

RECUBRIMIENTOS PROTECTORES Y FUNCIONALES DEPOSITADOS SOBRE METALES DE USO EN IMPLANTOLOGÍA: LA IMPORTANCIA DE SUS PROPIEDADES MECÁNICAS

Josefina Ballarre

Instituto de Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Departamento de Ingeniería en Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
Av. Colón 10850, (7600) Mar del Plata (INTEMA), Juan B. Justo 4302 (7600) Mar del Plata, Argentina (UNMdP).
(email: jballarre@fi.mdp.edu.ar)

Resumen

El aumento de la calidad de vida ha logrado el aumento de la longevidad de la población. Es por ello que muchas prestaciones médicas como los implantes intracorpóreos deben ajustarse a las necesidades: mejorar su performance, acortar los tiempos de tratamiento, evitar la degradación (en caso de implantes permanentes) y, por sobre todo, mejorar la oseointegración temprana. Para tanto implantes permanentes (prótesis de cadera, rodilla, codo) como temporarios (clavos y placas de fijación, tutores), se requiere que la interfase entre el implante y el hueso preexistente se genere rápidamente y sea estable. La modificación superficial de prótesis metálicas mediante recubrimientos de diferente tipo ayuda a mitigar problemas de corrosión y puede aumentar la bioactividad de la superficie, así como tener efectos antibacteriales por ejemplo. Pero la resistencia mecánica, al rayado y sobre todo la adherencia de dichos recubrimientos es clave para el éxito del implante, y es un factor que muchas veces no es tomado en cuenta. En este trabajo se presentan diferentes tipos de recubrimientos híbridos organico-inorgánicos y biopoliméricos, depositados por diferentes técnicas, así como los diferentes métodos de caracterización mecánica de películas delgadas, que ayudan a describir el comportamiento elasto-plástico y adhesivo de estas películas. Con el cuadro global de comportamiento *in vitro*, celular y de propiedades mecánicas de los implantes recubiertos, se podría asegurar el éxito *in vivo* de los dispositivos.

Palabras clave: implantes metálicos, recubrimientos, adhesión, propiedades mecánicas.

Abstract

Protective and functional coatings on surgical grade metals: the importance of their mechanical properties. The increase in the life quality has led to an increase in the longevity of the population. This is why many medical devices such as intracorporeal implants must adjust to new needs: improve their performance, shorten treatment times, avoid degradation (in the case of permanent implants) and, above all, improve early osseointegration. For both, permanent implants (hip, knee, elbow prostheses) and temporary implants (nails and fixation plates, tutors), the fast and stable generation of an interface between the implant and the pre-existing bone is required. Surface modification of metallic prostheses by means of different types of coatings helps to mitigate corrosion problems and can increase the bioactivity of the surface, as well as having antibacterial effects, for example. But the mechanical

resistance, scratch resistance and, above all, the adherence of these coatings is a key issue for the success of the implant, and this factor is often not taken into account. In this work different types of hybrid organic-inorganic and biopolymer coatings, deposited by different techniques, as well as different methods of mechanical characterization of thin films, which help to describe the elasto-plastic and adhesive behaviour of these films are presented. With the overall picture of *in vitro*, cellular and mechanical properties of the coated implants, the *in vivo* success of the devices could be ensured.

Key words: metallic implants, coatings, adhesion, mechanical properties.

1. Introducción

Los materiales bio-inertes, biocompatibles o incluso algunos bioactivos, se usan comúnmente como implantes; sin embargo no todos los materiales se pueden utilizar con fines ortopédicos [1]. Las prestaciones traumatológicas requieren que el material soporte condiciones de carga complejas y elevadas. Debido a esto muchos metales son utilizados para este fin debido a sus elevadas propiedades mecánicas como módulo elástico, dureza, tenacidad a la fractura, resistencia a la fatiga e impacto, etc [2]. Sin embargo, no son capaces de crear una unión natural con el hueso existente. Además estos materiales podrían también liberan partículas metálicas a los medios circundantes, causando diferentes patologías que finalmente podrían conducir al rechazo o incluso, eliminación de la implante.

Los metales utilizados en aplicaciones ortopédicas o traumatológicas se pueden separar en materiales para implantes permanentes, los cuales deben coexistir con el paciente gran parte de su vida y substituir una función de sostén o mecánica; y los implantes temporarios, los cuales cumplen una función de sujeción o fijación por un tiempo dado, hasta que se reestablezca la función perdida o dañada [3]. Dentro de los metales para prótesis permanentes se encuentran aleaciones de aceros inoxidable de alto cromo y molibdeno y, a su vez, bajos contenidos de carbono e impurezas, aleaciones de cobalto-cromo-molibdeno, titanio y sus aleaciones, y metales preciosos como el platino, paladio y el tantalio.

Los implantes metálicos temporarios actualmente se reducen a aceros inoxidable y otras aleaciones especiales se encuentran en vías de desarrollo. Estas son aleaciones de magnesio como la AZ91 (con aluminio y zinc) y WE34 (con tierras raras), y aleaciones de hierro-manganeso. En la Tabla I se muestran densidades y propiedades mecánicas características de los metales y sus aleaciones previamente mencionados [4].

Tabla I - Propiedades de algunos materiales utilizados en implantología y su comparación con el hueso cortical.

	Densidad (g/cm ³)	Modulo elástico (GPa)	Dureza (GPa)
AISI 316L	7,8 - 8	190 -195	1,5
Co-Cr-Mo	8,4	210 - 250	3,1
Ti gr 2	4,5	102	1,1
Ti6Al4V	4,4	120	1,8
AZ91	1,8	45	0,7
Fe-30Mn (17% porosidad)[5]	6,1	55	0.8
Hueso cortical	1,6 - 2	18,1 - 20,6	0,4 – 0,8

Los implantes permanentes de acero inoxidable no son los mejores en cuanto a su peso y a su resistencia a la corrosión en medio fisiológico [6] comparados con las aleaciones de titanio o las de CoCrMo, así como en su capacidad de unirse con el tejido biológico, pero son los más económicos. En países en vías de desarrollo como el nuestro, las aleaciones de aceros inoxidables siguen siendo una opción utilizada para un reemplazo total de cadera o rodilla, por ejemplo.

Hoy en día, las aleaciones de magnesio están en el centro de atención para su utilización como prótesis temporarias, ya que tienen la característica atractiva de ser biodegradables [7]. Este hecho elimina la necesidad de una cirugía de extracción de implantes, lo que significa una reducción en los costos sanitarios y el sufrimiento postoperatorio del paciente. Sin embargo, estas aleaciones tienen el inconveniente de la evolución del hidrógeno durante su degradación, lo que podría generar inflamación y dolor en los tejidos adyacentes.

Una forma de mejorar el rendimiento del implante metálico es mediante la aplicación de películas protectoras [8–10]. Algunos de estos recubrimientos son principalmente compuestos de precursores de alcóxidos de silicio, que crean recubrimientos vítreos homogéneos, densos y uniformes. Estas películas se pueden funcionalizar introduciendo partículas en el sistema, como vidrios, vitrocerámicos o cerámicos bioactivos relacionados con la apatita, o pueden ser bioactivos ellos mismos. Una desventaja de los recubrimientos vítreos es su fragilidad. Las películas híbridas orgánico-inorgánicas con alto contenido de sílice son una alternativa para mejorar las propiedades mecánicas de los recubrimientos vítreos, ya que mantienen la propiedad de red densa y protectora del óxido de silicio, pero con el aumento de plasticidad de algún grupo orgánico.

Otra técnica de deposición posible a gran escala y bajo costo, es la electrodeposición [11]. La deposición electroforética (EPD) es un proceso de producción de una capa a partir de una solución coloidal, en el cual las partículas suspendidas en el medio líquido migran bajo la influencia de un campo eléctrico (electroforesis) y consecuentemente se depositan en el electrodo hacia el cual están atraídas. Esta técnica se caracteriza por tener múltiples ventajas, entre ellas: bajo tiempo de deposición, aplicabilidad a cualquier sólido en forma de polvo fino o suspensión coloidal, simplicidad del equipo y poca restricción en la forma de los sustratos. Estas características permiten que el EPD sea una técnica simple, versátil y con una relación costo-beneficio adecuada para la generación de recubrimientos en aplicación biomédica.

Los principales beneficios de los recubrimientos delgados (menos de 10 micrones) son la protección o aislación del implante metálico, la funcionalización de la superficie, ya sea antibacterial o para aumentar la oseointegración. Además estas películas delgadas proporcionan al material la capacidad de ser un conector bio-inerte entre la prótesis metálica y el tejido óseo, logrando una unión duradera con el tejido preexistente. Las características superficiales como la rugosidad o el coeficiente de fricción, y la adhesión del recubrimiento al sustrato son de gran importancia para una correcta performance del sistema final. Generalmente, los médicos ortopédicos no prestan especial atención en el tipo de material o si está recubierto al momento de la colocación del implante insertado en el cuerpo. El procedimiento de implantación es realizado por aplicando alta tensión y cargas sobre el metal, por lo que los recubrimientos sobre los implantes deben ser robustos y resistentes.

Debido a esto, es importante conocer las propiedades mecánicas, adhesivas y de desgaste y comportamiento de la superficie del implante para evitar fallas futuras de la prótesis [12,13]. Una de las técnicas más recientes utilizadas para estudiar las propiedades mecánicas y elasto-plásticas de películas delgadas es la nanoindentación instrumentada [14,15]. Esta es una técnica superficial para medir cuasistáticamente el desplazamiento de un penetrador con cargas crecientes aplicadas a un material. También se puede utilizar la técnica con un módulo de fuerza lateral y una carga aplicada en forma gradual y el penetrador moviéndose sobre la superficie del material, en una ruta de desplazamiento (scratch), llamada nano-scratch o nano-rayado [16].

En este trabajo se presenta la necesidad de conocer y entender las propiedades mecánicas superficiales de materiales metálicos y recubrimientos que forman el sistema implante-hueso, para el óptimo diseño de implantes ortopédicos.

2. Recubrimientos sobre implantes permanentes

Las prótesis o implantes metálicos permanentes, ya sean para aplicaciones traumatológicas o dentales, necesitan garantizar el correcto funcionamiento del dispositivo por el tiempo de vida útil planteado para el mismo. A veces acompaña gran parte de la vida del paciente. O sea que se requiere que el dispositivo cumpla con las prestaciones mecánicas y de resistencia adecuadas, así como también tenga una correcta fijación al tejido óseo preexistente, la cual se genere a tiempos cortos y se prolongue en el tiempo.

Existen diferentes estrategias para mejorar la superficie de metales en permanente contacto con tejido óseo, en términos de protección y/o oseointegración: modificación superficial mediante texturados o granallados, micro rugosidades, tratamientos de anodizado, recubrimientos por plasma spray de hidroxiapatita, etc.

Los vidrios bioactivos, provenientes del sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$, pueden generarse tanto por fusión (con el agregado de óxidos fundentes como el Na_2O) o por el llamado proceso sol-gel. Este proceso químico se basa en la hidrólisis y poli-condensación de grupos funcionales con motivo de dar una red con orden a corto alcance. Vidrios bioactivos como el 45S5 [17] o con mayor contenido de silicio pueden depositarse sobre superficies de revolución por la técnica de inmersión-extracción o sobre superficies más complejas por spray. La desventaja del vidrio bioactivo como recubrimiento es que éste se degrada con el tiempo, dando lugar al proceso de oseointegración, pero dejando al descubierto el metal, sin protegerlo.

Otra técnica de protección para los implantes permanentes es mediante recubrimientos de base silicio que, además de ser biocompatibles y protectores, pueden ser funcionalizados para promover la oseointegración [18] (Figura 1). Los recubrimientos híbridos orgánico inorgánicos de base silicio han sido estudiados ampliamente y utilizados para diferentes aplicaciones, pero para la industria de materiales biomédicos, todavía nos son muy conocidos y utilizados. Los recubrimientos en base tetraetoxisilano y algún alcoxisilano con mayores características orgánicas y con la funcionalización de estas capas por el agregado de alguna segunda fase nano o micrométrica, han sido estudiados en términos de técnicas de deposición, propiedades superficiales, propiedades a la corrosión o degradación y propiedades de bioactividad *in vitro* e *in vivo* [12,19]. Estos recubrimientos se generan por sol-gel y se

depositan por diferentes técnicas como inmersión extracción, *spin coating* y spray a temperatura ambiente.

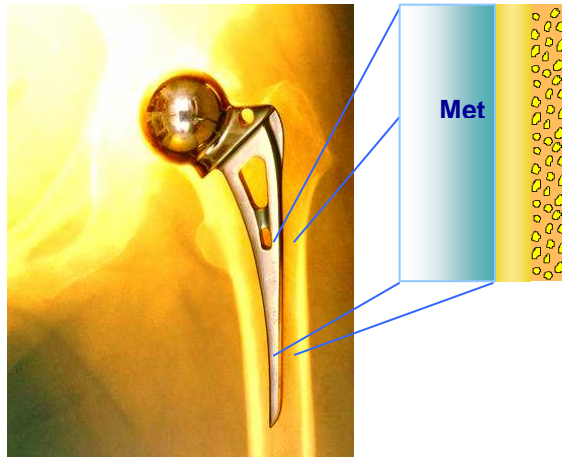


Fig. 1. Esquema de recubrimiento bicapa (primera capa protectora y segunda funcionalizada) sobre vástago de prótesis de cadera.

En el amplio campo de los recubrimientos sobre metales, otra técnica con mucho potencial para el desarrollo de recubrimientos funcionales para implantes es la deposición electroforética [20], donde el esquema de deposición se muestra en la Figura 2. Mediante esta técnica pueden obtenerse recubrimientos continuos y de espesores considerables, a temperaturas bajas y con equipamiento relativamente sencillo. La solución o suspensión a partir de la cual se generará el recubrimiento debe ser conductora y puede ser funcionalizada con un sinnúmero de partículas o moléculas para otorgarle a la película capacidades especiales.

La solución que puede utilizarse en el proceso de deposición electroforética (EPD, por sus siglas en inglés) puede ser un biopolímero o polímero de origen natural como quitosano, gelatina o proteínas de soja, por nombrar algunos [21]. Esto puede generar recubrimientos biológicamente más estables aunque menos protectores a la corrosión.

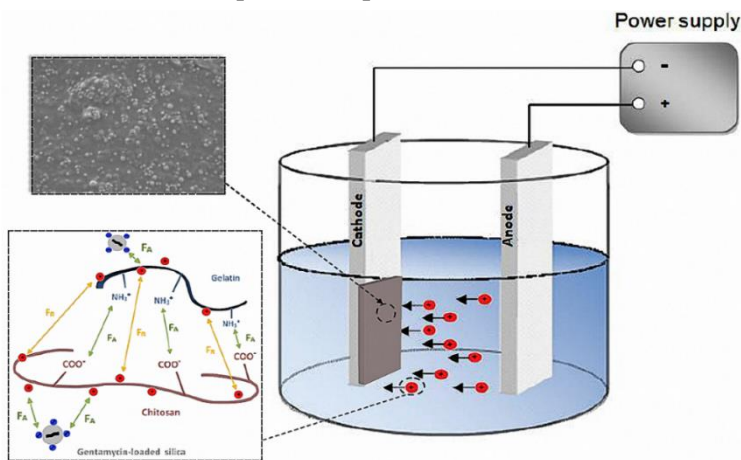


Fig. 2. Esquema del proceso de deposición electroforética, para generar un recubrimiento con biopolímeros y partículas a partir de la suspensión.

3. Recubrimientos sobre implantes temporarios

Hoy en día, existe un creciente interés en la producción de nuevos materiales biodegradables para dispositivos de fijación de fracturas, principalmente para evitar la necesidad de un segundo procedimiento quirúrgico para la extracción del implante, lo que implica mayores riesgos para la salud y costos económicos. Entre los potenciales metales biodegradables, hay un creciente interés hacia el magnesio (Mg) y sus aleaciones, debido a sus propiedades mecánicas similares a las de los huesos (ver Tabla I), por lo que el llamado “stress shielding” o desfasaje de propiedades en la interface ímplate-hueso, sería evitado. Además los iones Mg liberados a los tejidos biológicos como consecuencia de la degradación o disolución del material, no son tóxicos y aun más, se presentan como un elemento esencial para el metabolismo humano (ref). Sin embargo, la corrosión acelerada de Mg en medios acuosos genera desprendimiento de gas hidrógeno [22], lo que podría causar dolor e hinchazón en la zona implantada. Una estrategia para enfrentar esta desventaja principal del Mg y sus aleaciones es proteger el metal con un recubrimiento degradable durante la primera etapa de implantación [23]. Este recubrimiento debe ser adherente para evitar el estallido inicial de la evolución del hidrógeno, pero luego desaparecer lentamente, descubriendo el magnesio a una velocidad controlada, segura para los tejidos circundantes. Además de la función protectora de los recubrimientos, se pueden diseñar otras propiedades para esa superficie para mejorar el rendimiento del implante, como ser biocompatible, bioactivo, antiinflamatorio, antibacteriano, hemocompatible, etc.

Por ejemplo, los vidrios bioactivos ya mencionados anteriormente, han sido investigados para su aplicación en el campo de la reparación ósea debido a su capacidad de formar un enlace con el hueso vivo, una propiedad conocida como bioactividad. Los vidrios bioactivos se han incorporado con éxito a los recubrimientos para aleaciones de Mg, utilizando diferentes técnicas como el recubrimiento por inmersión o por EPD, lo que aumentó la resistencia a la corrosión y bioactividad, en comparación con el material desnudo. También es posible retardar la degradación de aleaciones de Mg por deposición de soluciones base sílice cargadas fuertemente con vidrios bioactivos, por medio de spray a baja temperatura. Esto permite también dopar las capas con diferentes partículas con potencialidad antibacteriana o antiinflamatoria, por ejemplo.

4. Adhesión, dureza y propiedades elásticas

La protección y funcionalización de los materiales metálicos utilizados como implantes ortopédicos extracorpóreos, permanentes o temporarios, también debe analizarse en términos mecánicos. La adhesión del recubrimiento al metal es un elemento esencial para el correcto desempeño del recubrimiento en el implante, así como su resistencia al rayado o impacto en los estadios tempranos de su implantación.

Hay diferentes maneras de evaluar la adhesión de un recubrimiento a un sustrato. La más sencilla y que está regida por la norma ASTM D3359 de utilización industrial, es la del llamado tape-test (ensayo de cinta, en inglés), donde al sustrato recubierto se le genera una cuadrícula por rayado con algún tipo de cuchilla, se le adhiere una cinta de pegar y luego se extrae con un cierto ángulo y velocidad. A partir de las zonas del recubrimiento que se levantaron o no dentro de la cuadrícula, se evalúa de forma cualitativa la adhesión del mismo al sustrato.

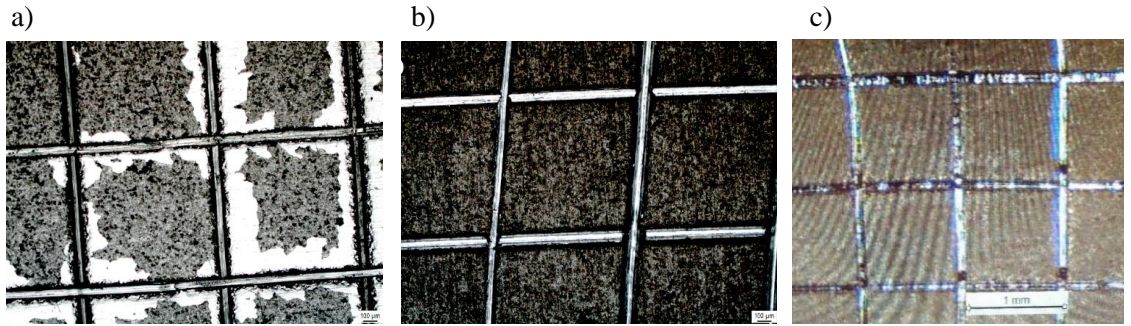


Fig. 3. Tres ensayos de adhesión según norma ASTM D3359, a) recubrimiento por EPD de quitosano/gelatina/nanoparticulas sobre AISI 316L, b) recubrimiento por EPD de quitosano/gelatina/nanoparticulas sobre titanio, c) recubrimiento por spray de TEOS-MTES y biovidrio sobre AZ91.

En la Figura 3 se muestran dos ensayos de adhesión por tape-test para muestras de acero inoxidable 316L y de titanio recubiertas por EPD con quitosano y gelatina, con nanoparticulas antibacteriales. Se puede ver como la adherencia de las capas sobre titanio es mejor a las de acero inoxidable. Esto se debe a que la rugosidad de las muestras de titanio fue logrado con un pulido con lija 600 con el fin de lograr mayor activación mecánica y rugosidad de la superficie. Las muestras de AISI 316L se utilizaron con acabado superficial pulido proveniente de fábrica.

Otra manera de evaluar la adhesión de un recubrimiento es con métodos de pull-out o pull-off, con ensayos mecánicos de tracción o compresión. En estos ensayos, dos placas recubiertas de adhieren entre sí solapando parte de sus áreas, con un adhesivo acrílico o epoxi de alta resistencia para asegurar que la ruptura será entre el sustrato metálico y el recubrimiento. Una posible configuración es mostrada en la Figura 4.

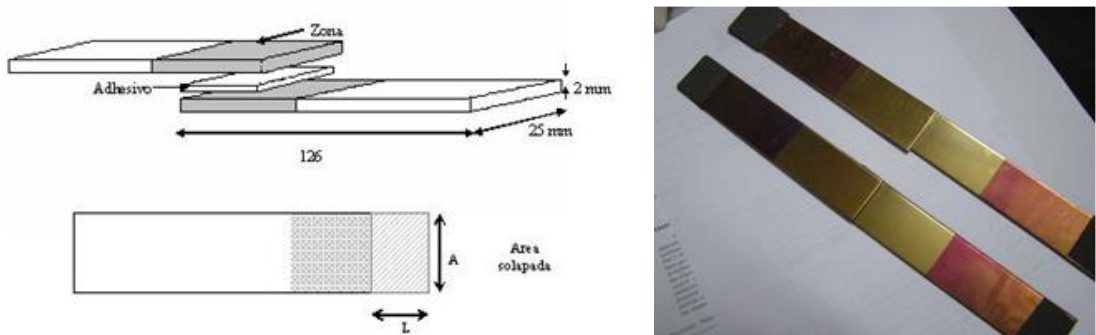


Fig. 4. Esquema de las probetas para ensayos de resistencia en tracción e imágenes de las probetas a ensayar.

Este tipo de ensayos permite el cálculo o estimación de propiedades adhesivas en escala macroscópica, ya que se basa en conceptos estadísticos y en un gran número de muestras para tener resultados representativos. Un ejemplo se puede ver en la Figura 5 para medir la adhesión de recubrimientos de tetraetoxisilano y metiltrietoxisilano (TEOS y MTES) realizados por sol-gel y depositados por inmersión extracción sobre muestras de acero inoxidable 316L. Puede verse en las curvas de ensayos de tracción (Figura 5 b) cuándo sucede la ruptura de las

interfaces recubrimiento-sustrato, y la variabilidad de los resultados obtenidos. Mediante observación al microscopio puede determinarse que la ruptura ocurre en la interface recubrimiento/sustrato y no en la recubrimiento/adhesivo (Figura c).

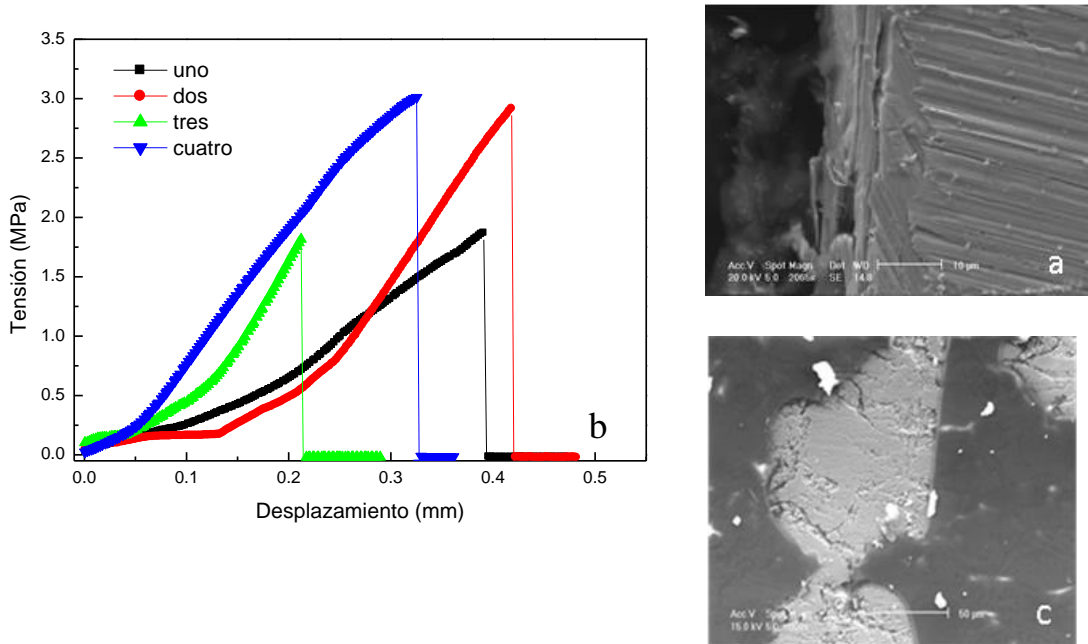


Fig. 5. Recubrimiento de TEOS-MTES sobre acero inoxidable 316L: a) corte transversal del recubrimiento/sustrato, b) ensayo de tracción de muestras solapadas pegadas con adhesivo especial, y c) superficie de rotura luego del ensayo.

La técnica de nanoindentación instrumentada actualmente es ampliamente utilizada para el análisis y caracterización de películas superficiales ya que, mediante el procesamiento de los datos y pequeños desplazamientos del indentador en la capa, pueden medirse propiedades mecánicas punto a punto del sistema recubrimiento-sustrato.

Las propiedades mecánicas elasto-plásticas de las películas a base de óxido se estudiaron utilizando la técnica de nanoindentación en diferentes trabajos, con el objetivo de conocer sus propiedades y extrapolar su comportamiento como recubrimiento de implante intracorpóreo. Se pueden determinar tanto el módulo de Young (E) como la dureza (H), y se pueden analizar otros datos relevantes de las películas a partir de las curvas de carga vs. desplazamiento generadas cuando un indentador de geometría conocida penetra en un material con carga y velocidad controlada (Figura 6). Este tipo de análisis fue primeramente planteado por Oliver y Pharr en 1992 [24], y luego se anexaron modificaciones y correcciones al procesamiento de los datos, como los propuestos por Sneddon y Nix. Para poder medir punto a punto el desplazamiento del indentador en la superficie se utiliza un equipo nanoindenter con un módulo de rigidez continua (CSM), que permite la medición continua de la rigidez de contacto (S) y la carga (P) en función de la profundidad de penetración (h).

Los resultados se analizan de acuerdo con:

$$S = 2aE_r = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}, \quad (1)$$

donde a es el radio de contacto y A es el área proyectada. La rigidez S se calcula como la pendiente de la primera sección de la curva de descarga $S=dP/dh$, como se muestra en la Figura 6. En esta Figura, se muestra un gráfico esquemático de los datos de carga versus desplazamiento de penetración para una indentación: h_{max} es el desplazamiento máximo a la carga máxima aplicada P_{max} y h_f es la profundidad final de la impronta de contacto después de la descarga. E_r es el módulo reducido definido a través de la ecuación:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}, \quad (2)$$

donde E y ν son el módulo de Young y la relación de Poisson de la muestra, respectivamente, y E_i y ν_i tienen el mismo significado para el penetrador en sí ($E_i = 1140$ GPa y $\nu_i = 0.07$ para un penetrador de diamante tipo Berkovich). También para un indentador tipo Berkovich, el valor de β es 1.034. La dureza H se calcula simplemente como la carga máxima aplicada P_{max} dividida por el área proyectada para esa carga A_c .

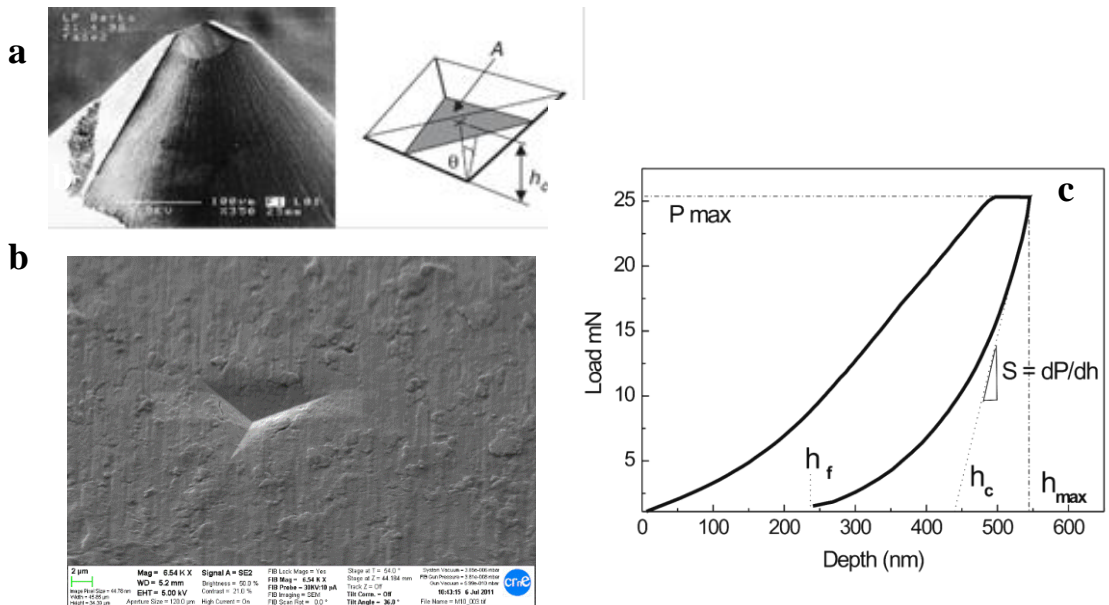


Fig. 6. a) Imagen y diagrama de un indentador tipo Berkovich con sus dimensiones características, b) impronta generada en un recubrimiento de TEOS-MTES por el indentador luego de la descarga, y c) curva típica de carga vs. Desplazamiento mostrando los parámetros que se obtienen de cada ensayo.

Durante la nanoindentación de películas delgadas, es posible que las propiedades mecánicas medidas estén influenciadas por el sustrato, especialmente el módulo de Young, donde generalmente se supone que la respuesta será una combinación del recubrimiento y el sustrato [25]. Para profundidades de penetración por debajo de un décimo del espesor del recubrimiento se considera que se están midiendo las propiedades de la película.

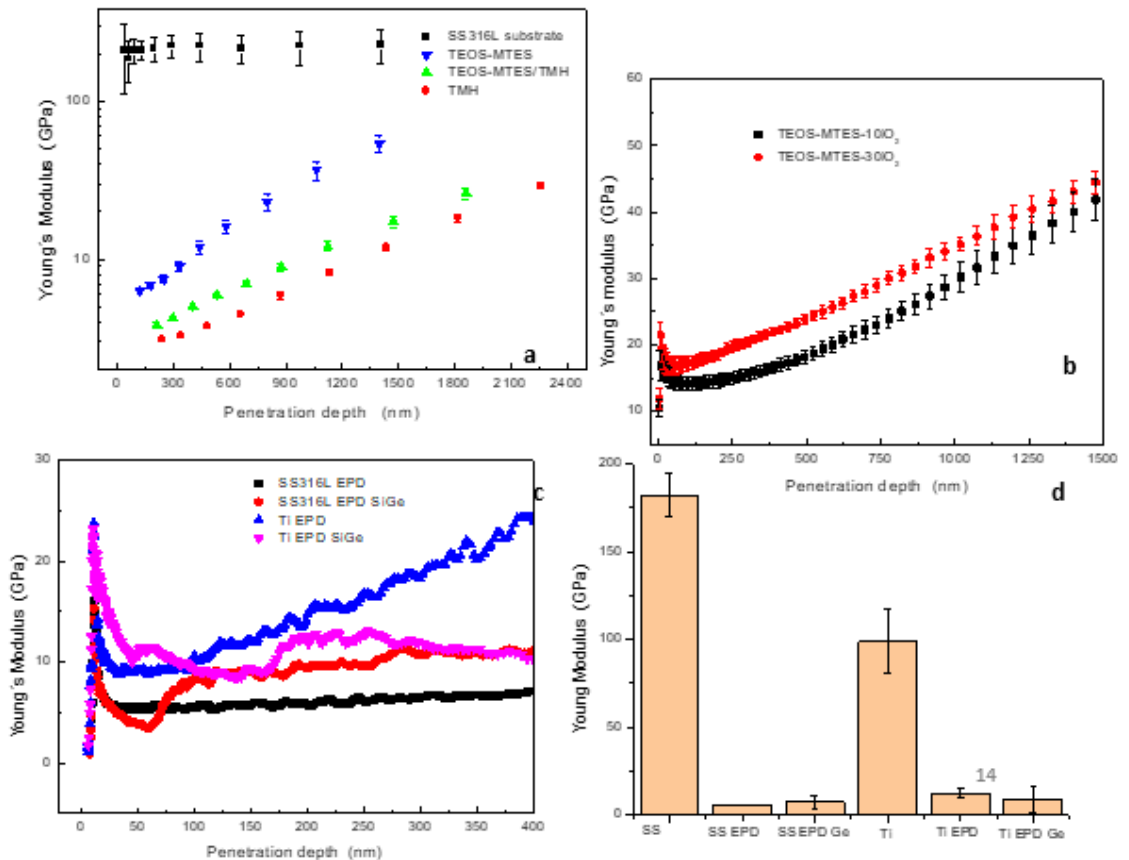


Fig. 7. Ejemplo de curvas de Modulo de Young vs penetración en las capas para diferentes sistemas en sustratos de AISI 316L y titanio. a) Recubrimientos de TEOS-MTES, TMH (con más contenido orgánico) y capas mixtas, sobre acero inoxidable [26], b) recubrimientos de TEOS-MTES conteniendo 10 y 30% en peso de nanoparticulas de SiO₂ [27], c) recubrimientos por EPD de quitosano y gelatina con y sin nanoparticulas de sílice dopadas con gentamicina, sobre acero inoxidable y titanio. d) Valores obtenidos de los recubrimientos estudiados en c) en el 10% del espesor del recubrimiento.

Para extraer los valores del recubrimiento, generalmente se realiza un modelado de la respuesta combinada, ya sea para el módulo elástico o para la dureza. Estos modelos generalmente asumen un comportamiento lineal isotrópico de los materiales. En la Figura 7 se muestran diferentes casos de recubrimientos realizados sobre metales de uso en implantología (acero inoxidable y titanio), a modo de ejemplo, en función de la penetración en el espesor de la película (Figura 7 a, b y c). Se muestra como se ve la influencia de un sustrato duro en los recubrimientos blandos, y cómo también se ven los efectos de diferente proporción de nanoparticulas de refuerzo (Fig. 7 b) en el módulo elástico del recubrimiento. Cabe destacarse que lo que se busca lograr es la disminución en las propiedades mecánicas del recubrimiento,

como el Módulo elástico, para evitar el desfase de propiedades elásticas de la interfase, el stress yielding. Como puede verse comparando con los valores del módulo de Young del hueso cortical, que se denotan en la Tabla I, se generaría un gradiente de Modulo desde el hueso hasta el implante.

Los ensayos de rayado son ampliamente conocidos para obtener las propiedades de dureza superficial o fricción inherentes a la superficie de un cierto material. Pero para el caso de recubrimientos o películas superficiales también puede ser muy útil, además de para conocer propiedades de fricción, para conocer las cargas máximas paralelas que puede soportar un material antes de deformar o desprender el recubrimiento. Esto también nos lleva a poder analizar los eventos físicos que están asociados a estas deformaciones.

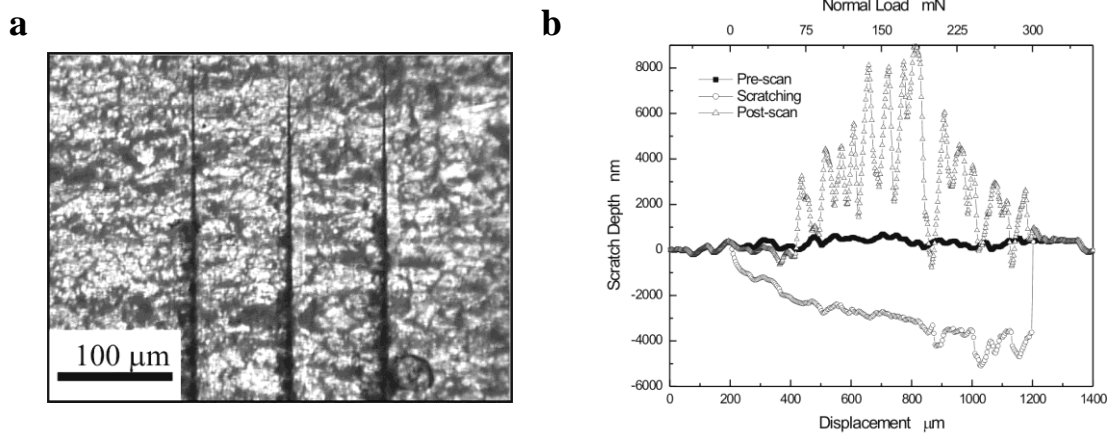


Fig. 8. Ensayos de nanorrayado realizados sobre bicapa de TEOS-MTES y TMH sobre AISI 316L. a) Micrografía de los surcos generados mostrando carga de ruptura, b) ensayos de nanorrayado instrumentado con curvas de prerayado, scan y post rayado [28].

Los equipos de nanoindentación más completos también permiten realizar tests de nano-scratch, con un complemento que permite la medición de fuerzas laterales. En estos ensayos generalmente se realizan tres pasadas sobre un mismo surco de rayado: la primera es con cargas muy bajas, para evaluar la rugosidad y superficie de la muestra, la segunda es con carga creciente a una dada velocidad de barrido lateral, y la tercera es como la primera, con baja carga aplicada, para determinar los daños causados en la superficie. Un ejemplo de tales medidas se muestra en la Figura 8. Las fuerzas laterales o de fricción son calculadas a partir del sensor de esfuerzos transversales que tiene el equipo, y a su vez a partir de eso puede calcularse el coeficiente de fricción de las superficies dividiendo esta fuerza lateral por la fuerza normal aplicada [29].

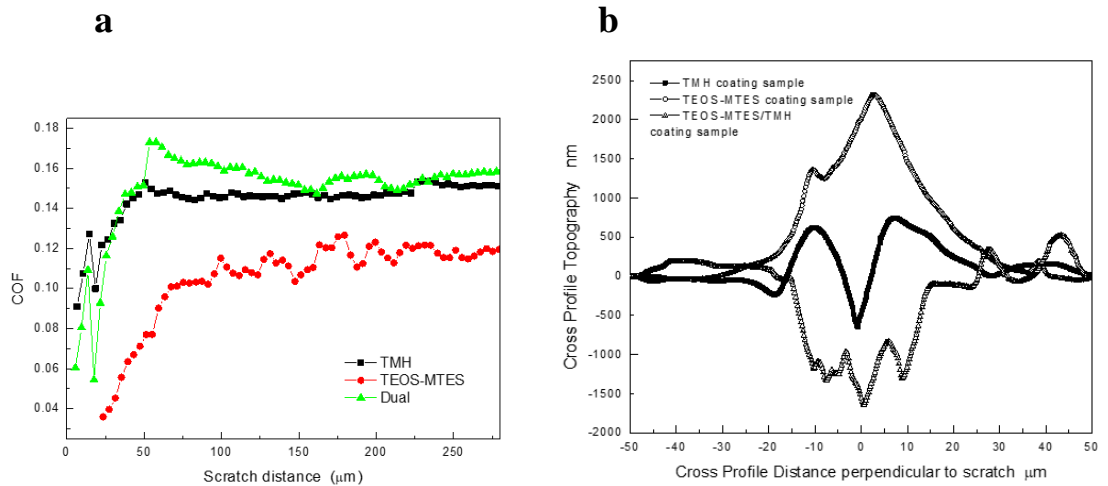


Fig. 9. a) Coeficiente de fricción para implantes de SS recubiertos con TEOS-MTES y una capa híbrida más orgánica (TMH) separadamente, y las dos en conjunto, b) perfil de corte del surco de rayado de los tres sistemas estudiados.

En la Figura 9 puede verse cómo cambia el coeficiente de fricción (COF) en una superficie de implante de acero inoxidable recubierta con diferentes tipos de capas, más inorgánicas (TEOS-MTES) o más orgánicas (TMH), o la combinación de las dos. Se muestra también que el COF aumenta y se mantiene constante cuando el contacto es con superficies más “blandas”. También debe ser evaluado el residuo o deformación que se genera en el rayado, el cual se ve en la Figura 9 b. Los recubrimientos más duros generan, a partir de la carga de rotura o desprendimiento, residuos que van al surco de rayado. Por otro lado, los recubrimientos más plásticos, como el TMH, sufren deformación plástica y no producen tantas partículas de desgaste.

Conclusiones

La utilización de implantes metálicos intracorpóreos tiene muchas virtudes cuando se habla de altas propiedades de resistencia mecánica. Pero algunos de ellos sufren degradación, o requieren que se modifique su superficie para aumentar su bioactividad. Es donde los recubrimientos funcionales son utilizados. Pero estos recubrimientos deben cumplir con requisitos elementales que les permitan, además de ser funcionales, no deteriorarse en el corto plazo, poseer buena adherencia, y adecuadas propiedades elasto-plásticas. Una completa, integral y profunda caracterización de la adhesión del recubrimiento al sustrato, de los coeficientes de fricción y desgaste, y el módulo elástico y dureza de la interfase que estará en contacto con el tejido óseo, permiten aseverar que el implante recubierto tendrá una correcta prestación en servicio, tanto en la colocación como en su vida útil.

Agradecimientos

Este trabajo está dedicado a la dulce memoria de la Dra. Ana Lia Cavalieri, una de mis directoras de tesis doctoral. También para la Prof. Alicia Durán, a quién le debía este

trabajo. Quiero agradecer al CONICET, a la UNMdP por mis lugares de trabajo, a la Fundación Alexander von Humboldt por los subsidios recibidos, y muy especialmente a la Prof. Silvia Ceré, por ser la cabeza y el corazón de este hermoso equipo del que formo parte.

Referencias

- [1] N.C. Tejwani, & I. Immerman, *Clin. Orthop. Relat. Res.* **466**, 2861 (2008).
- [2] Q. Chen, & G.A. Thouas, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* **87**, 1 (2015).
- [3] J.A. Helsen, & H. Jurgen Breme, *John Wiley Sons , Engl.* (1998).
- [4] T. Kraus, S.F. Fischerauer, A.C. Hännzi, P.J. Uggowitzzer, J.F. Löffler, & A.M. Weinberg, *Acta Biomater.* **8**, 1230 (2012).
- [5] A. Dehghan-Manshadi, D.H. StJohn, & M.S. Dargusch, *Mater. (Basel, Switzerland).* **12**, (2019).
- [6] R.F. V Villamil, H. Aranha, M.L. Chaves de Andrade Alfonso, M. Tomanik Mercadante, & S.M. Leite Agostinho, *Rev. Bras. Ortop.* **37**, 471 (2002).
- [7] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, & G. Dias, *Biomaterials.* **27**, 1728 (2006).
- [8] C. Berbecaru, H. V Alexandru, A. Ianculescu, A. Popescu, G. Socol, F. Sima, & I. Mihailescu, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5476 (2009).
<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6THY-4T84JWN-B/2/175282f539fce2a0d901b30cb2cd93d3>.
- [9] L. Le Guéhennec, A. Soueidan, P. Layrolle, & Y. Amouriq, *Dent. Mater.* **23**, 844 (2007).
<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VP3-4KMYFY5-1/2/04a9543aa9f72802c4be5628e4796d41>.
- [10] F. Pishbin, V. Mouriño, S. Flor, S. Kreppel, V. Salih, M.P. Ryan, & A.R. Boccaccini, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **6**, 8796 (2014).
- [11] F. Pishbin, A. Simchi, M.P. Ryan, & A.R. Boccaccini, *Surf. Coatings Technol.* **205**, 5260 (2011).
- [12] J. Ballarre, S.A. Pellice, W.H. Schreiner, & S. Ceré, *Key Eng. Mater.* **396–398**, 311 (2009).
- [13] Y. Shibata, & Y. Tanimoto, *J. Prosthodont. Res.* **59** 20 (2015).
- [14] C.M. Lepienski, & C.E. Foerster, *Hari Singh Nalwa, Ed., Am. Sci. Publ. Stevenson Ranch USA.* (2004).
- [15] W.C. Oliver, & G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **19**, 3 (2004).
- [16] X. Zhang, L. Hu, & D. Sun, *Acta Mater.* **54**, 5469 (2006).
- [17] O. Peitl, E.D. Zanolto, & L.L. Hench, *J Non-Cryst Solids.* **292**, 115 (2001).
- [18] A. Durán, A. Conde, A. Gomez Coedo, T. Dorado, C. García, & S.M. Ceré, *J. Mater. Chem.* **14**, 2282 (2004).
- [19] J. Ballarre, Y. Liu, E. Mendoza, H. Schell, F. Díaz, J.C. Orellano, P. Fratzl, C. García, & S.M. Ceré, *Int. J. Nano Biomater.* **4**, 33 (2012).
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84864559474&partnerID=40&md5=1197f57c34b174705d918fde93114cc1>.
- [20] E. Avcu, F.E. Baştan, H.Z. Abdullah, M.A.U. Rehman, Y.Y. Avcu, & A.R. Boccaccini, *Prog. Mater. Sci.* **103**, 69 (2019).
- [21] J. Ballarre, T. Aydemir, L. Liverani, J.A. Roether, W.H. Goldmann, & A.R. Boccaccini, *Surf. Coatings Technol.* **381**, (2020).

- [22] G. Song, & A. Atrens, *Adv. Eng. Mater.* **5**, 837 (2003).
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-1342283923&partnerID=40&md5=d723bc7a1c516c8df7eb602b375734bb>.
- [23] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, & G. Dias, *Biomaterials.* **27**, 1728 (2006).
- [24] W.C. Oliver, & G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [25] S. Bec, A. Tonck, & J.L. Loubet, *Philos. Mag.* **86**, 5347 (2006).
- [26] J. Ballarre, D.A. López, & A.L. Cavalieri, *Thin Solid Films.* **516**, 1082 (2008).
- [27] J. Ballarre, E. Jimenez-Pique, M. Anglada, S. Pellice, & A.L. Cavalieri, *Surf Coat Technol.* **203**, 3325 (2009).
- [28] J. Ballarre, D.A. López, & A.L. Cavalieri, *Wear.* **266**, 1165 (2009).
<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V5B-4W04KF0-C/2/3afde20052197a6d2be57bdd66599836>.
- [29] T.W. Scharf, & J.A. Barnard, *Thin Solid Films.* **308–309**, 340 (1997).

[Este trabajo está basado principalmente en los resultados publicados en las referencias [26], [27] y [28]].

Manuscrito recibido el 30 de marzo de 2020.

Aceptado el 20 de abril de 2020.