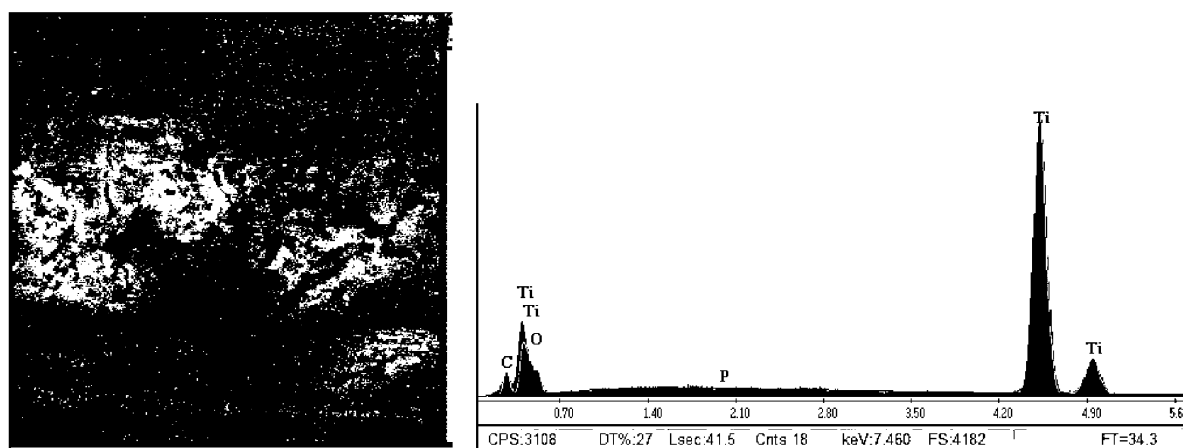


Figura VIII.10. Micrografía y espectro EDS de titanio sin anodizar después de 30 días de inmersión en SBF.

4.2. Titanio anodizado a 30 V

En la **Figura VIII.11.** se muestran micrografías SEM de muestras de titanio anodizadas a 30 V sin inmersión y luego de 30 días de inmersión en SBF. Se observa la presencia de precipitados sobre algunas regiones. Con EDS (**Figura VIII.12.**) se determinó la presencia de Na y Cl, lo cual da indicios de que el compuesto precipitado corresponde a NaCl. En el mismo espectro, la intensidad del pico de P no presentó diferencias significativas con el encontrado en las muestras previo a la inmersión, el cual fue atribuido previamente a la incorporación de P durante el anodizado (ver cap. IV).

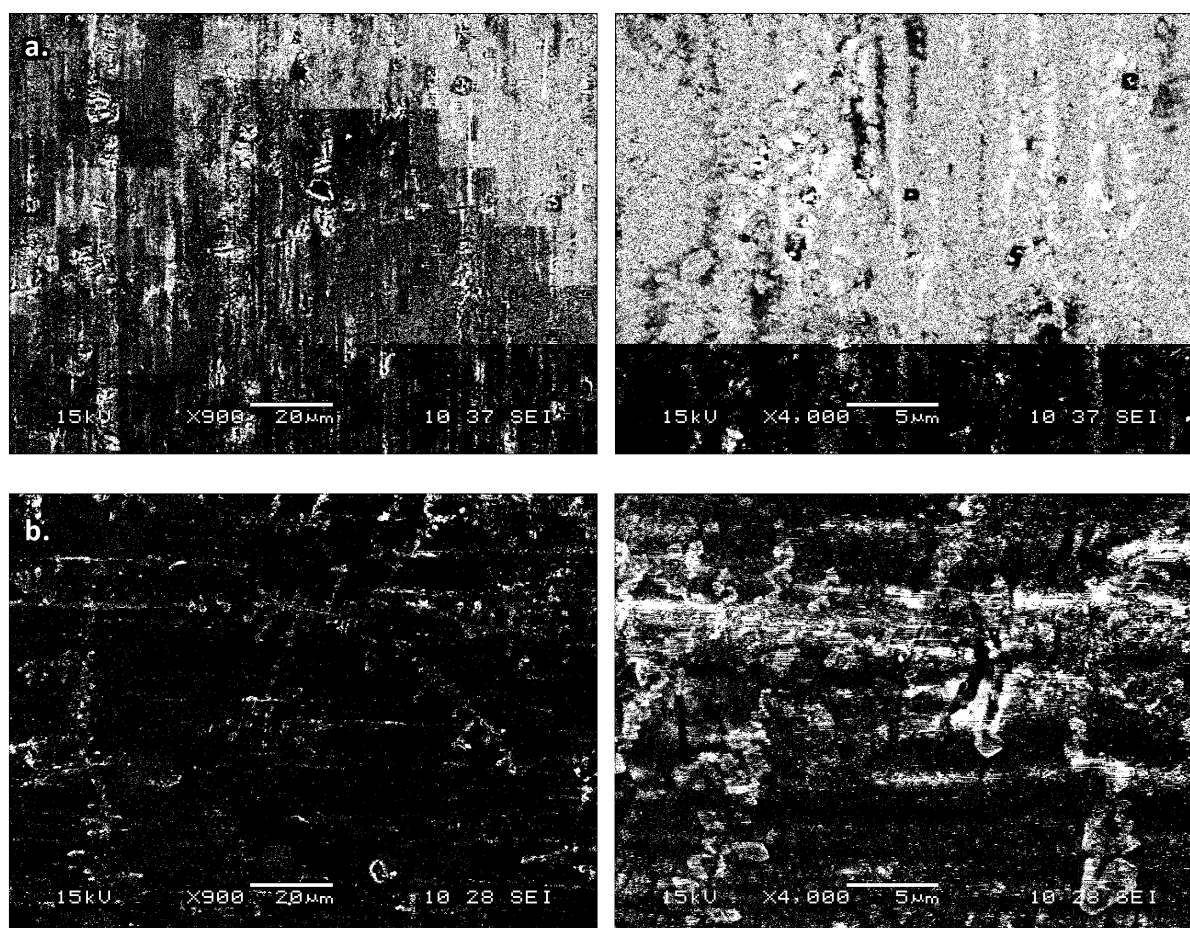


Figura VIII.11. Micrografías SEM de titanio anodizado a 30 V **a.** sin inmersión en SBF. **b.** después de 30 días de inmersión en SBF.

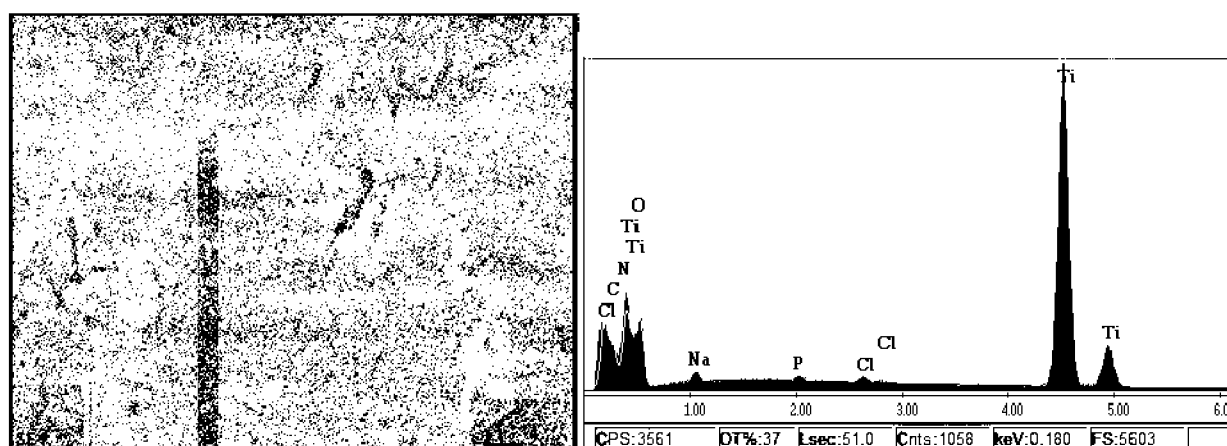


Figura VIII.12. Micrografía y espectro EDS de titanio anodizado a 30 V luego de 30 días de inmersión en SBF.

De acuerdo con estos resultados, y en términos de la capacidad para la formación de apatita, el tratamiento de anodizado a 30 V sobre titanio no da indicios de un cambio en la bioactividad respecto del material sin anodizar.

El crecimiento *in vitro* de compuestos ricos en Ca-P sobre superficies de titanio anodizados en H_3PO_4 a potenciales cercanos a los de ruptura (> 150 V) fue reportado por Lee y colaboradores [Lee y col. (2006)]. En las condiciones utilizadas para el crecimiento de dichas películas, se obtuvieron poros de tamaño algo mayor a un micrón. Con 30 días de inmersión en SBF se obtuvieron, de acuerdo con las micrografías SEM, escasos precipitados en zonas aisladas, de tamaño del orden de los 10 micrones. Los mismos fueron caracterizados por EDS, determinándose concentraciones de Ca y P mayores que en el resto de la superficie. La morfología de los precipitados no se corresponde con los agregados con forma esférica de acículas característicos de recubrimientos de hidroxiapatita obtenidos por inmersión en SBF. De forma similar, de Sena y colaboradores reportaron la formación de compuestos con Ca y P sobre titanio anodizado en H_3PO_4 , esta vez a potenciales comparables con los de este trabajo, con 1 día de inmersión en SBF. La composición de dichos precipitados, que aumentan su tamaño con el tiempo de inmersión (hasta 21 días), fue estudiada por el corrimiento químico de los picos correspondientes a las especies en los espectros de XPS. Sin embargo, la composición estequiométrica o estructura cristalina de estos precipitados no fue identificada [de Sena y col. (2003)].

La nucleación y crecimiento de apatita fue detalladamente caracterizada en muestras de titanio anodizado a potenciales entre 90 y 180 V en diferentes ácidos, a algunas

de las cuales se las sometió posteriormente a tratamiento térmico para inducir la cristalización, relacionándose la presencia de TiO_2 en su fase Rutilo con la nucleación y crecimiento de apatita [Yang y col. (2004), Cui y col. (2009)]. Sin embargo, es de notar que, además de la cristalinidad de las películas de óxido superficial, en este tipo de tratamientos se induce un marcado aumento de la rugosidad y porosidad superficial, lo cual puede influir en la capacidad de formación de apatita *in vitro*.

El tratamiento más utilizado para inducir bioactividad en titanio y sus aleaciones es el tratamiento alcalino (ver capítulo II. Sección 4). El mismo fue desarrollado por Kokubo y colaboradores [Kokubo y col. (1996)] y posteriormente modificado por otros autores [Wang y col. (2003), Wang y col (2008), Faure y col. (2009), Uchida y col. (2002)]. Sobre las superficies modificadas se produce la nucleación y crecimiento de Hidroxiapatita durante la inmersión en SBF en tiempos entre algunas horas y 30 días [Ciobanu y col. (2009), Faure y col. (2009)].

El mecanismo de nucleación y crecimiento de HA sobre la superficie de titanio no se conoce completamente. Sin embargo, diversos estudios experimentales y teóricos dan cuenta de que la solución SBF está sobresaturada en diferentes compuestos de Ca-P, y que el aumento de pH favorece la nucleación de HA [Lu y Leng (2005)]. Por lo tanto la nucleación y crecimiento se ven favorecidos sobre superficies que posean una concentración de OH^- importante, dado que la basicidad del medio favorece la precipitación. De esta manera, los tratamientos alcalinos, al formar capas de titanatos, favorecen la deposición *in vitro*. Por otro lado, existen indicios de que la topografía superficial posee una influencia importante en la nucleación y crecimiento de este tipo de compuestos [Barrere y col. (2004), Wang y col. (2008), Chen y col. (2009)].

Como contrapartida, existen resultados que muestran una disminución importante en la resistencia a la corrosión del titanio durante la inmersión en SBF luego de este tratamiento, determinado a partir de curvas de polarización anódicas, donde se observa una marcada disminución en el intervalo de pasividad de titanio en SBF luego de 24 horas de tratamiento alcalino, junto con la disminución de algo más de un orden de magnitud en el modulo de impedancia luego de 11 días de inmersión en SBF de las muestras tratadas, determinado por EIS [Raman y col. (2007)]. Además, en titanio poroso se ha reportado una disminución importante de la resistencia mecánica como resultado de este tratamiento superficial, debido al ataque localizado que sufre el material en el medio alcalino [Lin y col. (2009)].

Una alternativa al tratamiento alcalino es el tratamiento en peróxido (**ver capítulo I. Sección 4**). La capacidad para la formación de apatita, verificada en algunos casos con 24 horas de inmersión en SBF, parece estar dada en este caso por la abundancia de grupos Ti-OH, que favorecen la precipitación *in vitro* [Wu y col. (2006)].

5. Correlación entre resultados *in vitro* sobre circonio y titanio y la modificación superficial en ambos sistemas obtenida por el anodizado.

De acuerdo a los ensayos de inmersión realizados recomendador por la norma **ISO23317:2007(E)**, la capacidad para la formación de apatita fue verificada sólo en las muestras de circonio anodizado a 30 V.

De acuerdo a la bibliografía, tanto la morfología superficial como la química de los materiales utilizados como implantes son claves en la oseointegración. En tal sentido, el circonio anodizado a 30 V resultó ser la condición superficial con mayor rugosidad en la nanoescala. Al parecer, este aumento de la rugosidad resultó favorecedor para la nucleación y crecimiento de compuestos ricos en Ca-P verificada por el análisis superficial. En comparación, las muestras de titanio anodizadas a 30 V poseen una rugosidad menor, cercana a la de los metales sin anodizar y, al parecer, a pesar de incorporar al igual que el circonio P en forma de fosfato a la estructura del óxido, la diferencia en la topografía determinó el crecimiento de compuestos de Ca-P en circonio anodizado y no en titanio.

De todas maneras, es prudente adoptar un sentido crítico respecto de la relación entre la bioactividad *in vitro* y la capacidad de oseointegración *in vivo*, dado que de acuerdo a diversos trabajos recientes, la sobresimplificación de las condiciones de ensayo de capacidad de formación de apatita puede llevar a falsos resultados tanto positivos como negativos.

6. Conclusiones

- El titanio presenta en SBF un comportamiento pasivo, con densidades de corriente de pasividad que disminuyen al aumentar el espesor de las películas anódicas.
- La estructura de las películas anódicas en SBF es consistente con un modelo circuital de dos capas.
- Luego de 30 días de inmersión en SBF se verifica una pequeña disminución de la resistencia a la corrosión de titanio sin anodizar y anodizado.

Capítulo VIII: Comportamiento *in vitro* del titanio

- En titanio no se detectaron compuestos ricos en Ca-P sobre la superficie de las muestras, ni en el material sin anodizar ni en el anodizado. De tal manera, de acuerdo al ensayo de inmersión, no se verifica un aumento de la bioactividad con el anodizado.

Capítulo IX

Comportamiento *in vivo* del circonio y el titanio

En este capítulo se presentan resultados cualitativos de los ensayos de oseointegración. Se trata de una etapa preliminar del estudio histológico de las muestras de circonio y titanio anodizadas a 30V y sin anodizar.

Capítulo IX

Comportamiento *in vivo* del Zr y el Ti

En este capítulo se presentan resultados cualitativos de los ensayos de oseointegración. Se trata de una etapa preliminar del estudio histológico de las muestras de circonio y titanio anodizadas a 30 V y sin anodizar.

1. Introducción

Los estudios *in vivo* son una etapa fundamental para el estudio de nuevos materiales o tratamientos superficiales para implantes permanentes. La complejidad de los sistemas biológicos requiere del uso de modelos vivos como huéspedes de los materiales propuestos como implantes. Fundamentos bioéticos indican que la cantidad de especímenes vivos a utilizarse en las pruebas debe ser llevado al mínimo.

Es por eso que las condiciones en las que se llevó a cabo el estudio histológico corresponden a los materiales sin anodizar y anodizados en la condición de crecimiento de la película superficial de mayor espesor, con el fin de determinar diferencias entre las condiciones extremas del estudio de modificación superficial llevado a cabo en este trabajo.

Se presentan los resultados de modo cualitativo, como etapa previa a un estudio histológico completo, que debe incluir la determinación cuantitativa de parámetros tales como el porcentaje de área en contacto entre el implante y el hueso, determinación de características cristalográficas del tejido óseo formado y determinación de propiedades mecánicas del tejido óseo adyacente al implante.

2. Estudio histológico

Los estudios histológicos fueron realizados utilizando coloración y teñido por la técnica azul de toluidina, con el objeto de diferenciar las zonas de crecimiento de remodelación ósea del hueso preexistente, y comparar la maduración del hueso en crecimiento. En la **Figura IX.1.** se muestra un corte histológico, donde están detalladas cada una de las zonas de interés. La zona negra corresponde al implante metálico y el tejido neoformado se presenta en colores rosado y violáceo. Pueden distinguirse las zonas de remodelación ósea entre el implante y la corteza ósea

preexistente, como también la zona de tejido nuevo limitando el implante y la médula. El tejido óseo parece crecer en sentido perpendicular al eje más largo del implante con forma de clavo inserto en el canal medular y este nuevo tejido también es perpendicular al sentido de crecimiento del hueso cortical existente.

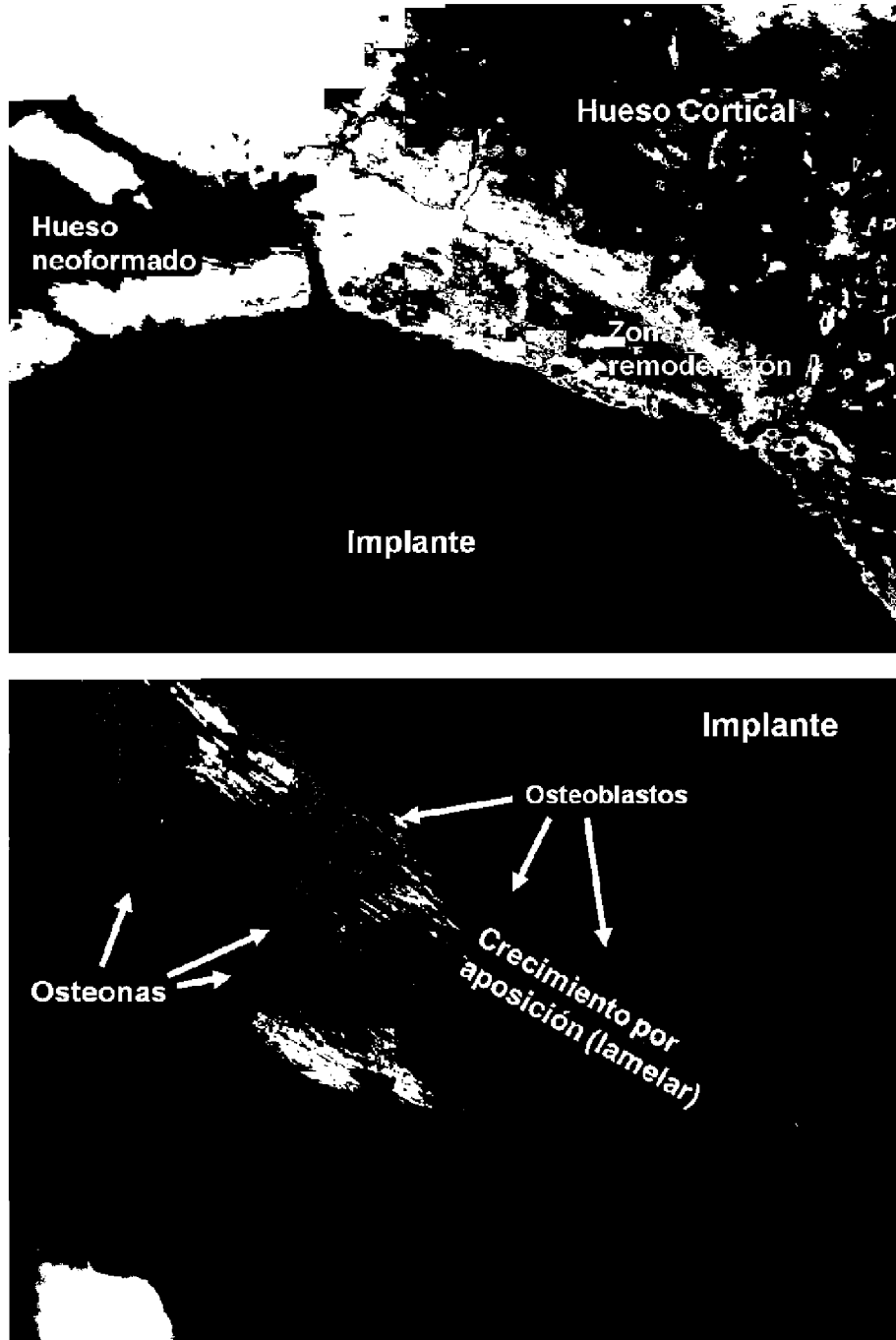


Figura IX.1. Cortes histológicos de circonio anodizado a 30 V donde se detallan las diferentes zonas de interés a ser analizadas para evaluar la oseointegración.

En las **Figuras IX.2.a a IX.2.p.** pueden observarse las muestras de titanio y circonio sin anodizar y con anodizado de 30 V, luego de 60 días de implantación en tibia y fémur de rata Wistar.

Las histologías de las muestras de titanio y circonio sin anodizar (**Figuras IX.a. a IX.h.**) presentan tejido óseo nuevo en los alrededores del implante. Este tejido parece no tener diferenciación en cuanto a su formación y su generación en las zonas en contacto con el endostio (membrana que recubre la cavidad interna del hueso cortical existente) y en las zonas en contacto con la médula ósea. Se observa un crecimiento lamelar de tejido colágeno con presencia osteoblástica en la periferia en la interfase implante-tejido. En el caso del titanio la capa ósea parece sólo estar desarrollándose en la superficie externa del tejido neoformado, es decir en la superficie que está en contacto con la médula o la cortical, donde se observa una leve presencia osteoblástica (**Figura IX.c.**). Además, en los materiales sin modificación superficial, el crecimiento óseo no se presenta en toda la periferia del implante en la misma magnitud, habiendo zonas con crecimiento casi nulo y baja proliferación osteoblástica (**Figura IX.d.**). En el caso del circonio sin anodizar ocurre algo similar, presentándose un tejido neoformado de crecimiento limitado, observándose sin embargo, zonas de remodelación importantes para la correcta fijación y mineralización del tejido conectivo (**Figura IX.f.**) en toda la periferia del implante.



Figura IX.a. Corte histológico del titanio sin anodizar. Magnificación: 210 X.



Figura IX.b. Corte histológico del titanio sin anodizar. Magnificación: 210 X.



Figura IX.c. Corte histológico del titanio sin anodizar. Magnificación: 420 X.



Figura IX.d. Corte histológico del titanio sin anodizar. Magnificación: 420 X.



Figura IX.e. Corte histológico del circonio sin anodizar. Magnificación: 210 X.



Figura IX.f. Corte histológico del circonio sin anodizar. Magnificación: 210 X.

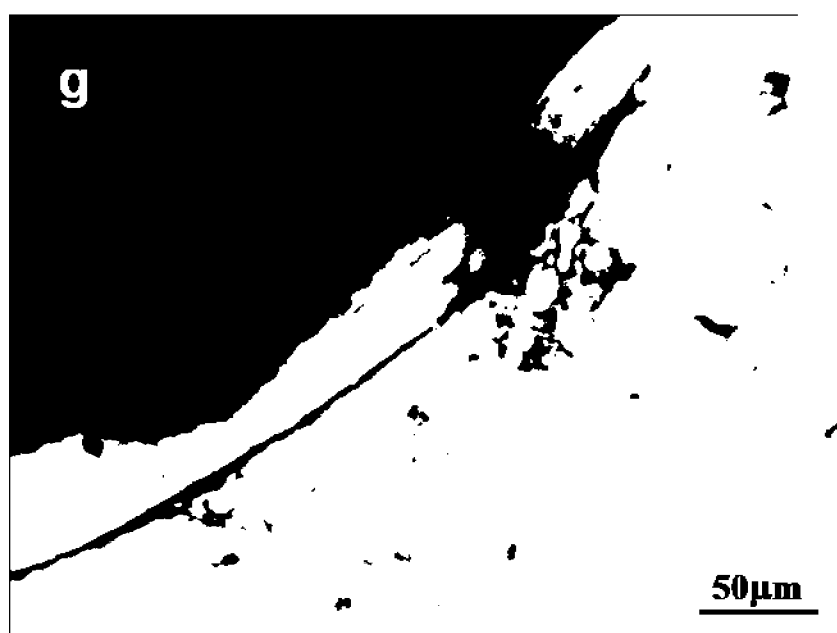


Figura IX.g. Corte histológico del circonio sin anodizar. Magnificación: 420 X.



Figura IX.h. Corte histológico del circonio sin anodizar. Magnificación: 420 X.

En las histologías de las muestras anodizadas también puede verse el tejido cortical preexistente y una conexión de tejido óseo neoformado tipo puente entre la periferia del implante y el endostio, así como también generación ósea en la zona del implante en contacto con la cavidad medular. La zona de la cortical puede distinguirse del hueso nuevo por su estructura y morfología laminar y por la estructura rica en canalículos y laminillas que forman las osteonas. Luego de 60 días de implantación el tejido neoformado alrededor del implante de titanio anodizado está completamente maduro, presentando algunos osteocitos y lagunas osteoides dentro de la estructura de canales del hueso (**Figuras IX.i. y IX.j.**). Sin embargo también posee estructura laminar con células osteoblásticas en las superficies internas y externas del tejido neoformado demostrando un continuo crecimiento (puntos violetas, osteoblastos marcados con flechas, **Figura IX.l.**). Los implantes de circonio anodizado también presentan un crecimiento lamelar perpendicular al sentido del implante, con la presencia de osteonas (**Figura IX.o.**). Se estima que por su morfología lisa y poco canalizado, el tejido se presenta medianamente calcificado, con una alta proporción de tejido colágeno en su estructura (**Figura IX.p.**). Éste, al igual que el implante de titanio anodizado, presenta crecimiento osteoblástico en

ambas superficies (zona superficial de color violeta correspondiente a células osteoblásticas), demostrando un continuo crecimiento y remodelación del tejido.

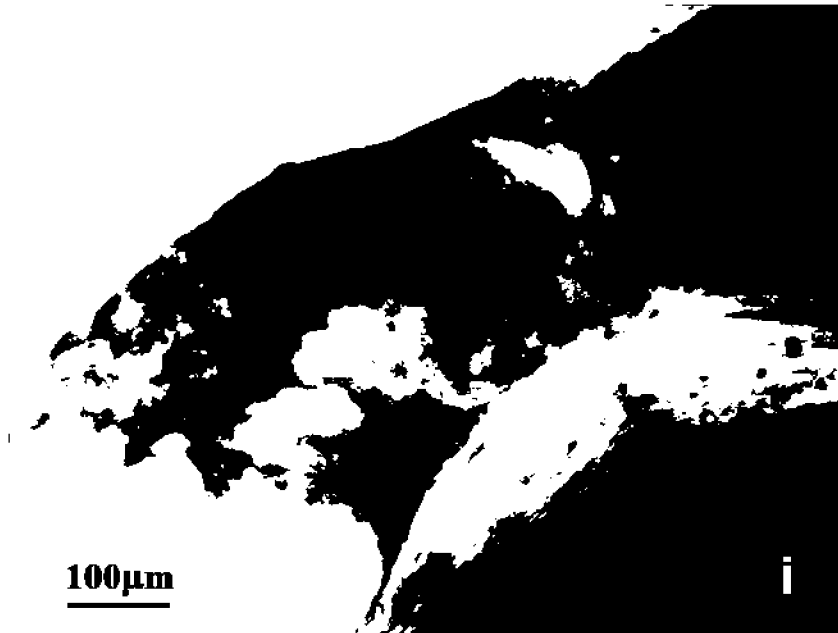


Figura IX.i. Corte histológico del titanio anodizado a 30 V. Magnificación: 210 X.



Figura IX.j. Corte histológico del titanio anodizado a 30 V. Magnificación: 210 X.



Figura IX.k. Corte histológico del titanio anodizado a 30 V. Magnificación: 420 X.



Figura IX.l. Corte histológico del titanio anodizado a 30 V. Magnificación: 420 X.

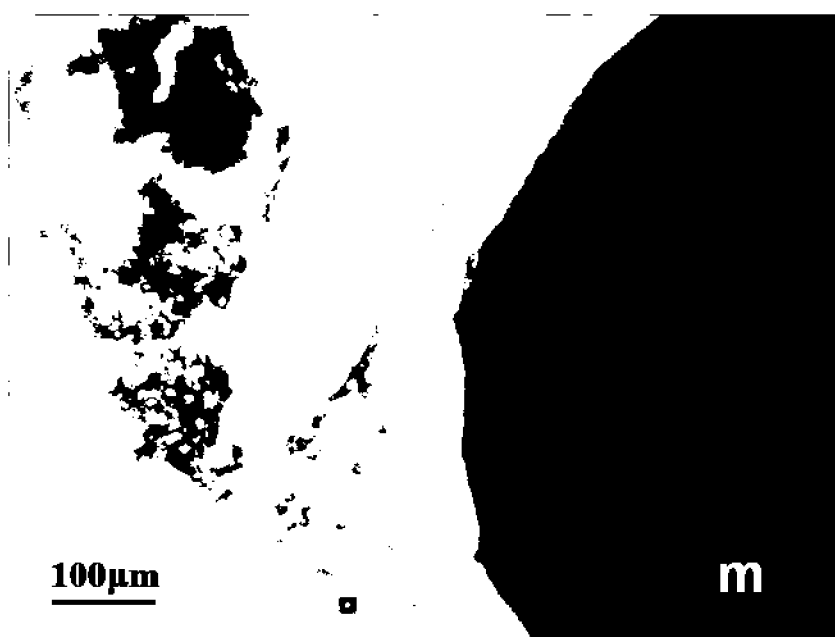


Figura IX.m. Corte histológico del circonio anodizado a 30 V. Magnificación: 210 X.

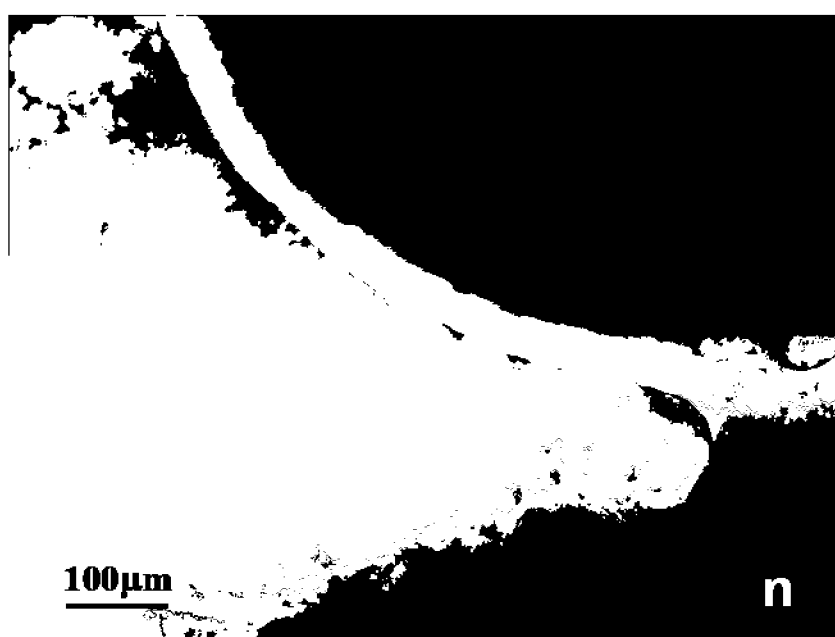


Figura IX.n. Corte histológico del circonio anodizado a 30 V. Magnificación: 210 X.

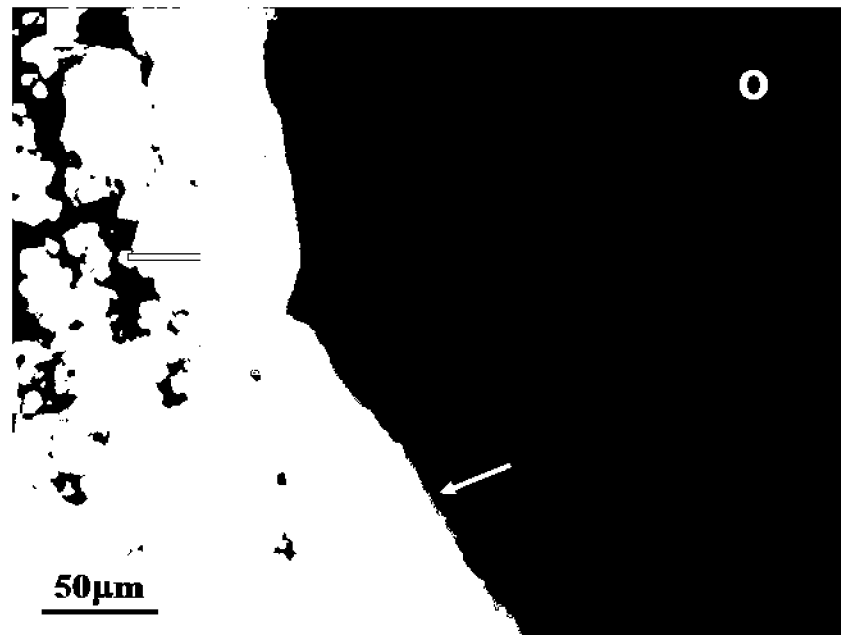


Figura IX.o. Corte histológico del circonio anodizado a 30 V. Magnificación: 420 X.



Figura IX.p. Corte histológico del circonio anodizado a 30 V. Magnificación: 420 X.

Se requiere de una etapa de análisis cuantitativo del porcentaje de contacto hueso/implante para determinar un ranking de oseointegración. Sin embargo, los

resultados cualitativos están en acuerdo con los de Park y colaboradores, que determinaron un mayor grado de contacto hueso/implante para muestras sometidas a un tratamiento hidrotermal en H_3PO_4 , con el objetivo de formar una película de óxido superficial con incorporación de fosfatos [Park y col. (2009), (2010)].

3. Conclusiones

- Luego de 60 días de implantación en ratas Wistar, se observa crecimiento óseo en contacto con las muestras metálicas de circonio y titanio sin anodizar y anodizadas.
- Si bien se requiere un estudio cuantitativo para determinar un ranking del comportamiento *in vivo* entre las cuatro condiciones evaluadas, se observa que en las muestras sin anodizar el crecimiento óseo se produce de modo discontinuo, mientras que en las muestras anodizadas no se observan sitios alrededor de las muestras sin presencia de tejido en formación. Esto puede considerarse un primer indicio de una mayor oseointegración en las muestras anodizadas respecto de los materiales sin anodizar.

Conclusiones

- ✓ Se estableció una relación unívoca entre el color de las películas anódicas y su espesor, herramienta útil para controlar el proceso a escala industrial.
- ✓ El anodizado de Zr en H_3PO_4 1 mol/L cambia la topografía y la química superficial del material. Los óxidos anódicos crecen formando islas, siendo éstas de mayor tamaño al aumentar el potencial de anodizado. A su vez, la rugosidad aumenta al aumentar el potencial de formación del óxido. En todas las condiciones estudiadas se observa la incorporación de P a la capa de óxido. Los resultados de XPS y espectroscopía Raman sugieren que el P se encuentra como fosfato.
- ✓ El anodizado de titanio tiene un efecto en la topografía por el crecimiento no homogéneo de la película anódica, y en la química superficial por la incorporación de P. Sin embargo, los parámetros de rugosidad no varían de modo considerable.
- ✓ Para ambos materiales la resistencia a la corrosión de las muestras anodizadas en medio ácido es mayor al aumentar el potencial de anodizado, debido a un aumento en el espesor de las películas anódicas.
- ✓ A partir de los resultados de EIS se estimaron valores para el espesor de las películas anódicas sobre ambos metales, obteniéndose resultados en acuerdo con los determinados en la literatura mediante técnicas independientes.
- ✓ Los ensayos electroquímicos en SBF indican que la resistencia a la corrosión de Zr y Ti aumenta al aumentar el espesor de las películas anódicas. Luego de 30 días de inmersión se produce un leve deterioro de las propiedades como barrera de los óxidos superficiales. Tanto a tiempos cortos como luego de inmersión prolongada, el comportamiento del circonio es superior al del titanio. La misma tendencia se observa en los materiales anodizados a 30 V.
- ✓ Luego de 30 días de inmersión en SBF se evidencia la presencia de compuestos de Ca-P sobre las muestras de Zr anodizadas a 30 V. El resultado corresponde a un aumento de la bioactividad según normas internacionales de evaluación de materiales para implantes. Este tipo de compuestos no se detectan en titanio.
- ✓ En los ensayos *in vivo* se determinó la formación de tejido óseo en Zr y Ti, anodizados a 30 V y sin anodizar. Sobre los materiales sin anodizar, el crecimiento es discontinuo en el área en contacto entre el tejido y en implante. En los materiales anodizados, en cambio, no se observan regiones adyacentes al implante sin formación de tejido.
- ✓ De acuerdo a los resultados de este trabajo, el anodizado sobre circonio se presenta como un tratamiento de modificación superficial adecuado para el potencial uso del material en implantes permanentes. Se recomienda continuar con los estudios *in vitro* e *in vivo* para evaluar el comportamiento del material modificado superficialmente.

Trabajo Futuro

Los resultados obtenidos durante este trabajo son prometedores respecto de la resistencia a la corrosión y la capacidad de oseointegración del circonio anodizado a 30 V. El aumento en la rugosidad en la nanoescala, así como la incorporación de P a las películas de óxido superficial han sido verificados. Se trata en ambos casos de características deseables para el uso en implantes permanentes, ya que se cree que promueven el crecimiento óseo sobre la superficie de los mismos [1,2].

Una primera tarea planteada como trabajo futuro es la evaluación cuantitativa del desempeño *in vivo* de los materiales y condiciones superficiales estudiados. Para ello se debe completar el estudio histológico, mediante el análisis de los resultados con diferentes técnicas que permitan cuantificar el grado de oseointegración y la madurez de los tejidos óseos formados en contacto con los implantes. Se requiere para este estudio el uso de técnicas de análisis superficial ya utilizadas en la tesis, como la espectroscopía Raman o XPS, así como de nuevas herramientas de análisis, como la nanoindentación o análisis digital de imágenes, entre otras.

Una línea de investigación que se plantea explorar, como complemento del trabajo hasta aquí realizado, es el desarrollo y caracterización de óxidos de circonio con estructura de poros ordenada y nanotubos, crecidos sobre circonio y aleaciones de circonio, como potenciales biomateriales para ser utilizados como prótesis permanentes no cementadas.

Habiendo probado la mejora en la resistencia a la corrosión en SBF con el crecimiento de películas delgadas de óxidos anódicos sobre circonio, se plantea la posibilidad de formar en una o varias etapas un recubrimiento sobre este metal con las propiedades de barrera estudiadas en el trabajo de tesis, y que posea además una estructura de poros controlada a través del proceso de anodizado, para promover el crecimiento óseo.

El anodizado en $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ con NH_4F ha sido utilizado por diversos autores en los últimos años para hacer crecer películas de óxidos auto ordenados de 100-1200 nm de espesor y con una estructura superficial con poros de 20-90 nm sobre titanio y algunas de sus aleaciones. Incluso existen algunos antecedentes de crecimiento anódico de óxidos sobre circonio y aleaciones de Ti con Zr como elemento aleante. Sin embargo, las películas obtenidas parecen tener una débil cohesión con el sustrato metálico [3-6] y no existen aún pruebas electroquímicas del

comportamiento de las películas en medios simulados de fluido biológico, para determinar el efecto barrera a la corrosión.

Se propone entonces, el estudio de la bioactividad del circonio modificado por anodizado en medios electrolíticos que promuevan la formación de películas de óxido con porosidad controlada y nanotubos. La morfología multiescala controlada de los nanotubos provee caminos de interacción con las especies bio-relevantes como células y proteínas. Las diferencias pueden ser importantes para la adhesión celular osteoblástica y la diferenciación celular, considerando que las células reaccionan de manera diferente a estructuras con diferentes configuraciones en la escala nanométrica y micrométrica [7]. Se espera comparar los resultados con los obtenidos para películas crecidas en ácido fosfórico, donde el crecimiento de la película anódica da lugar a una superficie con rugosidad en la nanoescala compatible con la oseointegración, y morfología en la microescala de islas de óxido superficial con porosidad al azar [8].

Referencias

1. Mendonça, G., Mendonça, D.B.S., Aragão, F.J.L., Cooper, L.F. *Biomaterials* 29 (2008) 3822-3835.
2. Krasicka-Cydzik E., *Corrosion Science* 46 (2004) 2487-2502.
3. Feng X.J., Macak J.M., Albu, S.P. Schmuki P., *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 318-323.
4. Zhao, X. Wang, R. Xu, F. Meng, L.Guo, Y. Li, *Materials Letters* 62(2008) 4428-4430
5. W.G Kim, H-C Choe, Y-Mu Ko. W Brantley. *Thin Solids Films* 517 (2009) 5033-5037
6. J. Zhao, R. Xu, X. Wang, Y. Li, *Corrosion Science* 50 (2008) 1593–1597.
7. T. Hefti, M. Frischhertz, N. Spencer, H. Hall., F. Schlotting, *Biomaterials* 31 (2010) 7321-7331.
8. Gomez Sanchez, A., Schreiner, W., Duffó, G., Ceré, S. *Applied Surface Science* *en prensa*.

Publicaciones internacionales con referato

Surface characterization of anodized zirconium for biomedical applications

A. Gomez Sanchez, W. Schreiner, G. Duffó, S. Ceré. *Applied Surface Science En prensa.*

Electrochemical behaviour of anodic zirconium oxide films in phosphoric acid

A. Gomez Sanchez, W. Schreiner, M. Rodriguez, G. Duffó, S. Ceré. *Enviado para su aceptación a Electrochimica Acta.*

Artículos publicados en actas de congresos

Caracterización superficial y electroquímica de películas de ZrO_2 anódico crecidas sobre Zr

A. Gomez Sanchez, W. Schreiner, G. Duffó, S. Ceré. VI Congreso Latinoamericano de Órganos Artificiales y Biomateriales, COLAB 2010. Rio Grande del Sur, Brasil. 2010.

Efecto de las características superficiales sobre la bioactividad de circonio *in vitro*

A. Gomez Sanchez, S.M. Ceré, G.S. Duffó. VII Congreso Latinoamericano de Corrosión LATINCORR 2010. Quito, Ecuador. 2010.

Aumento de la biocompatibilidad mediante la modificación superficial de circonio por anodizado en medio ácido. Caracterización y estudio *in vitro*

A. Gomez Sanchez, G. Duffó, S. Ceré, M. Bacca, K. Haddad, M. Caracciolo, F. Diaz, J.C. Orellano. 47 Congreso Argentino de Ortopedia y Traumatología (AAOT). Buenos Aires, Argentina. 2010.

Estudio de films de ZrO_2 obtenidos por anodizado en solución 1M de H_3PO_4 para su empleo en implantes permanentes

A. Gomez Sanchez, G. Duffo, S. Ceré. XXXVI REUNION ANUAL de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear AATN. Buenos Aires, Argentina. 2009.

Comportamiento *in vitro* de Ti y Zr en solución SBF

A. Gómez Sánchez, J. Ballarre, G. Duffó, S. Ceré. 9º Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2009. Buenos Aires, Argentina. 2009.

Estudio de films anódicos de TiO_2 mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

A. Gomez Sanchez, G. S. Duffó. SAM CONAMET 2007, San Nicolás de los Arroyos, Argentina. 2007.

Determinación del espesor de films anódicos de ZrO_2 mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

A. Gomez Sanchez, G. S. Duffó. SAM CONAMET 2007. San Nicolás de los Arroyos, Argentina. 2007.

Presentaciones en congresos y otras reuniones científicas

Surface modification of zirconium and titanium by acidic anodization to promote osseointegration. *In vitro* and *in vivo* study

A. Gomez Sanchez, G. Duffó, S. Ceré, J.C. Orellano. Pan American Advanced Studies Institute (PASI): Nano-Bio. The Intersection of Bio, Condensed Matter and Solid State Physics". Humacao, Puerto Rico. 2010.

Electrochemical behaviour of zirconium and titanium with different surface modification processes in simulated body fluid

S. Ceré, A. Gomez Sanchez, G. Duffó. 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Niza, Francia. 2010.

Estudio de films anódicos de ZrO_2 mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

Gomez Sanchez, M. Rodríguez, S. Ceré, G. Duffó. XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Salta, Argentina. 2009.

Biocompatibility of zirconium as an alternative biomaterial for permanent implants

A. Gomez Sanchez, G. Duffó, S. Ceré. 1er Taller de órganos artificiales, biomateriales e ingeniería de tejidos (BLOOMAT). Rosario, Argentina. 2009.

Desarrollo de materiales metálicos para implantes permanentes: circonio y titanio anodizados en solución 1M de H_3PO_4

A. Gomez Sanchez, G. Duffó, S. Ceré, M. Baca, K. Haddad, M. Caracciolo, F. Diaz, J. C. Orellano. II Jornadas de Investigación Hospital General Interzonal de Agudos Oscar Alende. Departamento de Docencia e Investigación. Mar del Plata, Argentina. 2009.

Referencias

- Adamson R., Garzarolli F., Cox B., Strasser A., Rudling P., Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys, *Advanced Nuclear Technology International*, Skultuna, Sweden (2007).
- Adolfsson E., Hermansson L., Zirconia fluorapatite materials produced by HIP, *Biomaterials* 20 (1999) 1263-1267.
- Afshar A., Vaezi M.R., Evaluation of the electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate – base solutions, *Surface & Coatings Technology* 186 (2004), 398-404.
- Agulló-Rueda F., Espectroscopía Raman. En *Ciencia e ingeniería de materiales metálicos*, A.J. Vazquez Vaamonde, J.J. de Damborenea Gonzalez ed. (2000) 561-572.
- Aladjem A., Anodic oxidation of titanium and its alloys, *Journal of Materials Science* 8 (1973) 688-704.
- Abachian Alvarez E., Recubrimientos híbridos protectores depositados sobre aceros de baja aleación mediante la técnica de inmersión-extracción (dip-coating) para su utilización en ambientes agresivos obtenidos a través del proceso Sol-Gel, Proyecto Final, Universidad Nacional de Mar del Plata (2010).
- Alves V.A., Reis R.Q., Santos I.C.B., Souza D.G., Gonçalves T. de F., Pereira-da-Silva M.A., Rossi A., da Silva L.A., *In situ* impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C, *Corrosion Science* 51 (2009) 2473-2482.
- Anselme K., Osteoblast adhesion on biomaterials, *Biomaterials* 21 (2000) 667-681.
- Antonakos A., Liarokapis E., Leventouri T., Micro – Raman and FTIR studies of shynthetic and natural apatites, *Biomaterials* 28 (2007) 3043-3054.
- Aparicio C., Gil F.J., Fonseca C., Barbosa M., Planell J.A., Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications, *Biomaterials* 24 (2003) 263-273.
- Armstrong N.R., Quinn R.A., Auger and X-ray photoelectron spectroscopic and electrochemical characterization of titanium thin film electrodes, *Surface Science* 67 (1977) 451-468.
- Aziz-Kerrzo M., Conroy K.G., Fenelon A. M., Farrell S.T., Breslin C.B., Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium – based implant materials, *Biomaterials* 22 (2001) 1531-1539.
- Azumi K., Ohtsuka T., Sato N., Mott-Schottky plot of the passive film formed on iron in neutral borate and phosphate solutions, *Journal of the Electrochemical Society* 134-136 (1987) 1352-1357.
- Badawy W.A., Elegamy S.S., Ismail Kh.M., Comparative study of tantalum and titanium passive films by electrochemical impedance spectroscopy, *British Corrosion Journal* 28 (1993) 133-136.
- Badekas H., Panagopoulos Ch., Titanium anodization under constant voltage conditions, *Surface and Coatings Technology* 31 (1987) 381-388.
- Baker K.C., Anderson M.A., Oehlke S.A., Astashkina A.I., Haikio D.C., Drelich J., Donahue S.W., Growth, characterization and biocompatibility of bone-like calcium phosphate layers biomimetically deposited on metallic substrata, *Materials Science and Engineering C* 26 (2006) 1351-1360.
- Balamurugan A., Balossier G., Michel J., Ferreira J.M.F., Electrochemical and structural evaluation of functionally graded bioglass-apatite composites electrophoretically deposited onto Ti6Al4V, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1192-1198.
- Ballarre J., Diseño y evaluación de recubrimientos híbridos organicos – inorgánicos sobre aleaciones de uso quirúrgico. *Tesis Doctoral*, Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina (2009).

Referencias

- Ballarre J., Pellice S.A., Schreiner W.H., Cere S.M., Coatings containing silica nanoparticles and glass ceramic particles applied onto surgical grade stainless steel, *Key Engineering Materials* 396-398 (2009) 311-314
- Ballarre J., Orellano J.C., Bordenave C., Galliano P., Ceré S, In vivo and in vitro evaluation of vitreous coatings on cobalt base alloys for prosthetic devices, *Journal of Non-Crystalline Solids* 304 (2002) 279-286
- Ballarre J., Manjubala I., Schreiner W.H., Orellano J.C., Fratzl P., Ceré S., Improving the osteointegration and bone-implant interface by incorporation of bioactive particles in sol-gel coatings of stainless steel implants, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1601-1609.
- Barranco V., Onofre E., Escudero M.L., García – Alonso M.C., Characterization of roughness and pitting corrosion of surfaces modified by blasting and thermal oxidation, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 3783-3793.
- Barberis P., Merle-Méjean T., Quintard P., On Raman spectroscopy of zirconium oxide films, *Journal of Nuclear Materials* 246 (1997) 232-243.
- Bardwell J.A., Mc. Kubre M.C.H., Ac Impedance spectroscopy of the anodic film on zirconium in neutral solution, *Electrochimica Acta* 36 (1991) 647-653.
- Barrere F., Snel M.M.E., van Blitterswijk C.A., de Groot K., Layrolle P., Nano-scale study of the nucleation and growth of calcium phosphate coating on titanium implants, *Biomaterials* 25 (2004) 2901-2910.
- Benaboud R., Bouvier P., Petit J.-P., Wouters Y., Galerie A., Comparative study and imaging by PhotoElectroChemical techniques of oxide films thermally grown on zirconium and Zircaloy-4, *Journal of Nuclear Materials* 360 (2007) 151-158.
- Berbecaru C., Alexandru H.V., Stan G.E., Marcov D.A., Pasuk I., Ianculescu A., First stages of bioactivity of glass-ceramics thin films prepared by magnetron sputtering technique, *Materials Science & Engineering B* 169 (2010) 101-105.
- Berger H., Tang H., Lévy F., Growth and Raman spectroscopic characterization of TiO₂ anatase single crystals, *Journal of Crystal Growth* 130 (1993) 108-112.
- Bertrand B., All about nuclear energy: from atom to zirconium, Areva, Paris (2003).
- Betin E.P., A review of X-ray methods for investigating thin films and platings, en *Progress in analytical chemistry volume 2: physical measurement and analysis of thin films*, E. M. Murt, W.G. Guldner editors, Plenum press, New York (1969) 35-82.
- Blackwood D.J., Influence of the space – charge region on the electrochemical impedance measurements on passive oxide films on titanium, *Electrochimica Acta* 46 (2000) 563-569.
- Blackwood D.J., Chooi S.K.M., Stability of protective oxide films formed on a porous titanium, *Corrosion Science* 44 (2002) 395-405.
- Blackwood D.J., Greef R., Peter L.M., An ellipsometric study of the growth and open – circuit dissolution of the anodic oxide films on titanium, *Electrochimica Acta* 34 (1989) 875-880.
- Blackwood D.J., Peter L.M., The influence of the growth rate on the properties of anodic oxide films on titanium, *Electrochimica Acta* 34 (1989) 1505-1511.
- Blackwood D.J., Peter L.M., Williams D.E., Stability and open circuit breakdown of the passive oxide film on titanium, *Electrochimica Acta* 33 (1988) 1143-1149.
- Blumenthal W. R., Zirconium – Behaviour in biological systems, *Journal of scientific & industrial research* 35 (1976) 485-490.
- Bohner M., Lemaitre J., Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution?, *Biomaterials* 30 (2009) 2175-2179.

Referencias

- Bojinov M., The ability of a surface charge approach to describe barrier film growth on tungsten in acidic solutions, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 3489-3498.
- Bone and Joint Decade's Musculoskeletal Portal (2007), <http://www.boneandjointdecade.org>.
- Boskey A.L., Amorphous calcium phosphate: the contention of bone, *Journal of Dental Research* 76 (1997) 1433-1439.
- Bott A.W., Electrochemistry of semiconductors, *Current Separations* 17 (1998) 87-91.
- Bourdet P., Vacandio F., Argème L., Rossi S., Massiani Y., Anodization of sputtered titanium films: an electrochemical quartz crystal microbalance study, *Thin Solid Films* 483 (2005) 205-210.
- Branzoi I.V., Iordoc M., Codescu M., Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of new zirconium-based alloys for biomedical applications, *Surface and Interface Analysis* 40 (2008) 167-173.
- Brich J.R., Burleigh T.D., Oxides formed on titanium by polishing, etching, anodizing or thermal oxidizing, *Corrosion* 56 (2000) 1233-1241.
- Browne M., Gregson P.J., Effect of mechanical surface treatment on metal ion release, *Biomaterials* 21 (2000) 385-392.
- Brug G.J., Van Den Eeden A.L.G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H., The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 176 (1984) 275-295.
- Cabrera – Sierra R., Hallen J.M., Vazquez – Arenas J., Vázquez G., EIS characterization of tantalum and niobium oxide films based on a modification of the point defect model, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 638 (2010) 51-58.
- Cabrini R., Guglielmotti M.B., Almagro J.C., Histomorphometry of initial bone healing around zirconium implants in rats, *Implant Dentistry* 2 (1993) 264-267.
- Cabrini R., Guglielmotti M.B., Metodología para estimar la oseointegración de metales – Modelo experimental, *Revista de la Facultad de Odontología de la UBA* 18 (2001) 19-24.
- Carinci F., Pezzetti F., Volinia S., Francioso F., Arcelli D., Farina E., Piattelli A., Zirconium oxide: analysis of MG63 osteoblast-like cell response by means of a microarray technology, *Biomaterials* 25 (2004) 215-228.
- Chappell M.J., Leach J.S.L., Passivity and breakdown of passivity on Valve Metals, en *Passivity of Metals*, R. P. Frankenthal, J. Kruger Editores 4th International Symposium on Passivity, The electrochemical society, New Jersey (1980) 1003-1034.
- Chrzanowski W., Szewczenko J., Tyrlik-Held J., Marciniak J., Zak J., Influence of the anodic oxidation on the physicochemical properties of the Ti6Al4V ELI alloy, *Journal of Materials processing technology*, 162-263 (2005) 163-168.
- Chen X., Li Y., Hodgson P.D., Wen C., Microstructures and bond strengths of the calcium phosphate coatings formed on titanium from different simulated body fluids, *Materials Science & Engineering C* 29 (2009) 165-171.
- Chevalier J., Gremillard L., Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2008) 1245-1255.
- Choi H.C., Jung Y.M., Kim S.B., Size effect in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles, *Vibrational Spectroscopy* 37 (2005) 33-38.
- Conde A., de Damborenea J.J., *Corrosion Science* 44 (2002) 1555-1567.
- Ciobanu G., Carja G., Ciobanu O., Sandu I., Sandu A., SEM and EDX studies of bioactive hydroxiapatite coatings on titanium implants, *Micron* 40 (2009) 143-146.

Referencias

- Costa O.R., Guglielmotti M.B., Rimoli E., Cabrini R.L., Use of zircalloy to induce bone regeneration. A 2 – year follow – up study, *Acta Odontológica Latinoamericana* 8 (1994) 17-26.
- Cox C., Factors affecting the growth of porous anodic oxide films on zirconium, *Journal of the Electrochemical Society* 117 (1970) 654-663.
- Cui X., Kim H.-M., Kawashita M., Wang L., Xiong T., Kokubo T., Nakamura T., Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation, *Dental Materials* 25 (2009) 80-86.
- Davies J.E., Bone bonding at natural and biomaterials surfaces, *Biomaterials* 28 (2007) 5058-5067.
- de Gonzalez C.O., García E.A., An X-ray photoelectron spectroscopy of the surface oxidation of zirconium, *Surface Science* 193 (1988) 305-320.
- de Sena L.A., Rocha N.C.C., Andrade M.C., Soares G.A., Bioactivity assessment of titanium sheets electrochemically coated with thick oxide film, *Surface and Coatings Technology* 166 (2003) 254-258.
- dell'Oca C.J., Young L., High field ionic conduction in tantalum anodic oxide films with incorporated phosphate, *Journal of the Electrochemical Society* 12 (1970) 1458-1551.
- Delplancke J.-L., Degrez M., Fontana A., Winand R., Self – colour anodizing of titanium, *Surface Technologies* 16 (1982) 153-162.
- Delplancke J.-L., Garnier A., Massiani Y., Winard R., Influence of the anodizing procedure on the structure and the properties of titanium oxide films and its effect on copper nucleation, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1281-1289.
- Deville S., Chevalier J., Fantozzi G., Bartolomé J.F., Requena J., Moya J.S., Torrecillas R., Díaz L.A., Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 2975-2982.
- Di Quarto F., Piazza S., Sunseri C., Yang M., Cai S.-M., Photoelectrochemical characterization of thin anodic oxide films on zirconium metal, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 2511-2522.
- Djaoued Y., Ozga K., Wojciechowski A., Reshak A.H., Robichaud J., Kityk I.V., Photoinduced effects in TiO₂ nanocrystalline films with different morphology, *Journal of alloys and compounds* 490 (2010) 576-582.
- Dolata M., Kedzierzawski P., Augustynski J., Comparative impedance spectroscopy study of rutile and anatase TiO₂ film electrodes, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 1287-1293.
- Ducheyne P., Radin S., Heughebaert M., Heughebaert J.C., Calcium Phosphate ceramic coatings on porous Titanium: effect of structure and composition on electrophoretic deposition, vacuum sintering and in vitro dissolution, *Biomaterials* 11 (1990) 244-54.
- Duffó G.S., Biomateriales – Una mejor calidad de vida, *EUDEBA*, Buenos Aires (2005).
- Duffó G.S., Farina S.B., Diffusional control in the intergranular corrosion of some hcp metals in iodine alcoholic solutions, *Corrosion Science* 47 (2005) 1459-1470.
- Dyer C.K., Leach J.S.L., Breakdown and efficiency of anodic oxide growth on titanium, *Journal of the electrochemical society* 125 (1978) 1032-1038.
- Eisenbarth E., Velten D., Müller M., Thull R., Breme J., Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys, *Biomaterials* 25 (2004) 5705-5713.
- Ellingsen J.E., Surface configuration of dental implants, *Periodontology* 2000 17 (1998) 36-46.
- El-Mahdy G.A., Mahmoud S.S., El-Dahan H.A., Effect of halide ions on the formation and dissolution behaviour of zirconium oxide, *Thin Solid Films* 286 (1996) 289-294.
- El-Mahdy G.A., Mahmoud S.S., Effect of different acid anions on kinetics of the formation and dissolution behavior of anodic zirconium oxide, *Corrosion* 54 (1998) 354-361.

Referencias

- Ergun C., Doremus R., Lanford W., Hydroxylapatite and titanium: Interfacial reactions, *Journal of biomedical Materials Research* 65A (2003) 336-343.
- Esplandiu M.J., Patrito E.M., Macagno V.A., Characterization of hafnium anodic oxide films: an ac impedance investigation, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 809-815.
- Farina S.B., Mecanismos de corrosión bajo tensión de circonio y aleaciones en presencia de yodo. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Gral. San Martín –I. Sabato. Argentina 2002.
- Farina S.B., Duffó G.S., Intergranular to transgranular transition in the stress corrosion cracking of Zircaloy-4, *Corrosion Science* 46 (2004) 2255–2264.4
- Faure J., Balamurugan A., Benhayoune H., Torres P., Balossier G., Ferreira J.M.F., Morphological and chemical characterization of biomimetic bone like apatite formation on alkali treated Ti6Al4V titanium alloys, *Materials Science & Engineering C* 29 (2009) 1252-1257.
- Feng B., Weng J., Yang B.C., Qu S.X., Zhang X.D., Characterization of titanium surfaces with calcium and phosphate and osteoblast adhesion, *Biomaterials* 25 (2004) 3421–3428.
- Filgueiras M.R., Torre G.L., Hench L.L., Solution effects on the surface reactions of a bioactive glass, *Journal of Biomedical Materials Research* 27 (1993) 445–53.
- Fonseca C., Barbosa M.A., Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H₂O₂ studied by electrochemical impedance spectroscopy, *Corrosion Science* 43 (2001) 547-559.
- García C., Galliano P., Ceré S., Resistance to localized corrosion of metallic substrates with glass-ceramic containing sol gel coatings for biomedical applications, *Material Letters* 57 (2003) 1810-1814
- Garcia Carrodegua R., Biomaterial – tissue interaction: an approach for engineers, minicurso, COLAOP 6º Congresso latinoamericano de Órgãos Artificiais e Biomateriais (2010).
- Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science* 54 (2009) 397–425.
- Gentile F., Tirinato L., Battista E., Causa F., Liberale C., di Fabrizio E.M., Decuzzi P., Cells preferentially grow on rough substrates, *Biomaterials* 31 (2010) 7205-7212.
- Gibaud A., Hazra S., X-ray reflectivity and diffuse scattering, *Current Science* 78 (2000) 1467-1477.
- Giavaresi G., Fini M., Cigada A., Chiesa R., Rondelli G., Rimondini L., Torricelli P., Aldani N.N., Giardino R., Mechanical and histomorphometric evaluation of titanium implants with different surface treatments inserted in sheep cortical bone, *Biomaterials* 24 (2003) 1583-1594.
- Gioe T.J., Sharma A., Tatman P., Mehle S., Do “Premium” Joint Implants Add Value? Analysis of High Cost Joint Implants in a Community Registry, *Clinical Orthopaedic Related Research* 469 (2011) 48-54.
- Girginov A., Bojinov M., Conduction mechanisms in the valve metal/oxide film/electrolyte system, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 43 (2008) 29-36.
- Gloaguen D., Berchi T., Girard E., Guillén R., Measurement and prediction of residual stresses and crystallographic texture development in rolled Zircaloy-4 plates: X-ray diffraction and the self-consistent model, *Acta Materialia* 55 (2007) 4369–4379.
- Gonzalez J.E.G., Mirza-Rosca J.C., Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implants applications, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 471 (1999) 109-115.
- Good V., Widding K., Hunter G., Heuer D., Oxidized zirconium: a potentially longer lasting hip implant, *Materials & Design* 26 (2005) 618-622.

Referencias

- Goossens A., Vazquez M., Macdonald D.D., The nature of electronic state in anodic zirconium oxide films part 1: the potential distribution, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 35-45.
- Goossens A., Vazquez M., Macdonald D.D., The nature of electronic states in anodic zirconium oxide films part 2: photoelectrochemical characterization, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 47-55.
- Griffith L.G., Polymeric biomaterials, *Acta materialia* 48 (2000) 263-277.
- Guglielmotti M.B., Guerrero C., Cabrini R.L., Chronodynamic evaluation of the stages of osseointegration in zirconium laminar implants, *Acta odontológica latinoamericana* 10 (1997) 11-23.
- Guo L., Zhao J., Wang X., Xu R., Lu Z., Li Y., Bioactivity of zirconia nanotube arrays fabricated by electrochemical anodization, *Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 1174-1177.
- Habazaki, H., M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys, *Corrosion Science* 45 (2003) 2063-2073.
- Habazaki H., Ogasawara T., Konno H., Shimizu K., Asami K., Saito K., S. Nagata, Skeldon P., Thompson G.E., Growth of anodic oxide films on oxygen-containing niobium, *Electrochimica Acta* 50 (2005a) 5334-5339.
- Habazaki H., Shimizu K., Nagata S., Asami K., Takayama K., Oda Y., Skeldon P., Thompson G.E., Inter – relationship between structure and dielectric properties of crystalline anodic zirconia, *Thin solid films* 479 (2005b) 144-151.
- Habibovic P., Barrère F., van Blitterswijk C.A., de Groot K., Layrolle P., Biomimetic Hydroxyapatite Coating on Metal Implants, *Journal of the American Ceramic Society* 85 (2002) 517-522.
- Hall J., Lausmaa J., Properties of a new porous oxide surface on titanium implants, *Applied Osseointegration Research* 1 (2000) 1-6.
- Hanawa T., In vivo metallic biomaterials and surface modification, *Materials Science & Engineering A* 267 (1999) 260-266.
- Hanawa T., Evaluation techniques of metallic biomaterials in vitro, *Science and Technology of Advanced Materials* 3 (2002) 289-295.
- Hanawa T., Metal ion release from metal implants, *Materials Science & Engineering C* 24 (2004) 745-752.
- Hanawa T., Kaga M., Itoh Y., Echizenya T., Oguchi H., Ota M., Cytotoxicities of oxides, phosphates and sulphides of metals, *Biomaterials* 13 (1992) 20-24.
- Hardcastle F.D., Ishihara H., Sharma R., Biris A.S., The structure of titanium oxide in titania (tio₂) photoactive water-splitting catalysts by raman spectroscopy, en *Proc. Electrostatic Society of America Annual Meeting*, Boston (2009).
- Helsen J.A., Breme H.J., Eds. Metals as Biomaterials, John Wiley & sons (1998).
- Hench L.L., Ethridge E.C., Biomaterials: An Interfacial Approach, A. Noordegraaf Editor, Biophysics and Bioengineering series (1982).
- Hernigou Ph., Mathieu G., Poignard A., Manicom O., Filippini P., Demoura A., Oxinium, a new alternative femoral bearing surface option for hip replacement, *European Journal of Orthopaedic Surgery Traumatology* 17 (2007) 243-246.
- Hiromoto S., Tsai A.-P., Sumita M., Hanawa T., Effect of chloride ion on the anodic polarization behavior of the Zr65Al7.5Ni10Cu17.5 amorphous alloy in phosphate buffered solution, *Corrosion Science* 42 (2000) 1651-1660.
- Hirschorn B., Orazem M., Tribollet B., Vivier V., Frateur I., Musiani M., Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 6218-6227.

Referencias

- Hodgson A.W.E., Muller Y., Forster D., Virtanen S., Electrochemical characterization of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions, *Electrochimica acta* 47 (2002) 1913-1923.
- Hsu C.S., Mansfeld F., Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance, *Corrosion* 57 (2001) 747.
- Hsu Y.-S., Chang E., Liu H.-S., Growth of phosphate coating on titanium substrate by hydrothermal process, *Ceramis International* 24 (1998) 7-12.
- Huang J.-C., Ni Y.-J., Wang Z.-C., Preparation of hydroxiapatite functionally gradient coating on titanium substrate using a combination of electrophoretic deposition and reaction bonding process, *Surface & coatings Technology* 204 (2010) 3387-3392.
- Huber M. and Lintner F., Bacterial adhesion to femoral ballhead surfaces of artificial hipjoints in vitro, *European Journal of Orthopaedic Surgery Traumatology* 9 (1999) 245-250.
- Hunter G., Asgian C.M., Hines G.L., Method of surface oxidizing zirconium alloys and resulting product, United States Patent 6447550 (2002).
- Hunter G., Jones W.M., Spector M., Oxidized Zirconium, en Total Knee arthroplasty: a guide to get better performance, J. Bellemans, M.D. Reis, J. Victor Eds. Springer medizin verlag Heidelberg (2005) 370-380.
- Hurlen T., Gulbrandse E., Growth of Anodic films on valve metals, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 2169-2172.
- Hurlen T., Hornkjol S., Passive behavior of zirconium, *Electrochimica Acta* 23 (1987) 1613-1617.
- Hornkjol S., Hurlen T., Anodic growth of passive Films on zirconium and hafnium, *Electrochimica Acta* 35 (1990) 1897-1903.
- <http://www.boneandjointdecade.org>.
- IAEA-TECDOC-996, Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants, OIEA, Viena (1998).
- Ibris N., Mirza Rosca J.C., EIS study of Ti and its alloys in biological media, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 526 (2002), 53-62.
- Innocenti M., Civinini R., Carulli Ch., Matassi F., Villano M., The 5-year Results of an Oxidized Zirconium Femoral Component for TKA, *Clinical Orthopaedic Related Research* 468 (2010) 1258-1263.
- International Standard ISO 23317:2007(E), Implants for surgery - In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials, Switzerland (2007).
- Jacobs J.J., Gilbert J.L., Urban R.M., Corrosion of Metal Orthopaedic Implants – Review, *The Journal of Bone & Joint Surgery* 80 A (1998) 268-282.
- Jaeggi C., Kern P., Michler J., Zehnder T., Siegenthaler H., Anodic thin films on titanium used as masks for surface micropatterning of biomedical devices, *Surface and coatings technology* 200 (2005) 1913 – 1919.
- Jonasova L., Muller F.A., Helebrant A., Strnad J., Greil P., Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium, *Biomaterials* 25 (2004) 1187-1194.
- Jones F.H., Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials, *Surface science reports* 42 (2001) 75-205.
- Joos U., Wiesmann T., Szuwart T., Meyer U., Mineralization at the interface of implants – Review, *International Journal of Oral Maxillofacial Surgery* 35 (2006) 783-790.
- Jorcin J.B., Orazem M.E., Pébère N., Tribollet B., CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1473-1479.

Referencias

- Jouve J., Belkacem Y., Severac C., X-ray photoelectron spectroscopy study of phosphorous incorporation in anodic oxide films on niobium, *Thin solid films* 139 (1986) 67-75.
- Jovic V.D., Jovic B.M., The influence of the conditions of the ZrO₂ passive film on its properties in 1M NaOH, *Corrosion Science* 50 (2008) 3063-6069.
- Jung Ch., Surface Treatment of Titanium, The Tribology of Precision - Swiss Tribology Meeting, SBB Centre Löwenberg in Murten, Switzerland (2007).
- Katti K.S., Biomaterials in joint replacement, *Colloids and surfaces* 39 (2004) 133-142.
- Karthega M., Rajendran N., Hydrogen peroxide treatment on Ti-6Al-4V alloy: a promising surface modification technique for orthopaedic application, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2176-2183.
- Karthega M., Nagarajan S., Rajendran N., In vitro studies of hydrogen peroxide treated titanium for biomedical applications, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2201-2209.
- Kavan L., Rathousky J., Grätzel M., Schklover V., Zukal A., Mesoporous thin films TiO₂ electrodes, *Microporous and Mesoporous Materials* 44-45 (2001) 653-659.
- Kerrec O., Devilliers D., Groul H., Chemla M., Dielectric properties of anodic oxide films on tantalum, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 719-724.
- Khalil N., Bowen A., Leach J.S.L., The anodic oxidation of valve metals – II. The influence of the anodizing conditions on the transport processes during the anodic oxidation of zirconium, *Electrochimica Acta* 33 (1988) 1721-1727.
- Khalil N., Leach J.S.L., The anodic oxidation of valve metals – I. Determination of ionic transport numbers by α -spectrometry, *Electrochimica Acta* 31 (1986) 1279-1285.
- Khalil, N., Leach J.S.L., The anodic oxidation of valve metals – III. Transport processes and their correlation with film contamination by fluoride as measured by XPS, *Electrochimica Acta* 40 (1994) 1769-1772.
- Kim H.M., Miyaji F., Kokubo T., Nakamura T., Preparation of Bioactive Ti and Its Alloys Via Simple Chemical Surface Treatment, *Journal of Biomedical Materials Research* 32 (1996) 409-417.
- Kim H.-M., Ceramic bioactivity and related biomimetic strategy, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7 (2003) 289-299.
- Kim Y.-H., Kim J.-Sh., Huh W., Lee K.-H., Weight of polyethylene wear particles is similar in TKAS with oxidized zirconium and cobalt-chrome prostheses, *Clinical Orthopaedic Related Research* 468 (2010) 1296-1304.
- Kohn D.H., Metals in medical applications, *Current opinion in solid state & materials science* 3 (1998) 309-316.
- Kokubo T., Surface chemistry of bioactive glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* 120 (1990) 138-151.
- Kozo O., Yamamuro T., Nakamura T., Kokubo T., Quantitative study on osteoconduction of apatite-wollastonite containing glass ceramic granules, hydroxyapatite granules and alumina granules, *Biomaterials* 11 (1990) 265-271.
- Kokubo T., Kim H.M., Kawashita M., Novel bioactive materials with different mechanical properties, *Biomaterials* 24 (2003) 2161-2175.
- Kokubo T., Takadama H., How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials* 27 (2006) 2907-2915.
- Kokubo T., Matsushita T., Takadama T., Kizuki T., Development of bioactive materials based on surface chemistry, *Journal of the European ceramic society* 29 (2009) 1267-1274.

Referencias

- Kozłowski M.R., Tyler P.S., Smyrl W.H., Atanasoski R.T., Photoelectrochemical microscopy of oxide films on metal: Ti/TiO₂ interface, *Surface science* 194 (1988) 505-530.
- Kozłowski M., Smyrl W.H., Atanasoska L., Atanasoski R., Local film thickness and photoresponse of thin anodic TiO₂ films on polycrystalline titanium, *Electrochimica Acta* 34 (1989) 1763-1768.
- Krasicka-Cydzik E., Gel-like layer development during formation of thin anodic films on titanium in phosphoric acid solutions, *Corrosion Science* 46 (2004) 2487-2502.
- Krupa D., Baszkiewicz J., Sobczak J.W., Bilinski A., Barcz A., Modifying the properties of titanium surface with the aim of improving its bioactivity and corrosion resistance, *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003) 158-163.
- Kumar S., Sankara Narayanan T.S.N., Sundara Raman S., Seshadri S.K., Surface modification of CP-Ti to improve the fretting – corrosion resistance: Thermal oxidation vs anodizing, *Materials Science & Engineering C* 30 (2010) 921-927.
- Kumari L., Du G.H., Li W.Z., Selva Vennila R., Saxena S.K., Wang D.Z., Synthesis, microstructure and optical characterization of zirconium oxide nanostructures, *Ceramics International* 35 (2009) 2401–2408.
- Kuromoto N.K., Simão R.A., Soares G.A., Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages, *Materials Characterization* 58 (2007) 114-121.
- Kusy R.P., Clinical response to allergies in patients, *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* 125 (2004) 544-547.
- Langford W.J., Mooder L.E.J., Fracture behaviour of zirconium alloy pressure tubes for Canadian nuclear power reactors, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 6 (1978) 275-310.
- Lausmaa J., Kasemo B., Mattson H., Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials, *Applied Surface Science* 44 (1990a) 133-146.
- Lausmaa J., Kasemo B., Mattson H., Odelius H., Multi – technique surface characterization of oxide films on electropolished and anodically oxidized titanium, *Applied Surface Science* 45 (1990b) 189-200.
- Lausmaa J., Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials, *Journal of electron spectroscopy* 81 (1996) 343-361.
- Le Guéhennec L., Soueidan A., Layrolle P., Amouriq Y., Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration, *Dental Materials* 23 (2007) 844-854.
- Leach J.S.L., Panagopoulos C.N., Nature of the electrolyte and zirconium anodization, *Electrochimica Acta* 31 (1986) 1577-1578.
- Leach J.S.L., Panagopoulos C.N., Growth kinetics of anodic zirconia films grown in alkaline solutions, *Electrochimica Acta* 32 (1987) 411-414.
- Leach J.S.L., Panagopoulos C.N., Temperature rise during anodic oxidation of zirconium, *Electrochimica Acta* 30 (1985) 1621-1625.
- Leach J.S.L., Pearson B.R., Crystalization in anodic oxide films, *Corrosion science* 28 (1988) 43-56.
- Leach J.S.L., Pearson B.R., The conditions for incorporation of electrolyte ions into anodic oxides, *Electrochimica Acta* 29 (1984a) 1263-1270.
- Leach J.S.L., Pearson B.R., The effect of foreign ions upon the electrical characteristics of anodic ZrO₂ films, *Electrochimica Acta* 29 (1984b) 1271-1282.
- Lee J.K.L., Maruthainar K., Wardle N., Haddad F., Blunn G.W., Increased force simulator wear testing of a zirconium oxide total knee arthroplasty, *The knee* 16 (2009) 269-274.

Referencias

- Lee J.-H., Kim S.-E., Kim Y.-J., Chi Ch.-S., Oh H.-J., Effects of microstructure of anodic titania on the formation of bioactive compounds, *Materials chemistry and physics* 98 (2006) 39-43.
- Li S.J., Yang R., Niinomi M., Hao Y.L., Cui Y.Y., Formation and growth of calcium phosphate on the surface of oxidized Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy, *Biomaterials* 25 (2004a) 2525-2532.
- Li S.J., Yang R., Li S., Hao Y.L., Cui Y.Y., Niinomi M., Guo Z.X., Wear characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr and Ti-6Al-4V alloys for biomedical applications, *Wear* 257 (2004b) 869-876.
- Lim J.Y., Xu L.-Ch., Dreiss A.D., Zhou Z., Hansen J.C., Siedlecki C.A., Hengstebeck R.W., Cheng J., Winograd N., Donahue H.J., The regulation of integrin – mediated osteoblast focal adhesion and focal adhesion kinase expression by nanoscale topography, *Biomaterials* 28 (2007) 1787-1797.
- Lin C.-M., Yen S.-K., Biomimetic growth of apatite on electrolytic TiO₂ coatings in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering C* 26 (2006) 54-64.
- Lin J.G., Li Y.C., Wong C.S., Hodgson P.D., Wen C.E., Degradation of the strength of porous titanium after alkali and heat treatment, *Journal of Alloys and Compounds* 485 (2009) 316-319.
- Linarez Perez O.E., Fuertes V.C., Perez M.A., Lopez Teijelo M., Characterization of the anodic growth and dissolution of oxide films on valve metals, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 433-437.
- Liu J.-H., Yi J.-L., Li S.-M., Yu M., Xu Y.-Z., Fabrication and characterization of anodic oxide films on Ti-10V-2Fe-3Al titanium alloys, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 16 (2009) 96-100.
- Loberg J., Gretzer C., Mattisson I., Alberg E., Will the electrical properties of titanium oxide thin films influence the in vitro response?, ISE 2010.
- Lohrengel M.M., Formation of ionic space charge layers in oxide films on valve metals, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1265-1271.
- Lopez M.F., Gutierrez A., Jimenez J.A., Surface characterization of new non – toxic titanium alloys for biomedical characterization, *Surface Science* 482-485 (2001) 300-305.
- Lopez M.F., Gutierrez A., Jimenez J.A., In vitro corrosion behavior of titanium alloys without vanadium, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1359-1364.
- Löf J., Svahn F., Jarmar T., Engqvist H., Pameijer C.H., A comparative study of the bioactivity of three materials for dental applications, *Dental Materials* 24 (2008) 653-659.
- Lu X., Leng Y., Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid, *Biomaterials* 26 (2005) 1097-1108.
- Lu X., Zhao Z., Leng Y., Biomimetic calcium phosphate coatings on nitric-acid-treated titanium surfaces, *Materials Science & Engineering C* 27 (2007) 700-708.
- Lyapin A., Graat P.C.J., Quantitative analysis of the X-ray photoelectron spectra of zirconium and zirconium oxide, *Surface Science* 552 (2004), 160-168.
- McCafferty E., Wightman J.P., X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium, *Applied Surface Science* 143 (1999) 92-100.
- Macdonald D.D., The point defect model for the passive state, *Journal of the electrochemical society* 139 (1992).
- Macdonald D.D., The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1761-1772.
- Macdonald J.R., Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and systems, John Wiley & Sons, New York (1987).
- Madou M.J., Kinoshita K., Electrochemical measurements on metal oxide electrodes – I. Zirconium dioxide, *Electrochimica Acta* 29 (1984) 411-417.

Referencias

- Mansfeld F., Tsai C.H., Determination of coating deterioration with EIS. I. Basic relationships, *Corrosion* 47 (1991) 958 – 963.
- Mansfeld F., Kending M.W., Evaluation of anodized aluminum surfaces with electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988) 828-833.
- Marino C.E.B., Nascente P.A.P., Biaggio S.R., Rocha-Filho R.C., Bocchi N., XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions, *Thin Solid Films* 468 (2004) 109-112.
- Marsh J., Gorse D., A photoelectrochemical and ac impedance study of anodic titanium oxide films, *Electrochimica acta* 43 (1998) 659-670.
- Maslar J.E., Hurst W.S., Bowers Jr. W.J., Hendricks J.H., In situ Raman spectroscopic investigation of zirconium – niobium alloy corrosion under hydrothermal conditions, *Journal of Nuclear Materials* 298 (2001) 239 – 247.
- Mayes A., Materials for Biomedical Applications, *Massachusetts Institute of Technology OpenCourseWare* free online course 20.340J (2006) www.ocw.mit.edu.
- Meisterjahn P., Hoppe H.W., Shultze J.W., Electrochemical and XPS measurements on thin oxide films on zirconium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 217 (1987) 159-185.
- Mekhemer G.A.H., Characterization of phosphated zirconia by XRD, Raman and IR spectroscopy, *Colloids & Surfaces A* 141 (1998) 227-235.
- Mendonça, G., Mendonça D.B.S., Aragão F.J.L., Cooper L.F., Advancing dental implant surface technology – from micron to nanotopography, *Biomaterials* 29 (2008) 3822-3835.
- Met C., Vandenbulcke L., Sainte Catherine M.C., Friction and wear characteristics of various prosthetic materials sliding against smooth diamond-coated titanium alloy, *Wear* 255 (2003) 1022–1029.
- Metikos-Hukovic M., Tkalec E., Kwokal A., Piljac J., An in vitro study of Ti and Ti-alloys coated with sol-gel derived hydroxiapatite coatings, *Surface and Coatings Technology* 165 (2003) 40-50.
- Metikos-Hukovic M., Grubac Z., The growth kinetics of thin anodic WO₃ films investigated by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 556 (2003) 167-178.
- Michaelis A., Valve Metal, Si and Ceramic Oxides as Dielectric Films for Passive and Active Electronic Devices, en *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 10. R.C. Alkire, D.M. Kolb, J. Lipkowski y P.N. Ross Editores, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008).
- Milosev I., Kosec T., Strehblow H.-H., XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's physiological solution, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 3547-3558.
- Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Physical Electronics Inc, Eden Prairie, Minnesota (1995).
- Müller L., Müller F.A., Preparation of SBF with different HCO₃⁻ content and its influence on the composition of biomimetic apatites, *Acta Biomaterialia* 2 (2006) 181-189.
- Murty K.L., Charit I., Texture development and anisotropic deformation of zircalloys, *Progress in Nuclear Energy* 48 (2006) 325–359.
- Nag S., Banerjee R, Fraser HL. *Mater Sci Eng C* 2005;25:357–62.
- Navarro M., Michiardi A, Castaño O., Planell J.A, Biomaterials in orthopaedics - Review, *Journal of the Royal Society Interface* 5 (2008) 1137-1158.

Referencias

- Ng B.S., Annergren I., Soutar A.M., Khora K.A., Jarfors A.E.W., Characterization of a duplex TiO₂/CaP coating on Ti6Al4V for hard tissue replacement, *Biomaterials* 26 (2005) 1087–1095.
- Nishimura R., Kudo K., Anodic oxidation and kinetics of titanium in 1M chloride solutions, *Corrosion Science* 22 (1982) 637-645.
- Oh J.-S., Lee Y.-H., Kang B.-A., Kim S.-B., Hwang K.-S., Biomimetic formation of calcium phosphate on thermally oxidized cp-titanium surfaces, *Ceramics International* 29 (2003) 847–849.
- Oh H.-J., Lee J.-H., Jeong Y., Kim Y.-J., Chi Ch.-S., Microstructural characterization of biomedical titanium oxide film fabricated by electrochemical method, *Surface & Coatings Technology* 198 (2005) 247–252.
- Ohtsuka T., Ohtsuki T., The influence of the growth rate on the semiconductive properties of titanium anodic oxide films, *Corrosion Science* 40 (1998) 951-958.
- Ohtsuka T., Ohtsuki T., The aging of the anodic oxide of titanium during potentiostatic condition by ellipsometry, *Corrosion Science* 45 (2003) 1793-1801.
- Okazaki Y., Gotoh E., Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, *Biomaterials* 26 (2005) 11-21.
- Oliveira A.L., Mano J.F., Reis R.L., Nature – inspired calcium phosphate coatings: present status and novel advances in the science of mimicry, *Current opinion in solid state & materials science* 7 (2003) 309-318.
- Oliveira N.T.C., Biaggio S.R., Piazza S., Sunseri C., Di Quarto F., Photo-electrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4563-4576.
- Oliveira N.T.C., Biaggio S.R., Rocha – Filho R.C., Bocchi N., Electrochemical studies on zirconium and its alloys Ti-50Zr at.% and Zr-2.5Nb wt.% in simulated physiological media, *Journal of Biomedical Materials Research* 74A (2005) 397-407.
- Oliveira N.T.C., Biaggio S.R., Nascente P.A.P., Piazza S., Sunseri C., Di Quarto F., The effect of thickness on the composition of passive films on Ti-50Zr at% alloy, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3506-3515.
- Olsson C.-O., Landolt A.D., Anodization of a Nb-Zr alloy, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3999-4011.
- Orazem M., Tribollet B., *Electrochemical Impedance spectroscopy*, The Electrochemical Society, T. Wiley, New York (2008).
- Oyane A., Kim H.M., Furuya T., Kokubo T., Miyazaki T., Nakamura T., Preparation and assessment of revised simulated body fluids, *Journal of Biomedical Materials Research A* 65 (2003) 188–195.
- Pan J., Thierry D., Leygraf C., Electrochemical and XPS study of titanium for biomedical applications with respect to the effect of hydrogen peroxide, *Journal of Biomedical Materials Research* 28 (1994) 113-122.
- Pan J., Thierry D., Leygraf C., Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application, *Electrochimica acta* 41 (1996) 1143-1153.
- Pan H., Zhao X., Darvell B.W., Lu W.W., Apatite – formation ability – Predictor of “bioactivity”?, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 4181–4188.
- Park Ji-Ho, Lee Y.-K., Kim K.-M., Kim K.-N., Bioactive calcium phosphate coating prepared on H₂O₂-treated titanium substrate by electrodeposition, *Surface & coatings technology*, 195 (2005) 252-257.

Referencias

- Park Ji-Ho, Lee D.-Y., Oh K.-T., Lee Y.-K., Kim K.-M., Kim K.-N., Bioactivity of calcium phosphate coatings prepared by electrodeposition in a modified simulated body fluid, *Materials Letters* 60 (2006) 2573-2577.
- Park Y.-J., Shin K.-H., Song H.-J., Effects of anodizing conditions on bond strength of anodically oxidized film to titanium substrate, *Applied Surface Science* 253 (2007) 6013-6018.
- Park J.-W., Jang J.-H., Lee Ch.S., Hanawa T., Osteoconductivity of hydrophilic microstructured titanium implants with phosphate ion chemistry, *Acta Biomaterialia* 5 (2009) 2311-2321.
- Park J.-W., Kim Y.-J., Jang J.-H., Kwon T.-G., Bae Y.-Ch., Suh J.-Y., Effects of phosphoric acid treatment of titanium surfaces on surface properties, osteoblast response and removal of torque forces, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1661-1670.
- Park J., Lakes R.S., *Biomaterials, an Introduction*, third edition, Springer, New York (2010).
- Patel A.M., Spector M., Tribological evaluation of oxidized zirconium using an articular cartilage counterface: a novel material for potential use in hemiarthroplasty, *Biomaterials* 18 (1997) 441-447.
- Patermarakis G., The origin of nucleation and development of porous nanostructure of anodic alumina films, *Journal of electroanalytical chemistry* 635 (2009) 39-50.
- Patrino E.M., Torresi R.M., Leiva E.P.M., Macagno V.A., Potentiodynamic and AC impedance investigation of anodic zirconium oxide films, *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1990) 524-530.
- Pauporté T., Finne J., Impedance spectroscopy study of anodic growth of thick zirconium oxide films in H_2SO_4 , Na_2SO_4 and NaOH solutions, *Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 33-41.
- Perez del Pino A., Fernandez Pradas J.M., Serra P., Morenza J.L., Coloring of titanium through laser oxidation: comparative study with anodizing, *Surface and coatings technology* 187 (2004) 106-112.
- Petersson I., Löberg J.E.L., Fredriksson A.S., Ahlberg E.K., Semi-conducting properties of titanium implants, *Biomaterials* 30 (2009) 4471-4479.
- Piconi C., Maccauro G., Zirconia as a ceramic biomaterial - Review, *Biomaterials* 20 (1999) 1-25.
- Pinto R., Ferreira M.G.S., Carmezim M.J., Montemor M.F., Passive behavior of magnesium alloys (Mg-Zr) containing rare – earth elements in alkaline media, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2482-2489.
- Pliskin W.A., Nondestructive optical techniques for thin – film thickness measurements, en *Progress in analytical chemistry volume 2: physical measurement and analysis of thin films*. E. M. Murt, W.G. Guldner editors, Plenum press, New york (1969) 1-34.
- Ponsonnet L., Reybier K., Jaffrezic N., Comte V., Lagneau C., Lissac M., Martelet C., Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behavior, *Materials Science and Engineering C* 23 (2003) 551-560.
- Popa M.V., Demetrescu I., Vasilescu E., Drob P., Lopez A.S., Mirza-Rosca J., Vasilescu C., Ionita D., Corrosion susceptibility of implant materials Ti-5Al-4V and Ti-6Al-4Fe in artificial extra – cellular fluids, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2113-2121.
- Preusser S., Stimming U., Wippermann K., An optical and electrochemical investigation of ZrO_2 thin films (from nm to mm thickness), *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1273-1280.
- Raj B., Mudali U.K., Materials development and corrosion problems in nuclear fuel reprocessing plants – Review, *Progress in Nuclear Energy*, 48 (2006) 283-313.

Referencias

- Rakngarm A., Mutoh Y., Electrochemical deposition of calcium phosphate film on commercially pure titanium and Ti-6Al-4V in two types of electrolyte at room temperature, *Materials Science & Engineering C* 29 (2009), 275-283.
- Ramakrishna S., Mayer J., Wintermantel E., Leong K.W., Biomedical applications of polymer-composite materials: a review, *Composites Science and Technology* 61 (2001) 1189-1224.
- Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E., Eds. Biomaterials Science – An introduction to materials in medicine, Academic Press, (1996).
- Richardson K., Medical device innovator rebuilds lives with zirconium knee implant, *Outlook* 22 (2001) 1-4.
- Rigby S.J., Al-Obaidi A.H.R., Lee S.-K., McStay D., Robertson P.K.L., The application of Raman and anti – Stokes Raman spectroscopy for in situ monitoring of structural changes in laser irradiated titanium dioxide materials, *Applied Surface Science* 252 (2006) 7948-7952.
- Robertson J.A.L., Zirconium—an international nuclear material, *Journal of Nuclear Materials* 100 (1981) 108-118.
- Ryu H.S., Song W.-H., Hong S.-H., Biomimetic apatite induction of P-containing titania formed by micro-arc oxidation before and after hydrothermal treatment, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 1853–1858.
- Saldaña L., Méndez-Vilas A., Jiang L., Multigner M., González-Carrasco J.L., Pérez-Prado M.T., González-Martín M.L., Munuera L., Vilaboa N., In vitro biocompatibility of an ultrafined grained zirconium, *Biomaterials* 28 (2007) 4343-4354.
- Sato N., An overview on the passivity of metals, *Corrosion Science* 31 (1990) 1-19.
- Sayers N.R. Armstrong X-ray photoelectron spectroscopy of TiO₂ and other titanate electrodes and various standard titanium oxide materials: surface compositional changes of the TiO₂ electrode during photoelectrolysis. *Surf. Sci.* 77 (1978) 301-320]
- Skoog D.A., Leary J.J., Análisis Instrumental, 4ª ed. Mc Graw Hill (1994).
- Scharnweber D., Degradation (in vivo – in vitro corrosion) en Metals in Biomaterials, Helsen J.A., Brems H.J., Eds., John Wiley & sons (1998).
- Schmidt A.M., Azambuja D.S., Martini E.M.A., Semiconductive properties of titanium anodic oxide films in McIlvaine buffer solution, *Corrosion Science* 48 (2006) 2901-2912.
- Schultze J.W., Lohrengel M.M., Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2499-2513.
- Schultze S., Schliephake H., Radespier-Tröger M., Neukam F.W., Osseointegration of endodontic endosseous cones: zirconium oxide vs titanium, *Oral surgery Oral medicine Oral pathology Oral radiology Endod* 89 (2000) 91-98.
- Serruys Y., Sakout T., Gosse D., Anodic oxidation of titanium in 1M H₂SO₄, studied by Rutherford backscattering, *Surface Science* 282 (1993) 279-287.
- Sherepo K.M., Red'ko I.A., Use of zirconium-based and zirconium-coated implants in traumatology and orthopedics, *Biomedical Engineering* 38 (2004) 77-79.
- Shibata T., Zhu Y.-C., The effect of temperature on the growth of anodic oxide film on titanium, *Corrosion Science* 37 (1995) 133-144.
- Shukla A.K., Balasubramaniam R., Bhargava S., Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human conditions, *Intermetallics* 13 (2005) 631-637.
- Schutz R.W., Thomas D.E., Corrosion of titanium and titanium alloys, en Metals Handbook, Vol 13 Corrosion, ASM International (1987) 669-706.

Referencias

- Silva C.C., Rocha H.H.B., Freire F.N.A., Santos M.R.P., Saboia K.D.A., Goes J.C., Sombra A.S.B., Hydroxyapatite screen-printed thick films: optical and electrical properties, *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 260–268.
- Solar R.J., Corrosion resistance of titanium surgical implant alloys: A review, en Corrosion and degradation of implant materials, ASTM STP 684, B.C. Syrett, A.A. Acharya, Eds. American Society of testing and materials, (1979) 259-273.
- Sollazzo V., Pezzetti F., Scarano A., Piattelli A., Bignozzi C.A., Massari L., Brunelli G., Carinci F., Zirconium oxide coating improves implant osseointegration *in vivo*, *Dental Materials* 24 (2008) 357–361.
- H.-K. Song, Y.H. Jung, K.-H. Lee and L.H. Dao, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3513.
- Song H.-J., Park S.-H., Jeong S.-H., Park Y.-J., Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes, *Journal of Materials Processing technology* 209 (2009) 864 – 870.
- Song H.-J., Kim M.-K., Jung G.-Ch., Vang M.-S., Park Y.-J., The effect of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics, *Surface and coatings technology* 201 (2007) 8738 – 8745.
- Souto R.M., Laz M.M., Reis R.L., Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy, *Biomaterials* 24 (2003) 4213-4211.
- Souza M.E.P., Lima L., Lima C.R.P., Zavaglia C.A.C., Freire C.M.A., Effects of PH on the electrochemical behavior of titanium alloys for implant applications, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 20 (2009) 549-552.
- Steinemann S.G., Titanium – the material of choice?, *Periodontology* 2000 17 (1998) 7-21.
- Stojilovic N., Bender E.T., Ramsier R.D., Surface chemistry of zirconium, *Progress in surface science* 78 (2005) 101-184.
- Sul Y.-T., Johansson C.B., Jeong Y., Albrektsson T., The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes, *Medical Engineering & Physics* 23 (2001) 329-346.
- Sul Y.-T., Johansson C.B., Petronis S., Krozer A., Jeong Y., Wennerberg A., Albrektsson T., Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition, *Biomaterials* 23 (2002) 491-501.
- Sul, Y.T., the significance of the surface properties of oxidized titanium to the bone response: special emphasis on potential biochemical bonding of oxidized titanium implant, *Biomaterials* 24 (2003) 3893-3907.
- Suzuki O., Kamakura S., Katagiri T., Nakamura M., Zhao B., Honda Y., Kamijo R., Bone formation enhanced by implanted octacalcium phosphate involving conversion into Ca-deficient hydroxyapatite, *Biomaterials* 27 (2006) 2671–2681.
- Syrett B.C., Acharya A.A., Eds., Corrosion and degradation of implant materials, ASTM STP 684, American Society of testing and materials, (1979).
- Taddei E.B., Henriques V.A.R., Silva C.R.M., Cairo C.A.A., Production of new titanium alloy for orthopedic implants, *Materials Science and Engineering C* 24 (2004) 683–687.
- Tengvall P., Lundström I., Physico – chemical considerations of titanium as a biomaterial, *Clinical Materials* 9 (1992) 115-134.
- Tsutsumi Y., Nishimura D., Doi H., Nomura N., Hanawa T., Difference in surface reactions between titanium and zirconium in Hanks' solution to elucidate mechanism of calcium phosphate

Referencias

- formation on titanium using XPS and cathodic polarization, *Materials Science and Engineering C* (2009).
- Thomsen P., Gretzer C., Macrophage interactions with modified material surfaces, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5 (2001) 163–176.
- Tosdale J., Corrosion lab chronicles: Wear resistance of Zr 702, *Outlook* 21 (2000) 6-8.
- Trivinho – Strixino F., Guimaraes F.E.G., Pereira E.C., Zirconium oxide anodic Films: Optical and structural properties, *Chemical Physics Letter* (2008) 82-86.
- Tsutsumi Y., Nishimura D., Doi H., Nomura N., Hanawa T., Cathodic alkaline treatment of zirconium to give the ability to form calcium phosphate, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 4161-4166.
- Uchida M., Kim H.-M., Kokubo T., Bonelike apatite formation induced on zirconia gel in a simulated body fluid and its modified solutions, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 2041-2044.
- Uchida M., Kim H.-M., Miyaji F., Kokubo T., Nakamura T., Apatite formation on zirconium metal treated with aqueous NaOH, *Biomaterials* 23 (2002) 313-317.
- Van der Lee A., Grazing incidence specular reflectivity: theory, experiment and applications, *Solid state sciences* 2 (2000) 257-278.
- Vazquez G., Gonzalez I., Diffusivity of anion vacancies in WO₃ passive film, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6771-6777.
- Vermoyal J.J., Frichet A., Dessemond L., Hammou A., AC impedance study of corrosion films formed on zirconium based alloys, *Electrochimica Acta* 45 (1999) 1039-1048.
- Wang C.X., Wang M., Zhou X., Nucleation and growth of apatite on chemically treated titanium alloy: an electrochemical impedance spectroscopy study, *Biomaterials* 24 (2003) 3069-3077.
- Wang X.J., Li Y.C., Lin J.G., Yamada Y., Hodgson P.D., Wen C.E., *In vitro* bioactivity evaluation of titanium and niobium metals with different surface morphologies, *Acta Biomaterialia* 4 (2008) 1530–1535.
- Wilhelmsen W., Hurlen T., Passive behavior of titanium in alkaline solution, *Electrochimica Acta* 32 (1987) 85-89.
- Wilkins N.J.M., Infra-red interference measurements on oxide films on zirconium, *Corrosion Science* 4 (1964) 17-24.
- Wilkins N.J.M., Optical measurement of oxide films on zirconium in the range of wavelengths from 2000 Å to 2,5 μ, *Corrosion Science* 5 (1965) 3-18.
- Wirth C., Grosgeat B., Lagneau C., Jaffrezic – Renault N., Ponsonet L., Biomaterial surface properties modulate in vitro rat calvaria osteoblasts response: roughness or chemistry?, *Materials Science & Engineering C* 28 (2008) 990-1001.
- Wu J.-M., Wang M., Li Y.-W., Zhao F.-D., Ding X.-J., Osaka A., Crystallization of amorphous titania gel by hot water aging and induction of in vitro apatite formation by crystallized titania, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 755-761.
- Xia Z., Nanjo H., Tetsuka H., Ebina T., Izumisawa M., Fujimura M., Onagawa J., Crystallization of the anodic oxide on titanium in sulphuric acids at very low potential, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 850-856.
- Yahalom J., Zahavi J., Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on Al, Ta and Ti, *Electrochimica Acta* 1970 15 1429-1435.
- Yang B., Uchida M., Kim H.-M., Zhang X., Kokubo T., Preparation of bioactive titanium via anodic oxidation treatment, *Biomaterials*, 25 (2004) 1003-1010.

Referencias

- Yau T.L., Webster R.T., Corrosion of zirconium and hafnium, en *Metals Handbook*, Vol 13 Corrosion, ASM International (1987) 707-721.
- Zander D., Köster U., Corrosion of amorphous and nanocrystalline Zr – based alloys, *Materials Science & Engineering A* 375-377 (2004) 53-59.
- Zhang B., Ying L., Wang F., Observations of anomalies in the anodic behaviour of crystalline aluminium, *Corrosion Science* 52 (2010) 2612-2615.
- Zhang L., Macdonald D., Sikora E., Sikora J., On the kinetics of growth of anodic oxide films, *Journal of the electrochemical society* 145 (3) 1998.
- Zhao J., Wang X., Chen R., Li L., Fabrication of titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation, *Solid State Communications* 134 (2005) 705-710.
- Zhu X., Kim K-H., Jeong Y., Anodic oxide film containing Ca and P of titanium biomaterial, *Biomaterials* 22 (2001) 2199-2206.
- Zhu K.-R., Zhang M.-Sh., Chen Q., Yin Z., Size and phonon – confinement effects on low – frequency Raman mode of anatase TiO₂ nanocrystal, *Physics Letters A* 340 (2005) 220-227.
- Zinger O., Anselme K., Denzer A., Hebersetzer P., Wieland M., Jeanfils J., Hardouin P., Landolt D., Time – dependent morphology and adhesion of osteoblastic cells on titanium model surfaces featuring scale-resolved topography, *Biomaterials* 25 (2004) 2695-2711.
- Zplot for Windows, Electrochemistry, Impedance Software Operating Manual, Part 1, Scribner Ass. Inc., Southern Pines, NC (1998).