

## RESUMEN

Los implantes dentales han permitido revolucionar el campo de la restauración dental. En efecto desde hace pocos años nació un gran numero de empresas fabricantes de implantes dentales que siempre mejoran su productos.

Este proyecto tiene como objetivo mejorar la estética de los implantes dentales de titanio por la deposición de una capa de circona en su superficie. En efecto la estética es uno de los factores más importante en odontología. El problema de los implantes de titanio es que en el caso de retracción gingival puede aparecer un ribete de color metálico detrás de la corona. Como la circona es de color blanco, un recubrimiento sobre implantes de titanio permitirá borrar esta desventaja.

El recubrimiento de circona se hace mediante una solución de sol-gel de circona. Las probetas son placas de Ti6Al4V, anodizadas y no anodizadas que se sumergen dentro de esta solución. Las probetas fueron sometidas después a un tratamiento térmico para que la capa de circona quede fijada. Después de realizar ensayos preliminares, se decidió estudiar probetas que sufrieron tratamiento térmico a 500°C y 650°C. Para aumentar el espesor del recubrimiento se depositaron varias capas.

No se consiguió depositar más de tres capas de circona sobre las probetas entonces el espesor de recubrimiento es tan delgado que no da un color blanco a las probetas.

Se realizaron estudios de microscopia, de rugosidad, de corrosión y de mojabilidad sobre las probetas. Estos estudios permitieron mostrar que el recubrimiento de circona tiene una mayor adherencia cuando las probetas son anodizadas previamente y que el aumento de la temperatura de tratamiento térmico aumenta el número de grietas en la capa. Ya que el Ti6Al4V tenga una resistencia muy buena en medio fisiológico, los ensayos de corrosión permitieron demostrar que la presencia de un recubrimiento de circona empeora esta resistencia a la corrosión. Se demostró también que el recubrimiento de circona disminuye la rugosidad y disminuye también la mojabilidad del Ti6Al4V. Se sabe que la disminución de la rugosidad y de la mojabilidad tiene un efecto adverso en la osteointegración.

Este proyecto permitió mostrar que un recubrimiento de circona podría mejorar la estética de los implantes aunque no ayudará ni en la osteointegración ni en la cicatrización ósea.

Para conseguir tener un recubrimiento de espesor más importante, es decir un recubrimiento blanco, este proyecto debe ser continuado en el futuro





# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>ÍNDICE</b>	<b>3</b>
<b>1 PREFACIO</b>	<b>5</b>
1.1 Implantes dentales.....	5
1.2 Materiales empleados.....	6
1.2.1 Implantes de titanio.....	6
1.2.2 Implantes de circona.....	7
1.2.3 Degradación hidrotérmica de la circona .....	9
1.2.4 El Sol-gel .....	11
1.2.5 Adherencia del recubrimiento de sol-gel en el sustrato de Ti6Al4V .....	11
<b>2 INTRODUCCIÓN</b>	<b>12</b>
2.1 Objetivos del proyecto .....	12
2.2 Abast del projecte .....	12
<b>3 MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>13</b>
3.1 Preparación de las probetas.....	13
3.1.1 Preparación de la solución de sol-gel.....	13
3.1.2 Preparación de las placas de Ti6Al4V.....	16
3.1.3 Ensayos preliminares de tratamiento térmico.....	18
3.2 Estudio preliminar del titanio.....	24
3.3 Microscopia óptica .....	25
3.4 Microscopia electrónica de barrido .....	25
3.5 Ensayos de corrosión .....	27
3.5.1 Introducción .....	27
3.5.2 Técnica del ensayo.....	27
3.6 Ensayos de rugosidad .....	28
3.6.1 Perfilometría de contacto.....	29
3.6.2 Microscopia óptica interferométrica .....	29
3.7 Angulo de contacto .....	30
<b>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>33</b>
4.1 Microscopia óptica .....	33
4.1.1 Determinación del espesor de capa .....	33
4.1.2 Estudios de la superficie.....	34
4.2 Microscopia electrónica del barrido.....	36
4.2.1 Probetas de una capa.....	37



4.2.2	Probetas de dos capas .....	37
4.2.3	Probetas de tres capas .....	38
4.2.4	Conclusiones de las observaciones microscópicas .....	38
4.3	Ensayos de corrosión .....	39
4.3.1	Resistencia a la corrosión en función del número de capa .....	40
4.3.2	Comparación de probetas anodizadas y no anodizadas .....	44
4.3.3	Comparación de probetas tratadas a 500°C y a 650°C .....	45
4.4	Ensayos de rugosidad .....	45
4.4.1	Probetas no anodizadas con tratamiento térmico a 500°C .....	46
4.4.2	Probetas anodizadas con tratamiento térmico a 500°C .....	47
4.4.3	Probetas no anodizadas con tratamiento térmico a 650°C .....	48
4.4.4	Probetas anodizadas con tratamiento térmico a 650°C .....	50
4.4.5	Observación general .....	51
4.5	Angulo de contacto .....	51
4.5.1	Resultados encontrados después de dos segundos .....	51
4.5.2	Evolución del ángulo de contacto con el tiempo .....	52
<b>5</b>	<b>OBJETIVOS FUTUROS</b> _____	<b>54</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSIÓN</b> _____	<b>56</b>
<b>7</b>	<b>ESTUDIO ECONÓMICO</b> _____	<b>57</b>
7.1	Costes de materiales y productos químicos .....	57
7.2	Costes de equipo y salario del proyectista .....	58
7.3	Coste total del proyecto .....	58
<b>8</b>	<b>IMPACTO MEDIAMBIENTAL</b> _____	<b>60</b>
8.1	Posible radiactividad de la circonita .....	60
8.1.1	La radiactividad de circonita como biomaterial .....	60
8.1.2	La absorción de radiación .....	61
8.2	Impacto medioambiental del proyecto .....	61
8.2.1	Manipulación de materiales y productos .....	61
8.2.2	Características de los equipos e instalaciones .....	63
8.2.3	Servicios generales .....	64
<b>9</b>	<b>AGRADECIMIENTOS</b> _____	<b>65</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b> _____	<b>66</b>
	<b>ANEXO A :</b> _____	<b>68</b>
	<b>ANEXO B :</b> _____	<b>71</b>



# 1 Prefacio

## 1.1 Implantes dentales

Desde hace poco tiempo las personas que habían perdido uno o varios dientes solo tenían como alternativas de tratamiento puentes fijos, puentes removibles o dentaduras totales. Pero estos tipos de tratamientos no cumplían bien sus funciones en la mayoría de los casos. Los implantes dentales han permitido revolucionar los métodos de restauración de dientes. [2]

Un implante dental es una raíz artificial, un tipo de tornillo de titanio o de circona que se coloca dentro del hueso alveolar para sustituir una o varios dientes.

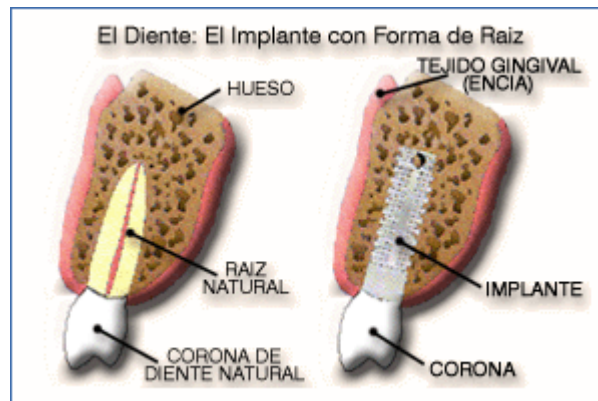


Fig.1.1 : Esquemas de dientes natural y de implante dental

El cirujano adapta la longitud, el diámetro y la forma del implante al caso gracias a un examen radiológico que permite mirar la estructura anatómica y evitar dañar a las raíces de los dientes vecinos.



Fig1.2 : Radiografía de un implante ya colocado



Los implantes dentales permiten a las personas que los llevan vivir como si no tuvieran problemas de dentición, así que pueden comer, sonreír normalmente y sin complejos.

Una reconstrucción dental está compuesta de un pilar cuya función es sustituir la raíz del diente que falta y aguantar los esfuerzos mecánicos durante la masticación. El perno o muñón es la parte que sale de la encía y en la cual se pone la corona. La corona es la única pieza que se ve, es de color blanco.

## 1.2 Materiales empleados

### 1.2.1 Implantes de titanio

En la mayoría de los casos, se usa titanio puro o aleación de titanio. Las ventajas del titanio como implante es que es un metal no tóxico y en el cual se permite que haya una osteointegración, es decir que el hueso pueda formarse y crecer sobre el implante. De esta manera el implante está perfectamente bien adherido al hueso maxilar.

Aunque el 98% de los implantes dentales salen bien, el problema de los implantes dentales de titanio es más estético. De hecho algunas veces puede ocurrir una retracción de la encía y de hecho el metal del tornillo puede quedar a la vista.



*Fig 1.3 : Retracción gingival*

La utilidad del titanio como material biomédico radica en la falta de reacciones de rechazo por parte de los tejidos del cuerpo humano, debido principalmente a su alta resistencia a la corrosión en el medio fisiológico.

La aleación de titanio más usada comercialmente es una aleación  $\alpha/\beta$ , la Ti-6Al-4V, en ella se dedica la mitad de la producción mundial de titanio [1]. Esto se debe al excelente balance entre sus propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión y su buen comportamiento a temperaturas elevadas, debiendo destacarse también su capacidad para ser trabajada mecánicamente y modificar sus propiedades mediante tratamientos térmicos.



### 1.2.2 Implantes de circona

Los implantes de circona son menos empleados que los de titanio porque son más caros y sus propiedades mecánicas son peores que las del titanio. El principio ventaja de la circona en el caso de implantes dentales es sobre todo de tipo estético. En efecto, los implantes de circona son de color blanco y de esta manera no ocurre el problema de que se ve un ribete del color metálico detrás de la corona en el caso de retracción gingival.

Además la circona es una cerámica que tiene propiedades mecánicas interesantes debidas a sus diferentes estructuras cristalinas.

Los cristales de oxido de zirconio pueden organizarse de varias estructuras cristalinas: cúbica, tetragonal o monoclinica. La fase cúbica que se forma a alta temperatura presenta propiedades mecánicas muy malas. La fase que tiene propiedades mecánicas más altas es la fase tetragonal, pero esta fase no es estable. La fase monoclinica que es estable a temperatura ambiente, disminuye las propiedades mecánicas y puede contribuir a disminuir la cohesión de los granos y entonces la densidad de la cerámica. [3]

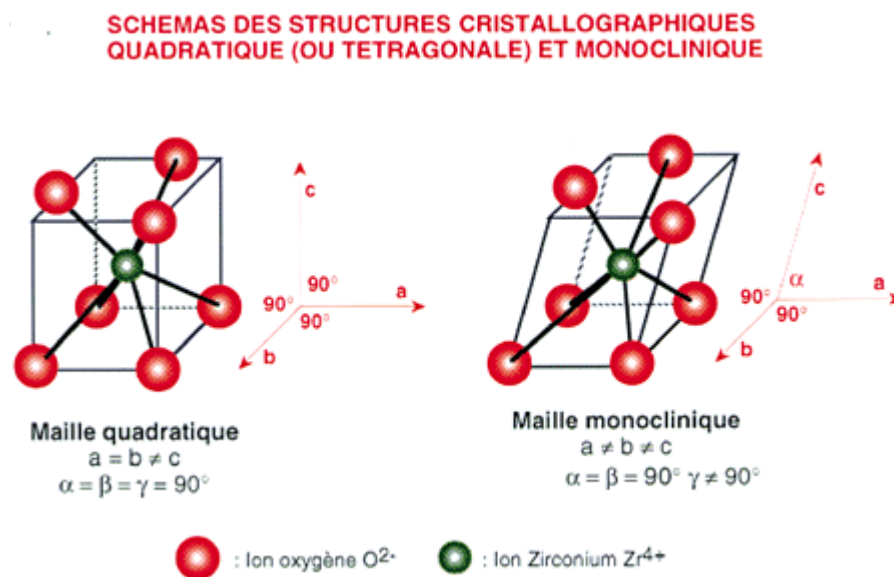


Fig 1.4 : Estructura tetragonal y monoclinica de del oxido de circonio



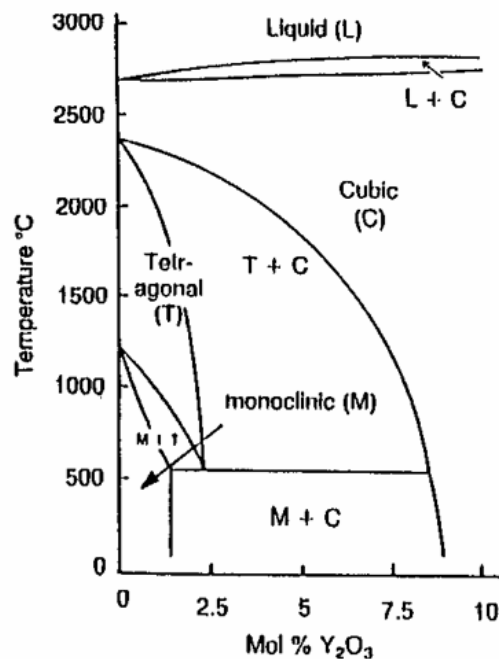


Fig 1.5 : Diagrama de fase  $ZrO_2-Y_2O_3$

En el diagrama de la figura 1.5 se sabe que a temperatura ambiente la fase estable es la fase monoclinica, pero se ha de recordar que este diagrama considera temperaturas de enfriamiento infinitamente lentas.

Cuanto más fino será el tamaño de grano, mejor será la tenacidad de nuestra pieza. Eso se puede explicar por el hecho de que cuando el tamaño de los granos es pequeño, una grieta debe recorrer un gran camino antes de que se produzca una fractura y los cambios de dirección de la grieta necesitan más energía para que se produzca la propagación. En la figura 1.6 está representada una grieta que se propaga a lo largo de los bordes de grano.



Fig 1.6 : Recorrido de una grieta dentro de un material con tamaño de grano pequeño y grande

La estructura tetragonal es más densa que la estructura monoclinica. Entonces cuando un grano tetragonal (no estable) va a pasar en su estado estable, es decir en estructura





monoclínica se va a producir un aumento de volumen de aproximadamente 4%. Este cambio de volumen con el cambio de fase es muy interesante porque es lo que hace que el óxido de zirconio tenga una tenacidad mucho más elevada que las demás cerámicas.

Cuando una grieta se propaga en la cerámica, y encuentra un grano tetragonal, va a dar energía al grano y el grano va a pasar en su estado estable. Es decir va pasar de la estructura tetragonal a la estructura monoclínica. Con este cambio el grano crece en volumen y cierra la punta de la grieta. Entonces la grieta ya no se propaga y el material no sufre fractura.

### 1.2.3 Degradación hidrotérmica de la circona

El problema principal de la circona es que se degrada a temperatura ambiente con el agua [4].

La degradación ocurre a través de una lenta transformación de fase tetragonal a monoclínica de los granos de la superficie en contacto con agua u otros medios que contienen agua. Esta transformación, que tiene como consecuencia el aumento de volumen de los granos, produce agrietamiento en la superficie, entonces esta degradación se traduce por una disminución de las propiedades mecánicas de la circona.



La degradación empieza desde la superficie y se propaga dentro de la pieza. La figura 1.7 representa el mecanismo que ocurre durante la degradación de la circona por el agua.

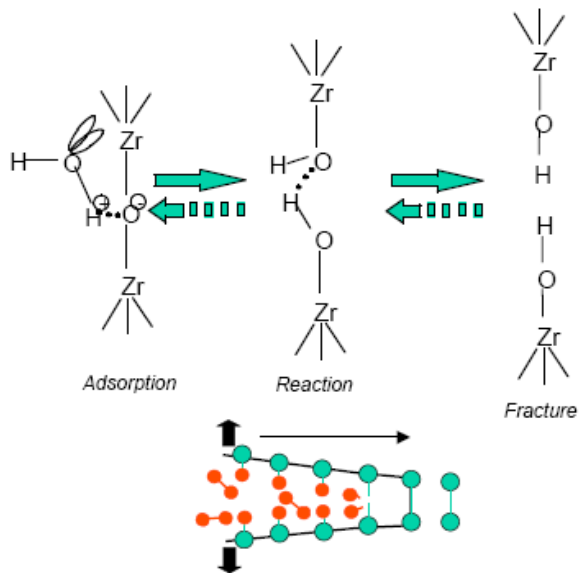


Fig 1.7: Mecanismo de degradación de la circona por el agua



### 1.2.4 El Sol-gel

El sol-gel es una técnica que permite obtener recubrimientos de materiales cerámicos. Se realiza mediante una solución que contiene los productos deseados. Se pone las probetas en las cuyas se desea el recubrimiento en la solución y después se hace un tratamiento térmico para que el recubrimiento quede fijado en las probetas. En este proyecto el sol-gel es una solución que contiene zirconio e itrio. Las probetas son placas de Ti6Al4V pulidas previamente.

### 1.2.5 Adherencia del recubrimiento de sol-gel en el sustrato de Ti6Al4V

La adherencia del recubrimiento de circona sobre el Ti6Al4V se explica por enlaces químicos. En la solución de sol-gel de circona se encuentran moléculas con un grupo alcoxido que pueden reaccionar con los grupos hidroxidos que están en la superficie del Ti6Al4V. La reacción que tiene lugar es una reacción de condensación como se lo puede ver en la figura 1.8. [5]

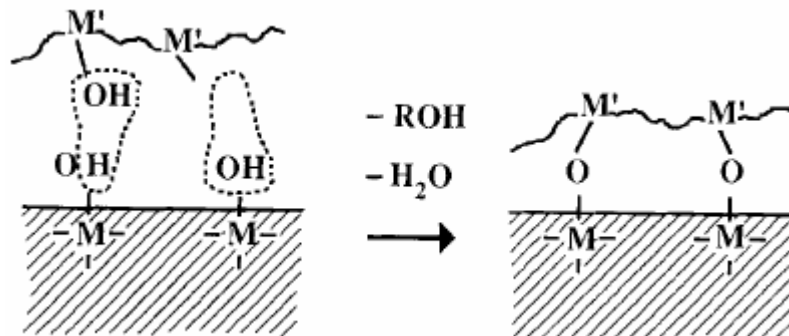


Fig 1.8 : Reacción de condensación en la superficie de Ti6Al4V



## 2 Introducción

### 2.1 Objetivos del proyecto

El objetivo del proyecto es conseguir depositar una capa de circona sobre una placa de Ti6Al4V. Eso debe permitir obtener un color blanco o rosa sobre el implante y de esta manera no se verá una línea metálica detrás de la corona en el caso de retracción gingival. Eso permitirá mejorar las propiedades estéticas del implante.

Le primera etapa será conseguir realizar probetas y luego analizar sus características frente a la corrosión, la variación de la rugosidad en función del numero de capa y de los tratamientos térmicos. En efecto la rugosidad influye sobre la osteointegración de un implante. Además se estudiará la mojabilidad de los recubrimientos ya que es una propiedad revelante en el caso de implantes.

### 2.2 Abast del projecte

Este proyecto pretende ser un acercamiento a la técnica de recubrimientos de circona sobre Ti6Al4V el cual deberá ser continuado en estudios futuros. Este proyecto no tiene como objetivo la determinación y la descripción del proceso de recubrimiento como producto listo para ser industrializado.



## 3 Materiales y métodos

### 3.1 Preparación de las probetas

#### 3.1.1 Preparación de la solución de sol-gel

El método Sol-Gel es una manera de producir materiales cerámicos a partir de una solución que contiene los productos deseados. El proceso Sol-Gel es empleado cada vez más para la preparación de una gran variedad de nuevos materiales.

El recubrimiento es una aplicación muy importante del sol-gel proceso, de hecho tiene las ventajas de necesitar equipamientos sencillos, de ser barato y de permitir hacer grandes superficies de recubrimiento.

El componente principal de esta solución es el zirconium n-propoxide (ZNP). La solución fue hecha gracias a informaciones que se encuentran en artículos [6]. El ZNP/PrOH/H<sub>2</sub>O/HNO<sub>3</sub> ratio molar final es el siguiente: 1/15/5/1 y la viscosidad de la solución debe ser de 4,4cP.

La preparación se hace en dos etapas, de hecho se hace una primera solución que contiene el ZNP y una segunda que contiene el acetato de itrio.

#### 1° Solución

Durante todo el tiempo de preparación se agita la solución con un agitador magnético.

En primer lugar se conecta una bombona de argón a un tubo de goma y al extremo del tubo se conecta una jeringa. Se pone septums sobre un balón de dos cuellos. Se pone una aguja en cada septum y en una de ella se pone la jeringa del tubo de argón. Esta instalación permite extraer el aire de balón.

De hecho se interesa tener una atmósfera sin aire y con la menos agua posible para evitar la precipitación del zirconio que es muy reactivo con el agua. El complejo que se forma entre el zirconio y el agua es un hidróxido: Zr(OH)<sub>4</sub>.

Se introduce 50 mL de ZNP con la pipeta de manera rápida para evitar que el ZNP sea en contacto con el aire. Como el argón es un gas pesado (masa volumica= 1,784 kg/m<sup>3</sup> [7]) queda en el balón cuando se saca un septum, al contrario del nitrógeno (masa volumica=1,2506 kg/m<sup>3</sup> [8]). Además el ZNP es un líquido bastante viscoso y es difícil introducirlo por la jeringa. Se introducen 50ml de 1-PrOH por la jeringa para evitar introducir



aire dentro del balón. La última etapa es introducir 4 mL de ácido nítrico por la pipeta. No se introduce por la jeringa porque si se hace así puede ocurrir una reacción exotérmica violenta dentro de la jeringa.

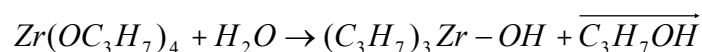
## 2° Solución

En un vaso de precipitados, se vierte 1,75 g de acetato de itrio (AcY), se introduce 55 mL de 1-PrOH y 6 mL de HNO<sub>3</sub>

Se introduce la 2° solución dentro del balón de la primera y se deja agitando y tapando durante una hora. Se añade 1 mL de agua y se deja agitando y tapando de nuevo durante 10 h.

Las reacciones químicas que ocurren en la solución de sol-gel son las siguientes [9]:

En primer lugar ocurre una hidrólisis del ZNP :  $Zr(OC_3H_7)_4$



El propanol, producto de esta reacción se evapora.

La reacción que ocurre después es una condensación:



Esta reacción se produce también con el tiempo. En efecto es parecida a una reacción de polimerización y la viscosidad de la solución aumenta con el tiempo. De hecho la primera solución que fue preparada está ahora como un sólido.

Es importante conservar esta solución dentro de una botella tapada para evitar la evaporación de los productos y evitar el aumento de la viscosidad. Además la solución se conserva en un congelador para frenar la reacción.

El proceso de sol-gel permite obtener un recubrimiento de cerámica sobre sustrato metálico. Su ventaja es que se puede obtener una cerámica con una microestructura precisa y que se puede controlar la producción de una cerámica amorfa o cristalina. Además se pueden hacer sobre piezas de formas bastantes complejas.

La figura 3.1 representa lo que ocurre cuando se saca la placa de titanio de la solución de sol-gel.



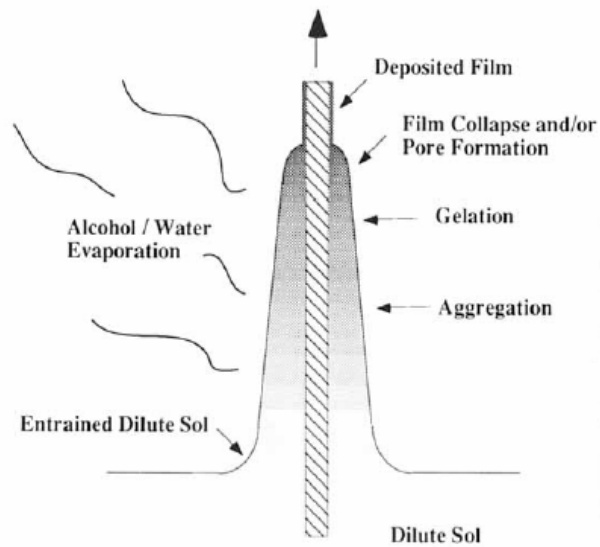


Fig 3.1 : Recubrimiento de sol-gel sobre Ti-6Al-4V

Es importante sacar la probeta de la solución a una velocidad constante para tener una capa de espesor homogénea sobre toda la superficie de la probeta, por eso se usa la máquina de ensayos de tracción *Adamel Lhomargy* que se puede ver en la figura 3.2.



Fig 3.2 Equipo de ensayos de tracción *Adamel Lhomargy*

En el diagrama siguiente se representa la velocidad en función del espesor de la capa, se ve bien que el espesor de la capa aumenta con la velocidad de salida de la probeta. Como se quiere un espesor bastante grande se elige una velocidad de extracción de 10cm/min.



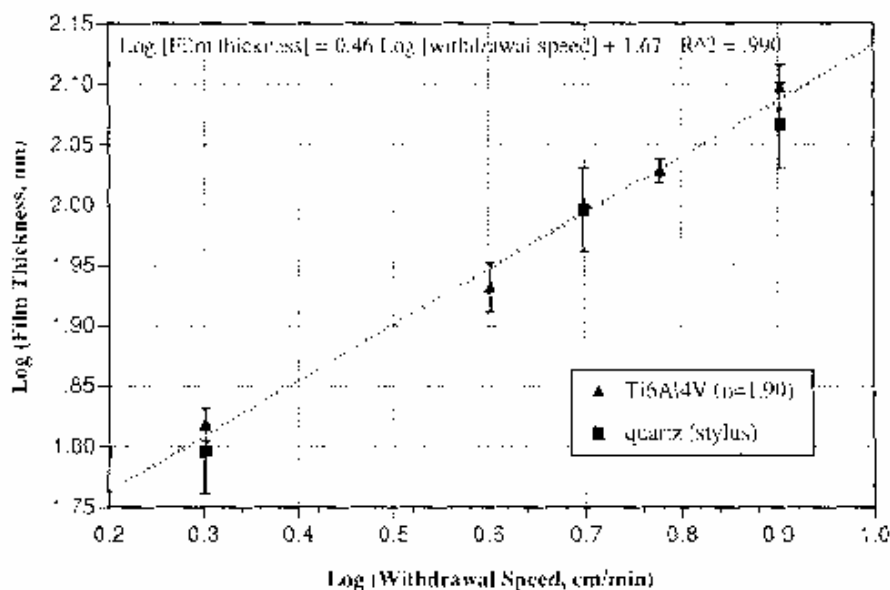


Fig.3.3: Variación del espesor de capa con la velocidad

### 3.1.2 Preparación de las placas de Ti6Al4V

Las probetas se preparan a partir de una placa de Ti-6Al-4V. Se cortan trozos de 50\*15\*2mm con una guillotina *Stilcram*. En la figura 3.4 se representa un esquema de una probeta.

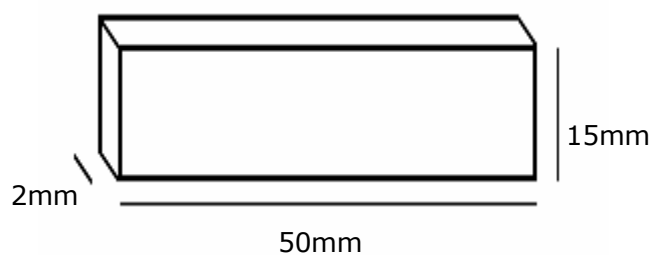


Fig.3.4. Esquema de las probetas

Las probetas se pulen con paños P240 hasta P1200 para obtener una superficie lisa y homogénea. Se empieza con el paño P240 para quitar la capa de óxido de titanio que se ha formado sobre las placas. Cuando el pulido es bien homogéneo y que no queda óxido de titanio se cambia el paño. Se coge el P400 y se sigue puliendo de manera perpendicular a la primera. Cuando no se ven las rayas del pulido con el paño P240 se usa nuevo paño de P600 y se pule perpendicularmente al último sentido de pulido. Se sigue el pulido de esta manera con los paños P800 y P1200. Hay que precisar que este pulido solo se hace





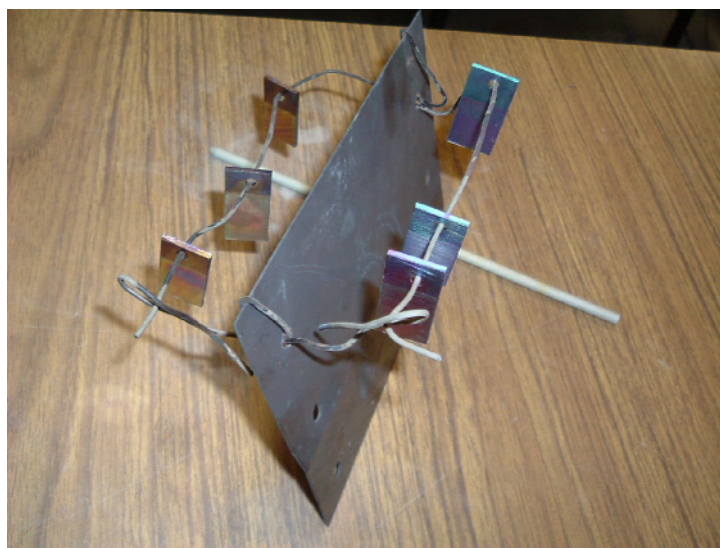
en un lado de la pieza, en el otro se para de pulir con el paño de 400. En la figura 3.5 se puede mirar la pulidora *Struers LaboPol-5* empleada para pulir.



*Fig 3.5 pulidora Struers LaboPol-5*

Se fabricó un sistema para sostener las probetas después de ponerlas dentro de la solución. Al principio se sostenían las probetas con una placa de acero y pinzas de cocodrilo. Pero al poner las pinzas dentro del horno a temperatura elevada, las pinzas acaban inservibles.

Por eso se realiza un nuevo sistema que no usa pinzas y que, permite sostener las probetas de manera vertical. Se hacen agujeros de 3mm de diámetro en la parte superior de las piezas y se sostienen gracias a un alambre de acero y una placa de acero. El sistema se ve en la fotografía siguiente:

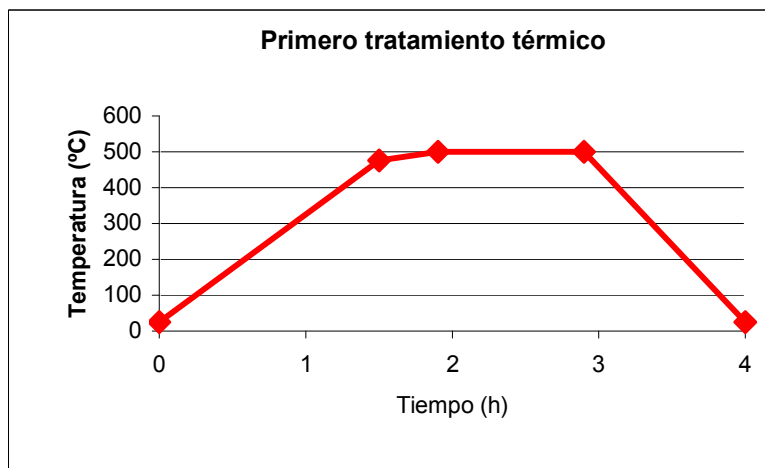


*Fig3.6 : Soporte de probetas*

### 3.1.3 Ensayos preliminares de tratamiento térmico

Se preparó la solución y después de tres semanas, se intentó depositar sobre las placas. En esta parte se encontraron algunos problemas.

El primer ensayo es el siguiente. Se pone la probeta en la solución como se ha descrito previamente y se realiza el tratamiento siguiente:

*Fig. 3.7: Primero tratamiento térmico*

Con ese tratamiento la capa de circonia no queda fijada sobre la placa de titanio.

Se ha visto que en artículos se pasivan las placas para mejorar la adherencia de la capa de circonia [5]. Se intentó el mismo tratamiento con pasivado previo sumergiendo las muestras en una solución de ácido nítrico 28% durante una hora.

Se intenta cambiar el tratamiento térmico y se realiza el siguiente. La primera etapa es secar la capa de circonia durante una hora a 100°C después se sube la temperatura hasta 650°C a una velocidad de 5°C/min. Se mantiene la probeta a esta temperatura durante dos horas y se enfría. En el diagrama siguiente se representa el tratamiento térmico empleado.



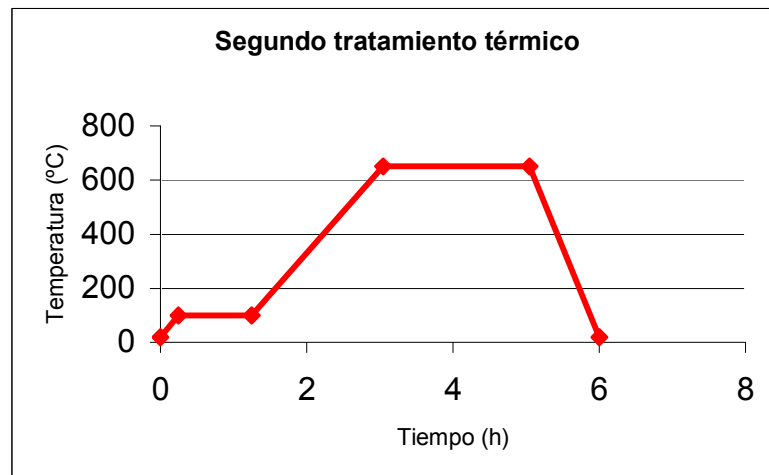


Fig. 3.8: Segundo tratamiento térmico

La capa es más homogénea y se quita con menos facilidad pero no está bien fijada, entonces se intenta un nuevo tratamiento. Se intenta subir hasta 800°C como representado en la Figura 3.9 para que se creen enlaces entre la capa de circonita y la placa de titanio.

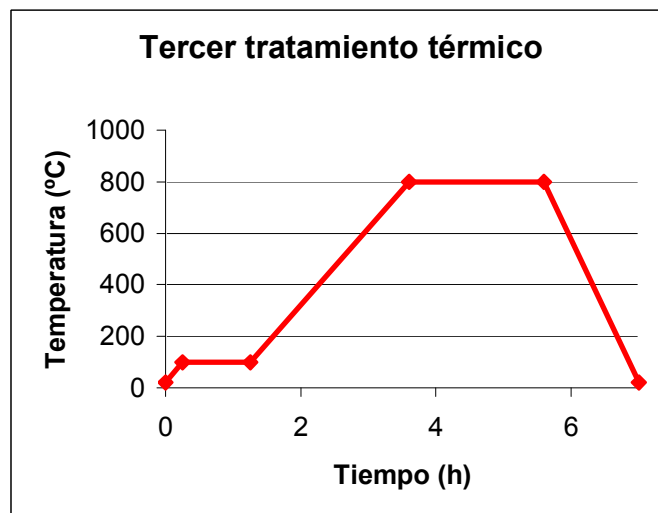


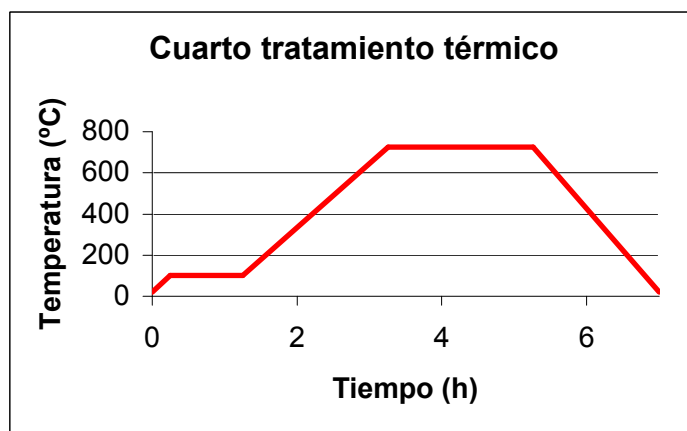
Fig. 3.9: Tercer tratamiento térmico

El recubrimiento de circonita desaparece parcialmente al manipular la probeta, se intentó depositar otra capa para densificar el recubrimiento. Las probetas salieron mal y el color del recubrimiento cambió a amarillo. Este color es seguramente debido al hecho que al aumentar la temperatura, el titanio debe difundir dentro de la capa de circonita.

El día siguiente se observó que la viscosidad de la solución de sol-gel había aumentado mucho. Se realizó nueva solución y se conservó en un congelador para ralentizar la reacción de polimerización. Este proceso dio buenos resultados ya que no se observaron diferencias en la viscosidad del fluido durante dos meses.



Se intentó un nuevo tratamiento con la nueva solución a 725°C, Figura 3.10, porque a 800°C el recubrimiento se vuelve amarillo, y además el sustrato de Ti6Al4V sufre mucha oxidación.



*Fig. 3.10: Cuarto tratamiento térmico*

Las piezas salen bien. Se depositaron otras capas y las piezas salieron bien hasta las tres capas.

Se intentó hacerlo de nuevo a 800°C pero los resultados no fueron mejores.

Se intentó mirar el espesor de las muestras preparadas con el tratamiento térmico a 725°C.

Para ello se cortaron secciones de muestras y se las mantuvieron con un clip después de pulir hasta disco de SiC P4000 y siempre en el mismo sentido para que la baquelita no recubra la capa de circonita.



### **Observación al microscopio electrónico**

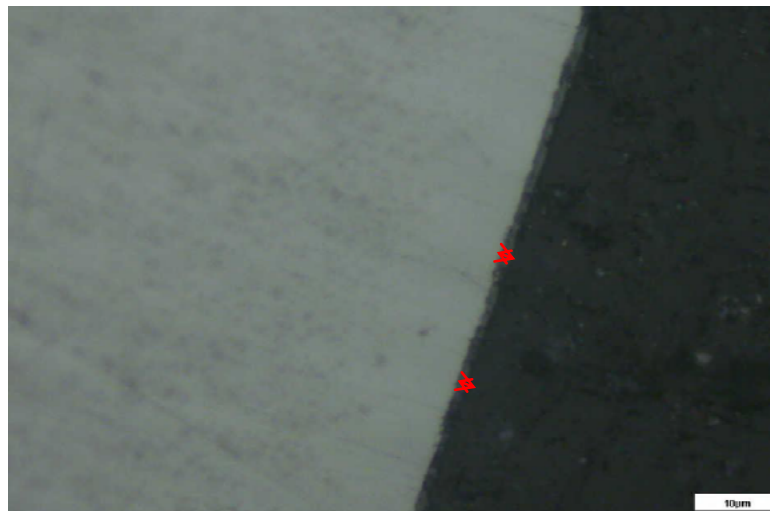
En la figura siguiente se puede observar la probeta de una capa que sufre el tratamiento térmico a 725°C.



*Fig 3.11 : Probeta de una capa que sufre el tratamiento térmico a 725°C*

En esta fotografía se puede ver que la capa no está bien adherida por todos sitios pero se encuentra en algunas zonas de la pieza.

En la figura siguiente se puede observar la probeta de dos capas que sufre el tratamiento térmico a 725°C.



*Fig.3.12 : Probeta de dos capas que sufre el tratamiento térmico a 725°C*



En esta fotografía se puede observar la capa de circonia en casi toda la superficie. Se puede pensar que el recubrimiento tiene mejor adherencia cuando es de dos capas.

En la figura siguiente se puede observar la probeta de tres capas que sufre el tratamiento térmico a 725°C.

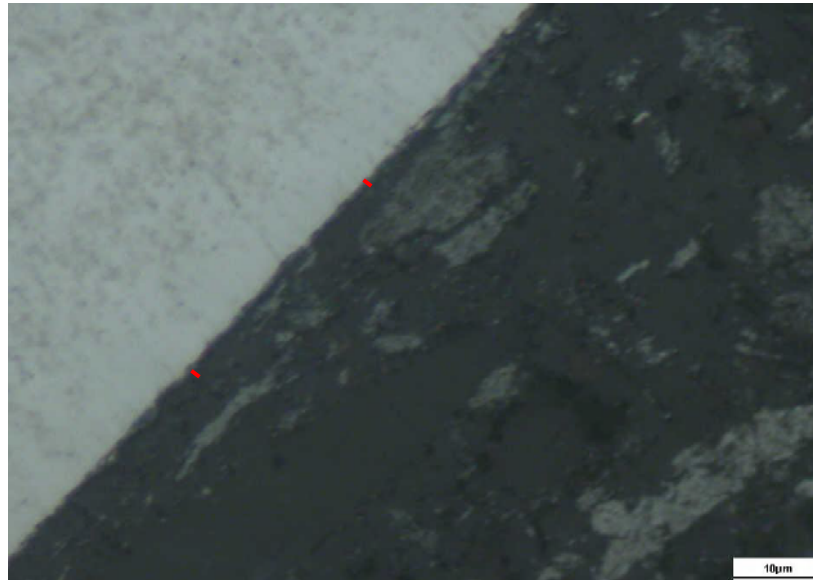


*Fig.3.14 Probeta de tres capas que sufre el tratamiento térmico a 725°C*

En esta figura se ve que la capa parece mal adherida a la superficie pero hay sitios donde se la encuentra. Entonces no se consigue tener un recubrimiento de tres capas bien adherido.



En la figura siguiente se puede observar la probeta de una capa cuyo el sustrato fue pasivado previamente durante una hora en la solución de 28% de ácido nítrico. Esta probeta sufre un tratamiento térmico a 725°C.



*Fig 3.15 : Probeta de una capa pasivada que sufre el tratamiento térmico a 725°C*

En esta fotografía la capa parece mucho más delgada que en las probetas que no tenían un sustrato pasivado.

La diferencia que se puede observar entre la probeta que no tiene el sustrato pasivado es que en el caso de la probeta pasivada la capa es más delgada pero también muy bien adherida porque se la puede mirar en casi toda la superficie.

De estos ensayos, ha parecido interesante estudiar muestras pasivadas y no pasivadas.

Como no se consiguieron más de tres capas, y se vio que cuando la pieza está pasivada la capa estaba muy bien adherida, se anodizaron una parte de las piezas. En efecto como el óxido de titanio tiene como propiedad de cambiar de color con el espesor de su capa y que los colores que tiene son muy bonitos, quizás pueda ser utilizado para tener un color interesante.

Antes de anodizar se prepara un decapante para la placas de titanio. Su composición es la siguiente: 500ml de HNO<sub>3</sub> 60 %, 35g de Bifluoro amoniaco y 500ml de agua

Se intenta nuevo tratamiento. Se deposita una capa, se pone la probeta en la estufa a 100°C y se deposita nueva capa. Cuando se tiene el número de capa deseado se pone las



probetas en el horno. Las piezas salen bien y este tratamiento permite obtener muestras mucho más rápidamente que el primero.

Se decidió elegir las siguientes probetas a estudiar: Probetas de 1, 2 y 3 capas anodizadas y no anodizadas a 500°C y 650°C. Entonces se estudiarán doce probetas.

### 3.2 Estudio preliminar del titanio

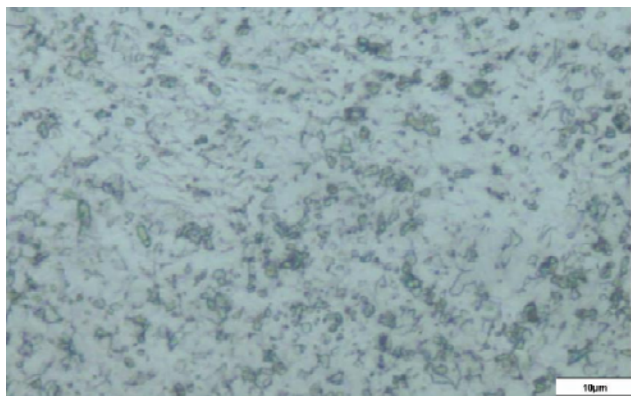
Para realizar el recubrimiento de sol-gel, las probetas se someten a temperaturas bastante elevadas. Se creyó importante verificar que el titanio no sufre transformaciones importantes a las temperaturas elevadas.

Entonces se estudió la estructura del titanio sin tratamiento térmico, y después de un mantenimiento de dos horas a 800°C.

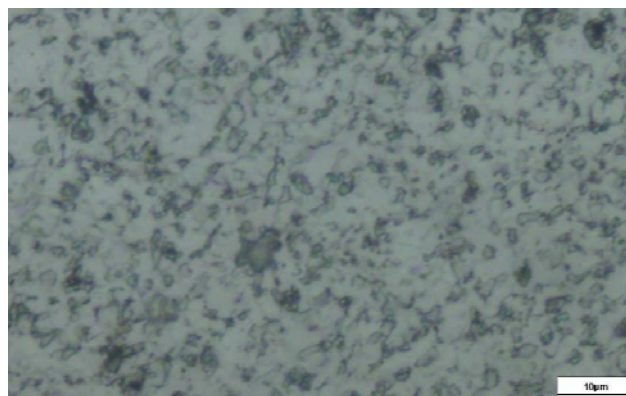
Para estudiar la microestructura se fabricó una solución de Kroll que permite revelar los bordes de grano.

La composición de esta solución es la siguiente: 5% de  $\text{HNO}_3$ , 10% de HF y el resto de agua destilada.

Se miran las estructuras al microscopio electrónico.



*Fig 3.16 Titanio sin tratamiento*



*Fig 3.17 Titanio con tratamiento térmico 800°C*

No se ven diferencias muy importantes, quizás se vea que después del tratamiento los granos se engordan un poco. Este aumento del tamaño de grano puede afectar a las propiedades mecánicas del Ti6Al4V. En efecto cuando el tamaño de grano se engorda las propiedades mecánicas bajan, sobretodo la tenacidad. En este caso el engordo es casi débil entonces podemos concluir que el tratamiento térmico no afectara mucho las propiedades del Ti-6Al-4V.





### 3.3 Microscopia óptica

Gracias al microscopio óptico se intentará determinar el espesor del recubrimiento, pero como la capa es muy fina es difícil medir con una gran precisión su tamaño. Por eso se debe cortar las muestras según sus secciones, ponerlas en baquelita y mirarlas según sus secciones. El problema de este método es que la capa es bastante frágil. Entonces al pulir a veces la capa se arranca y no se puede observar. Además se mirara la superficie de las muestras para intentar explicar porque no se quedan más de tres capas.

### 3.4 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido es una técnica basada en el principio de interacción entre la materia y los electrones y permite producir imágenes de alta resoluciones de la superficie de muestras. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales (hasta 500.000 aumentos comparados con los 1000 aumentos de los mejores microscopios ópticos).

El cañón de electrones es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Los electrones son acelerados por un voltaje y se focalizan gracias a lentes magnéticas.

En microscopia óptica la luz reacciona con la muestra y los fotones reflexivos por la probeta son analizados por detectores o por el ojo humano. En microscopia electrónica el haz luminoso es sustituido por un haz de electrones primarios que vengan golpear la superficie de la probeta y los fotones reflexivos son reemplazados por un espectro de partículas o rayos: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, electrones Auger y rayones X.

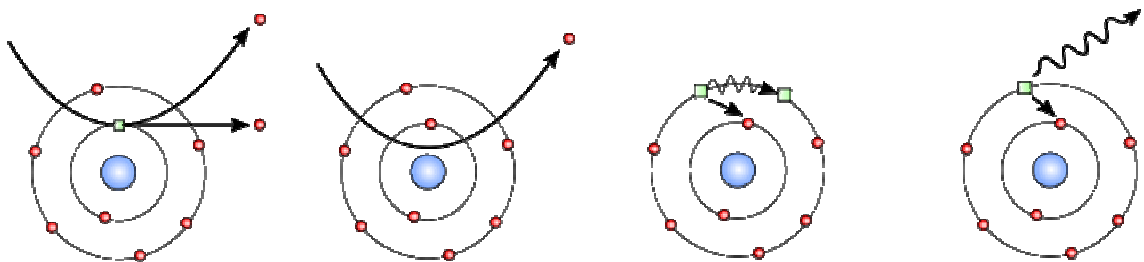


Fig.3.18 Electrón secundario, Electrón retrodifundidos, Electrón Auger, Rayos X

Electrones secundarios: Cuando un electrón del haz primario se choca con un electrón de la capa exterior del átomo se puede eyectar este electrón. Este electrón eyectado de su capa es llamado electrón secundario. Los electrones secundario vengan de la capas



superficiales de la muestras y son los que permiten tener informaciones sobre la topografía de la probeta.

**Electrones retrodifundidos:** Los electrones retrodifundidos son electrones del haz primario que se chocan con el núcleo de los átomos. Estos electrones tienen una gran energía y penetran con bastante profundidad en la probeta. Entonces estos electrones se usan para medir la homogeneidad química de una probeta.

**Electrón Auger:** Cuando un átomo es bombardeado por electrones primarios, un electrón de las capas profundas puede ser eyectado y el átomo entra en un estado excitado. La vuelta al estado estable puede ocurrir de dos maneras diferentes: emitiendo un rayo X o emitiendo un electrón Auger.

**Rayos X :** Cuando un átomo es bombardeado por electrones primarios, un electrón de las capas profundas puede ser eyectado y el átomo entra en un estado excitado. La vuelta al estado estable puede ocurrir emitiendo rayos X. El análisis de los rayos X, EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X) permite obtener informaciones sobre la natura química de la muestra.

El equipo, JEOL® JSM-6400 Scanning Microscope utilizado en la observación microscópica se muestra en la figura....



*Fig.3.19 Equipo de SEM utilizado para las observaciones de probetas*



## 3.5 Ensayos de corrosión

### 3.5.1 Introducción

El objetivo de los ensayos de corrosión es de mostrar si la capa mejora la resistencia a la corrosión del Ti6Al4V o al contrario lo empeora. Entonces solo se va a comparar las curvas obtenidas y tirar conclusiones de lo que se obtiene.

### 3.5.2 Técnica del ensayo

Para ensayar las probetas se las debe colocar en un porta muestra, de manera que solo la parte recubierta de la probetaa es ensayada. En la fotografía siguiente se puede ver el porta probeta empleado durante los ensayos.



*Fig 3.20 Porta probeta para ensayos de corrosión*

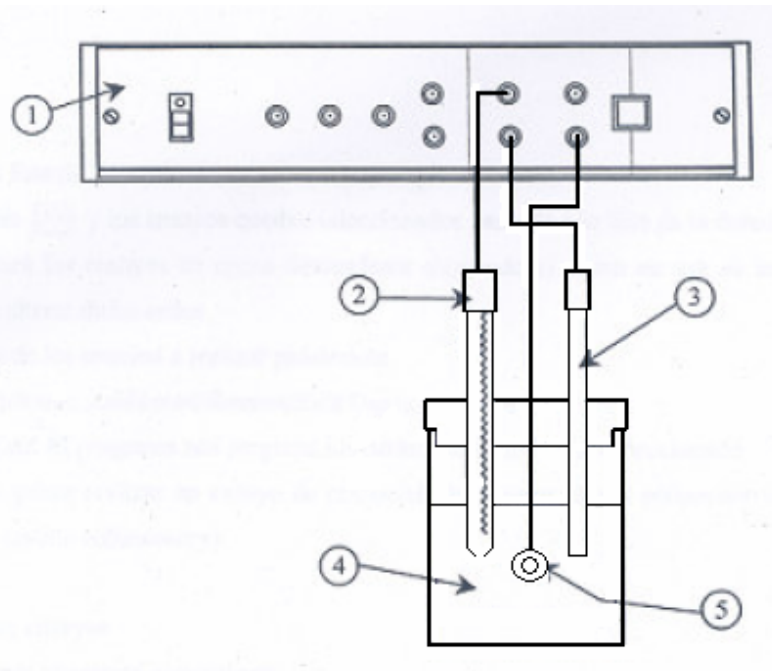
Se quiere ensayar la probeta como si fuera en el cuerpo humano. Por eso se sumergen las muestras en una solución de Hank's. Esta solución contiene una concentración iónica similar al plasma sanguíneo. Su composición se encuentra en la tabla 3.21.

Componente	mg/l
KCl	400
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	60.00
NaCl	8.000
NaHCO <sub>3</sub>	350
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	90
Glucosa	1.000

*Tabla 3.21 Composición de la solución de Hank's*

Se conecta la muestra al potenciostato mediante un cable de cobre. El aparato utilizado es el un *Princeton PGZ 2273*. En la figura.3.22 se enseña el montaje para realizar el ensayo de corrosión.





1. Potenciostato, 2. Electrodo de referencia (Kalomelano), 3. Electrodo de Carbono, 4. Solución de Hank's 5. Probeta

*Fig3.22 Esquema del equipo de ensayo de corrosión*

El potenciostato está conectado a un ordenador que mediante el programa PowerSuite, permite seleccionar los ensayos a realizar para la probeta.

Para cada probeta ensayada se determina su potencial libre y se realiza una voltametría cíclica para comparar las respuestas de cada probeta al ensayo. Para ello se hace un barrido de valores de potencial de  $-0.3\text{V}$  hasta  $3\text{V}$  y de  $3\text{V}$  a  $-0.3\text{V}$ . Los potenciales negativos hacen que la probeta sea cátodo y no se corroa mientras que los positivos hacen que la probeta sea ánodo y se puede ver a que potencial se produce la corrosión.

### 3.6 Ensayos de rugosidad

Las interacciones que se producen al introducir un material en un medio biológico que contenga células son las siguientes: las moléculas de agua son las primeras que alcanzan la superficie del biomaterial en pocos nanosegundos. Las propiedades de la capa superficial de agua son un factor importante que influencia la interacción con las proteínas y otras moléculas que llegan a la superficie más tarde. Es por eso que es interesante ver como cambia la rugosidad de las pruebas en función de las capas de circona.



La rugosidad está creada por valles y picos de amplitud variable. La rugosidad superficial se puede describir y cuantificar por métodos topográficos y se puede expresar como el resultado de medidas sobre un perfil (2D o 3D) de la superficie. Para esto existen muchas técnicas de caracterización de la rugosidad superficial, algunas de ellas sofisticadas y otras que solamente dan informaciones limitadas. Para comprobar los resultados obtenidos se usa dos métodos diferentes: perfilometría de contacto y interferometría.

### 3.6.1 Perfilometría de contacto

El equipo que permite medir la rugosidad es el rugosimetro. Es una punta de diamante que se desplaza sobre la probeta y que mide los picos y los valles de la superficie. Con esta técnica se obtiene un perfil 2D de la probeta, por eso es importante realizar el ensayo según la dirección de pulido y perpendicularmente a esta dirección. En la figura siguiente se enseña el equipo utilizado para los ensayos.



*Fig 3.23: Equipo de rugosimetro*

Los valores obtenidos con este equipo son los siguientes:  $R_a$ : Altura máxima del perfil,  $R_y$ : Altura de los diez primeros puntos de máxima irregularidad y  $R_z$ : espaciado medio del perfil de irregularidades.

### 3.6.2 Microscopia óptica interferométrica

La microscopia óptica interferométrica se basa en las diferencias obtenidas a partir de las diferencias de camino óptico entre la luz incidente y la luz refleja en la superficie de la probeta a diferentes distancias entre el objetivo y la superficie. En la fig.3.24. se representa un esquema de un microscopio óptico interferométrico.



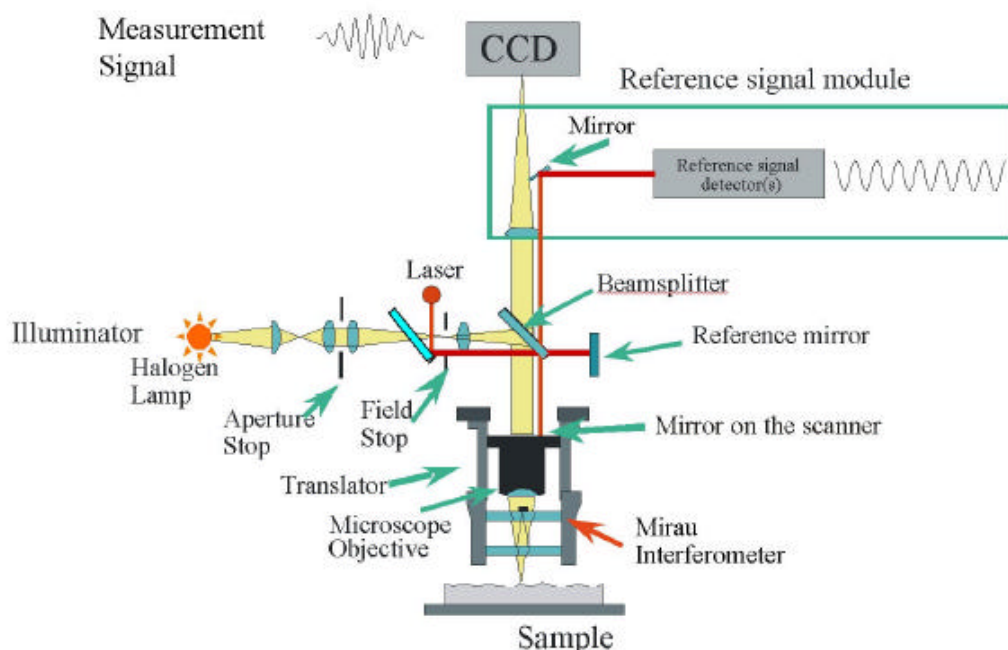


Fig.3.24.:Esquema de un microscopio óptico interferométrico

Una fuente de luz está unida a un sistema óptico con un objetivo interferométrico. La luz se divide en dos rayos de luz dentro del objetivo, una parte está transmitida a la superficie de la muestra y la otra parte a una superficie de referencia. La luz incidente y la luz reflejada se recombinan y forman un dibujo de “franjas” de interferencia, la intensidad del cual es registrada por una cámara CCD. La superficie de referencia se mueve, al primero hasta arriba y después hacia abajo, cada punto de la superficie pasa a través del foco. Durante el escáner se registra los datos de intensidad. Finalmente el ordenador analiza estos para determinar la altura de cada punta de superficie.

La desventaja principal de este método es que presenta un riesgo alto de interferir con artefactos, tales como cantos agudos o pendientes elevadas.

El microscopio utilizado es un *WYKO NT1*, se encuentra disponible en el Parc científic de Barcelona.

### 3.7 Angulo de contacto

Como se comenta en la parte precedente, las propiedades de la superficie influyen mucho sobre las interacciones entre el material que se implanta y el agua, las proteínas y las otras moléculas que están presentes en el cuerpo humano. Entonces se creyó importante estudiar la variación del ángulo de contacto en función de las capas de circona.



El ángulo de contacto se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando las fuerzas adhesivas con la superficie del sólido son muy grandes en relación a las fuerzas cohesivas, el ángulo de contacto es menor de  $90^\circ$ , teniendo como resultado que el líquido moja la superficie.

Con estos experimentos se puede determinar si un material es hidrófobo o hidrófilo. Más el ángulo encontrado es pequeño, más el material es hidrófilo. En la figura .3.25. se representa esto dos casos.



*Fig3.25. Izquierda: Material hidrófobo, Derecha: Material hidrófilo*

En el caso de implantes dentales es mejor si el material es hidrófilo porque así permite una mayor osteointegración del implante, ya que el implante se moja más rápidamente al entrar en contacto con el medio fisiológico.

El estado de superficie determina la posibilidad para la sangre de recubrir, muy rápidamente, un material induciendo una cicatrización rápida y una buena osteointegración. El estado de superficie determina la energía de superficie del material, es decir su ángulo de tensión superficial o mojabilidad. Cuanto más elevada es la energía de superficie, más grande es la mojabilidad. Un estado de superficie liso da una energía de superficie débil, por tanto una mojabilidad débil y puede perturbar la osteointegración. [11]







## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Microscopia óptica

#### 4.1.1 Determinación del espesor de capa

Gracias al estudio de la sección de las probetas se ha medido el espesor de la capa de circona sobre las probetas. Hay que decir que como la capa es muy fina, los resultados no son valores muy precisos pero permiten mostrar la variación del espesor de capa. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla siguiente:

	500°C		650°C	
	No anodizado	Anodizado	No anodizado	Anodizado
1 capa	270nm	192nm	285nm	170nm
2 capas	441nm	343nm	346nm	244nm
3 capas	559nm	470nm		350nm

Fig.4.1 : Resultados de espesor de capa

En el caso de la probeta no anodizada con un tratamiento térmico a 650°C, no se encuentra capa. Eso se explica por el hecho que al pulir la probeta, seguramente la capa se desconchaba.

Para realizar conclusiones más fácilmente se han representado los resultados en un grafico.

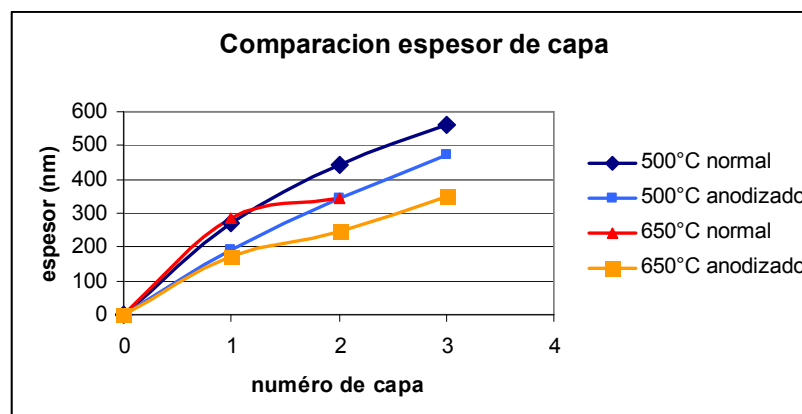


Fig4.2.Evolución del espesor de recubrimiento en función del número de capa



En el gráfico precedente se puede observar que las probetas tratadas a 500°C tienen una capa más gruesa que las de 650°C. Entonces podemos deducir que cuando la temperatura es más baja, más grande es el espesor de capa.

Por otra parte se puede observar que de manera general las probetas anodizadas tienen una capa más delgada que las no anodizadas. Además se observa que la capa de las anodizadas parece tener una mayor adherencia al sustrato que la de las no anodizadas. Eso nos permite decir que con la anodización del sustrato la capa de circonita es más fina pero también más adherida al titanio.

Estos resultados sugieren que, como se ha visto en otros estudios [12], la capa de óxido de titanio producida por el anodizado es porosa y contiene más grupos hidróxidos que una capa obtenida de forma natural, permitiendo, así, que el recubrimiento interacciona con el sustrato de forma más efectiva.

De manera general lo que se puede concluir es que la anodización del sustrato favorece la adherencia de la capa al titanio, pero la capa obtenida es más delgada que en el caso de un sustrato no anodizado. Además cuanto más baja es la temperatura empleada en el tratamiento térmico, más espesor tiene la capa. Esto puede ser debido a que la difusión y la interacción con el sustrato a temperaturas bajas se hace más difícil haciendo que la capa tenga un espesor mayor.

#### 4.1.2 Estudios de la superficie

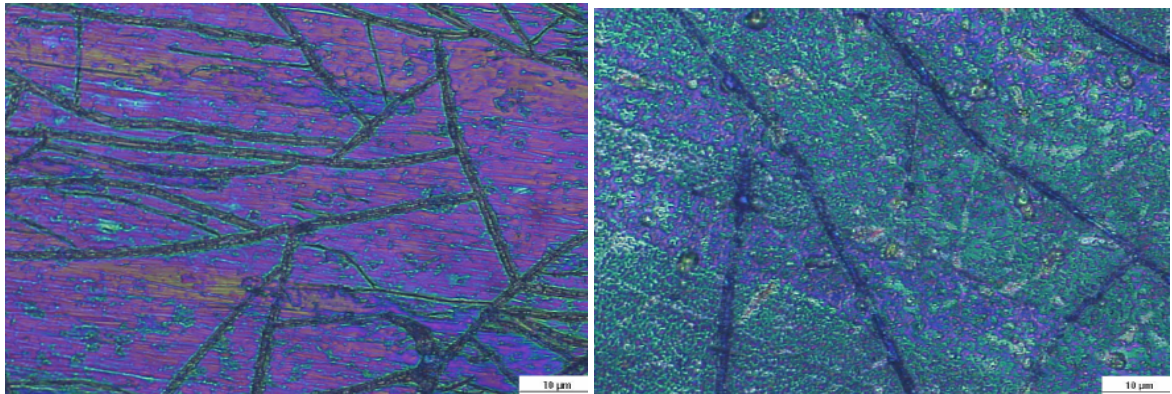
En el Anexo A se encontraron las fotografías de las superficies de las probetas.

En las fotografías de las probetas de una capa, se puede observar que en todos los casos, la capa es homogénea y no tiene grietas. En el caso de las probetas que tienen el sustrato anodizado, se ve que hay una multitud de poros que se han creado por culpa de la anodización. Al comparar las probetas en función de sus temperaturas de tratamiento térmico, no se puede anotar diferencia entre las superficies de las probetas que sufrieron el tratamiento térmico a 500°C y a 650°C.

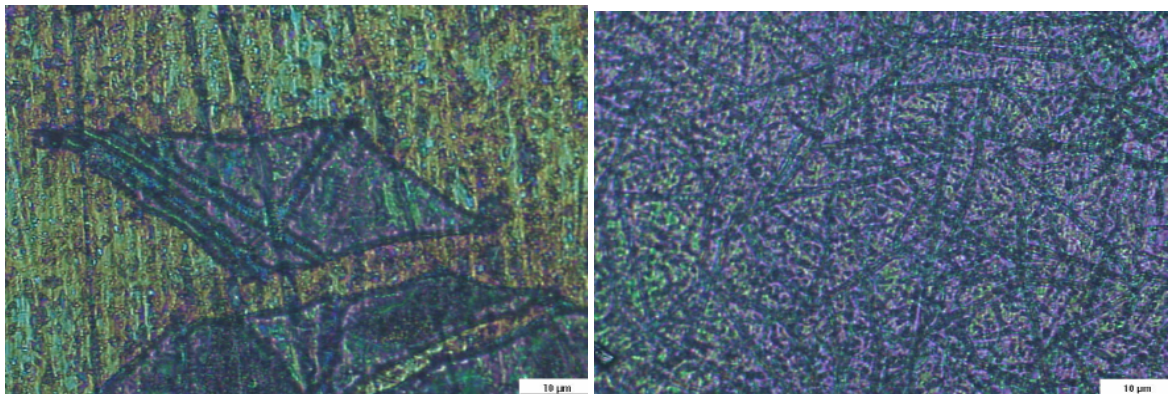
En las fotografías de las probetas de dos capas se puede observar que en todas estas probetas la capa de circonita tiene grietas. Se ve que las probetas que tienen el sustrato anodizado tienen mucho menos grietas que las demás. Además se ve que la capa de circonita de la probeta no anodizada que sufrió el tratamiento térmico a 650°C se desconchó. La capa de circonita de la probeta anodizada que sufrió el tratamiento térmico a 650°C tiene más grietas que las probetas que sufrieron el tratamiento térmico a 500°C.



En las fotografías siguientes se puede observar las probetas de dos capas.



*Figura 4.3 y 4.4 Probetas de dos capas con tratamiento térmico a 500°C (3) no anodizada y(4) anodizada*



*Figura 4.5 y 4.6 Probetas de dos capas con tratamiento térmico a 650°C (5) no anodizada y(6) anodizada*

En las fotografías de las probetas de tres capas, se ve que la superficie es homogénea y sin grietas. Eso permite pensar que la segunda y tercera capas se desconcharon totalmente a la salida del horno. En el caso de la probeta no pasivada que sufrió el tratamiento a 500°C, se ve que hay un trozo de segunda o tercera capa que queda en la superficie.

De estas observaciones se puede concluir que las capas de circonita de las probetas que sufrieron el tratamiento a 500°C son más adheridas al sustrato y tienen menos grietas que las que sufrieron el tratamiento térmico a 650°C. Eso se puede explicar por el hecho que la circonita y el Ti6Al4V no tienen el mismo coeficiente de dilatación. Entonces no se dilatan de la misma manera a alta temperatura y al enfriar la capa de circonita se contrae menos que el Ti6Al4V. Eso permite explicar que el desconchamiento o la presencia de grietas es más importante cuando sube la temperatura.



Además se puede observar que las capas de las probetas que tienen el sustrato anodizado tienen mayor adherencia que las capas de las probetas no anodizadas. En efecto se ve que las probetas de dos capas anodizadas tienen menos grietas que las de dos capas no anodizadas. Se puede explicar por los enlaces químicos que se crean entre el óxido de titanio y la circonita. Además cuando se anodiza el Ti6Al4V se crean poros en su superficie. Estos poros permiten que haya una mayor adherencia del sustrato por el aumento de la rugosidad que dan al sustrato.

De manera general para tener una mayor adherencia del recubrimiento al sustrato hace falta emplear sustrato anodizado y temperaturas de tratamiento térmico bajas.

## 4.2 Microscopia electrónica del barrido

En primer lugar se verifica que haya una capa de circonita sobre las muestras, para ello se utiliza el EDS (espectroscopia de energía dispersiva de rayos X) que permite analizar los elementos que se encuentran dentro de la probeta.

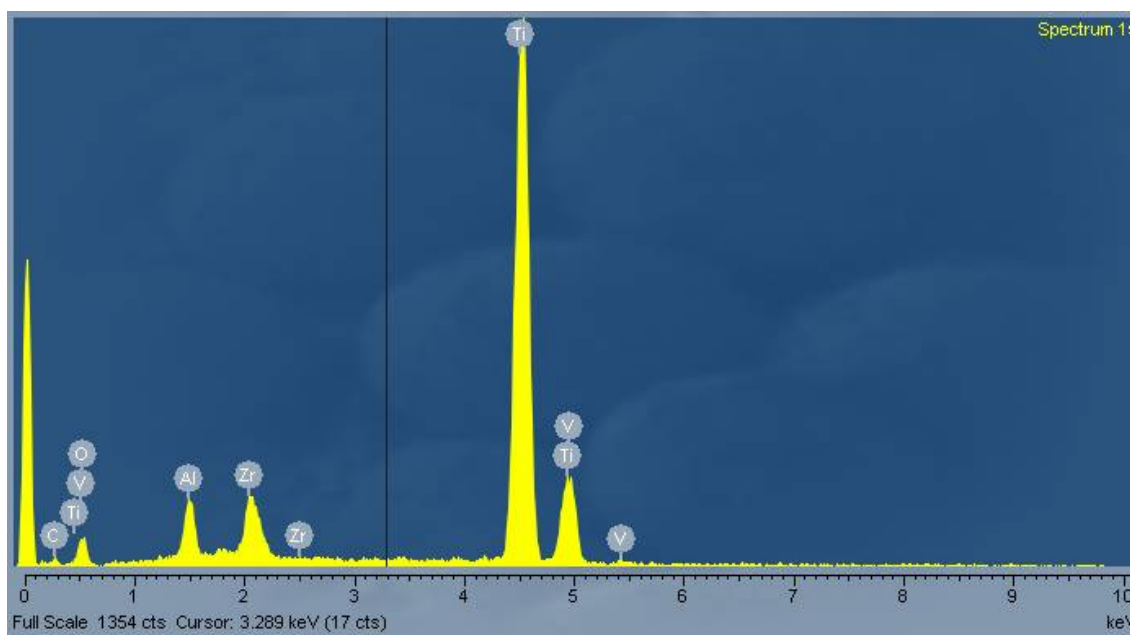


Fig 4.7 : EDS de la superficie de la probeta de una capa no anodizada con tratamiento térmico a 500°C

Se ve bien que el constituyente principal de las probetas es el titanio, el aluminio y el vanadio, eso son los átomos metálicos que constituyen en mayoría el aleación (Ti6Al4V). Se ve también que sale un pico para el zirconio, eso es el zirconio que está dentro de la capa de circonita. Entonces podemos deducir de este EDS que tenemos una capa de circonita sobre las muestras.



Después se mira la superficie de las probetas. Las fotografías sacadas con el microscopio electrónico del barrido se encuentran en el Anexo B.

#### 4.2.1 Probetas de una capa

La superficie de las probetas de una capa anodizada y no anodizada que sufrieron el tratamiento térmico a 500°C parecen homogéneas. Se puede observar que la superficie de la probeta anodizada tiene poros que son debido a la anodización el Ti-6Al-4V.

En el caso de las probetas que sufrieron el tratamiento térmico a 650°C, la probeta no anodizada tiene algunas pequeñas grietas pero es bastante homogénea. En el caso de la probeta anodizada, lo que se puede observar es que la capa se levanta del sustrato, este efecto es presente en toda la probeta. Esto es debido al aumento de rugosidad producido por el anodizado. En las fotografías siguientes se presenta la superficie de la probeta anodizada que sufrió el tratamiento térmico a 650°C.

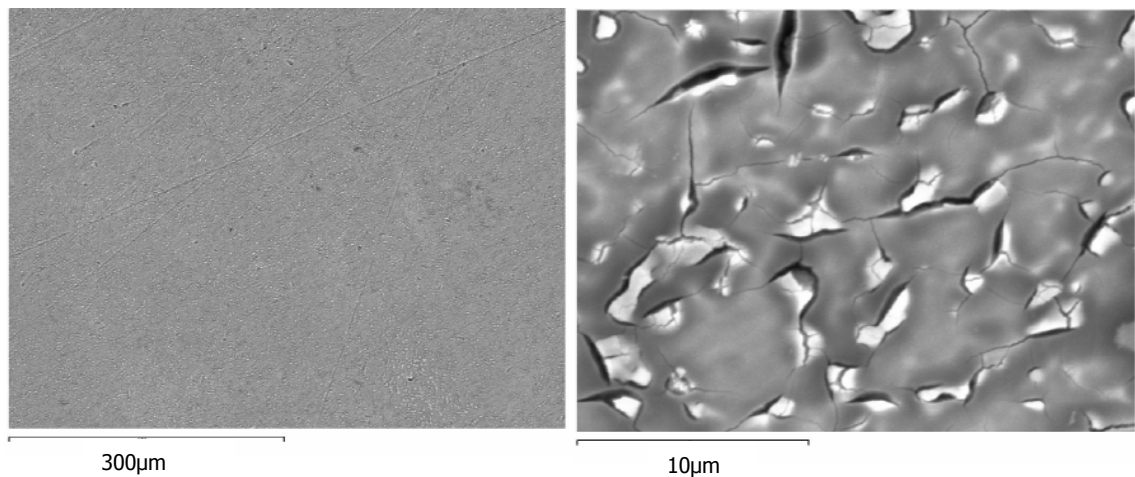


Fig 4.9 y 4.9 : Probetas de una capa con tratamiento térmico a 650°C anodizada

#### 4.2.2 Probetas de dos capas

En el caso de las probetas de dos capas que sufrieron el tratamiento térmico a 500°C se puede ver que las capas de circona tienen grietas en los dos casos. Pero en el caso de la probeta anodizada, la densidad de grietas es mucho menor que en el caso de la probeta no anodizada.

En el caso de las probetas que sufrieron el tratamiento térmico a 650°C, lo que se puede observar es que las dos capas tienen grietas. Se puede observar que hay grietas a dos



niveles, indicando el agrietamiento de la capa superior e inferior. Hay grietas que separan la capa en trozos bastante grandes y dentro de los trozos hay grietas más pequeñas. En el caso de la probeta no anodizada se puede ver que hay partes de la capa que faltan mientras que en el caso de la probeta anodizada no faltan. Además se puede anotar que hay mucho más grietas en el caso de la probeta no anodizada.

#### **4.2.3 Probetas de tres capas**

En el caso de las probetas de tres capas lo que se puede observar en todas las probetas es que solo quedan pequeños trozos de la tercera o segunda capa. En efecto la observación de la fotografías de la probeta anodizada que sufrió el tratamiento térmico a 650°C se puede observar que se queda la primera capa porque se ve que se levanta.

#### **4.2.4 Conclusiones de las observaciones microscópicas**

Como se ve que en las probetas de tres capas casi toda la segunda y tercera capas se desconcharon pero que queda la primera capa se puede concluir que la adherencia circona-Ti6Al4V es mucho mayor que la adherencia circona-circona.

El hecho de que las probetas que sufrieron el tratamiento térmico a 650°C tienen la capa que se levanta y que las que lo sufrieron a 500°C no tienen este defecto es que la diferencia de dilatación entre el recubrimiento de circona y el Ti-6Al-4V aumenta con la temperatura del tratamiento. De hecho como la diferencia de dilatación entre la circona y el Ti6Al4V es más importante a 650°C que a 500°C es normal que se encuentran más grietas a 650°C.

Se ve que la densidad de grietas en las probetas de dos capas anodizadas es inferior a la de las probetas no anodizadas. Eso permite concluir que la anodización ayuda a la adherencia del sustrato. Se puede explicar por el hecho de que la anodización aumenta el espesor de óxido de titanio en la superficie. Como los enlaces químicos entre el sustrato y el recubrimiento tienen lugar con el óxido de titanio es normal que si la cantidad de óxido aumenta la adherencia del recubrimiento aumenta. Por otra parte al anodizar se crean poros en la superficie que aumentan su rugosidad. Este aumento de rugosidad permite a la circona de tener una mayor adherencia en el sustrato.



### 4.3 Ensayos de corrosión

Los ensayos de corrosión tienen como objetivo de saber si la capa de circona va a proteger el Ti6Al4V frente a la corrosión o al contrario va a empeorar su resistencia a la corrosión.

En la figura 4.4 se enseña una curva típica de las que se obtienen:

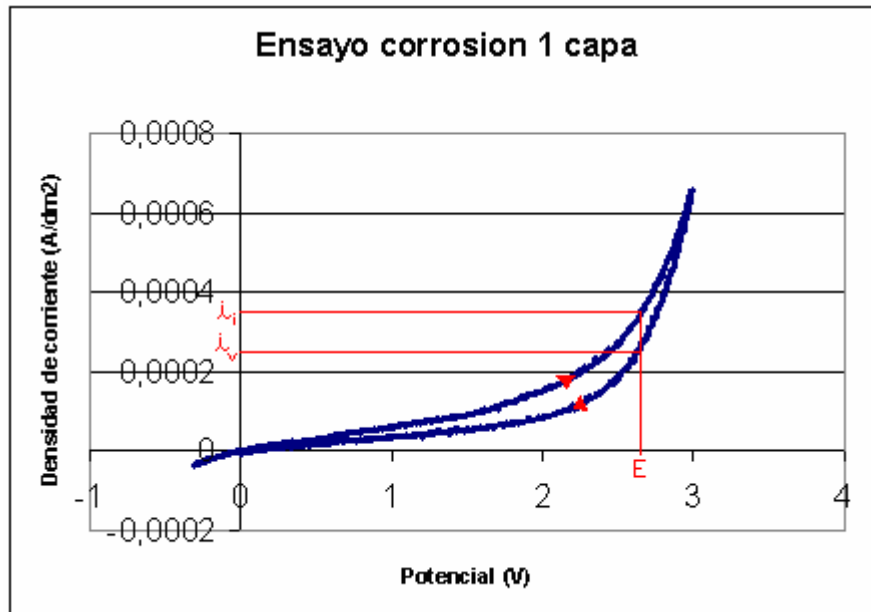


Fig 410 : Ejemplo de curva obtenida durante los ensayos de corrosión

Las flechas rojas enseñan el camino que ha seguido la curva durante el ensayo. La curva ha vuelto al potencial -0,3V pasando por debajo de la primera curva. Eso permite saber que la probeta no se ha corroído durante el ensayo. Se puede explicar por el hecho de que a un mismo potencial, E, la densidad de corriente a la ida,  $i_a$  es superior a la densidad de corriente a la vuelta  $i_c$ .

Si la pieza estuviera corroída lo que tendríamos es que para un mismo potencial E la densidad de corriente  $i_c$  sería inferior a  $i_a$ . Eso enseñaría que la probeta se ha degradado durante la primera parte de ensayo. Dibujando la tangente a la curva cuando cambia de pendiente se obtendría el potencial de corrosión.

Todas las curvas tienen este tipo de perfil, por lo que se decidió es dibujar las curvas en un mismo gráfico para comparar más fácilmente la resistencia frente a la corrosión de las diferentes probetas.

En esta parte se intentará ver como varía la resistencia de las probetas en función del número de capa, de si fueron anodizadas o no y del tratamiento térmico.



### 4.3.1 Resistencia a la corrosión en función del número de capa

#### Probetas no anodizadas a 500°C

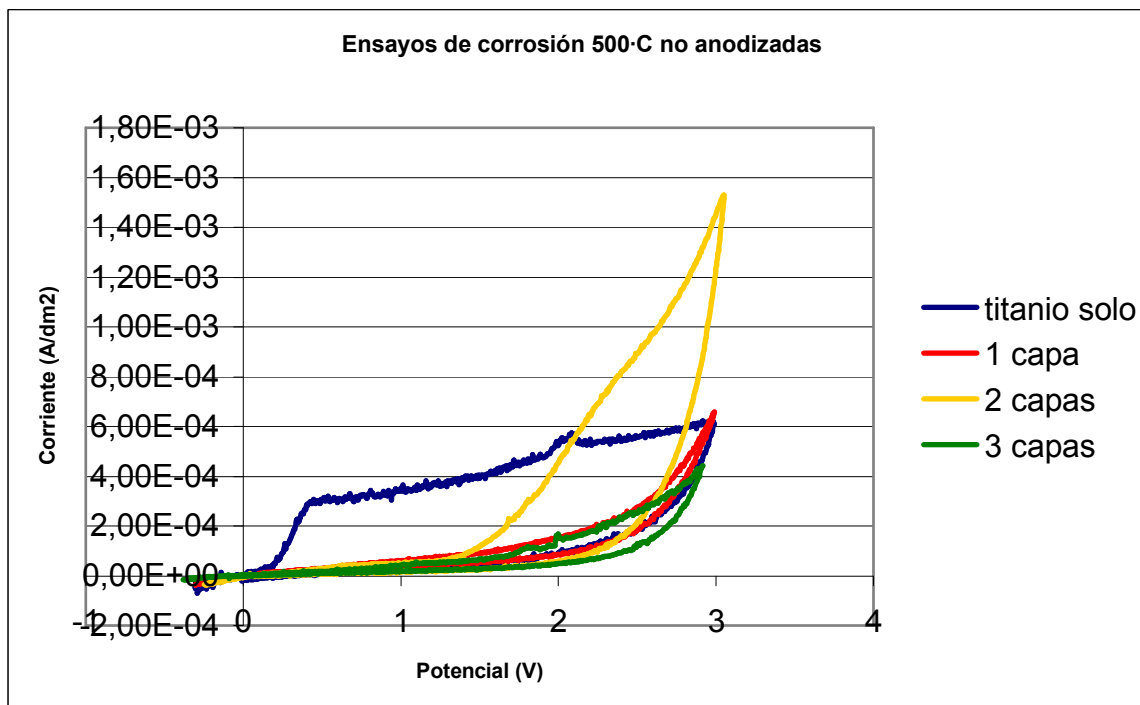


Fig 4.11 Probetas no anodizadas a 500°C

Se puede observar en este caso que las probetas de una capa y de tres capas tienen un perfil parecido. Eso permite confirmar que en la probeta de tres capas seguramente solo se queda la primera capa. Otra observación que se puede hacer es que la probeta de dos capas tiene una resistencia a la corrosión menor que las demás. Eso es seguramente debido al hecho de que el recubrimiento de la probeta de dos capas tiene grietas, y entonces la corrosión tiene lugar en estas grietas. Se puede explicar por el hecho de que las grietas pueden producir aeración diferencial, es decir que la concentración de oxígeno varía entre las zonas que tienen grietas y las zonas que no tienen grietas. Esta diferencia favorece la corrosión en las zonas que tienen menos oxígeno, en este caso son las zonas de las grietas.

La curva de la probeta de dos capas se encuentra encima de la curva del titanio solo. Entonces en este caso la capa de circonita empeora la resistencia del titanio frente a la corrosión. En el caso de las probetas de una y tres capas se ve que las curvas quedan en





el mismo rango que la del titanio solo, entonces estas capas no favorecen la corrosión del titanio.

### Probetas anodizadas a 500°C

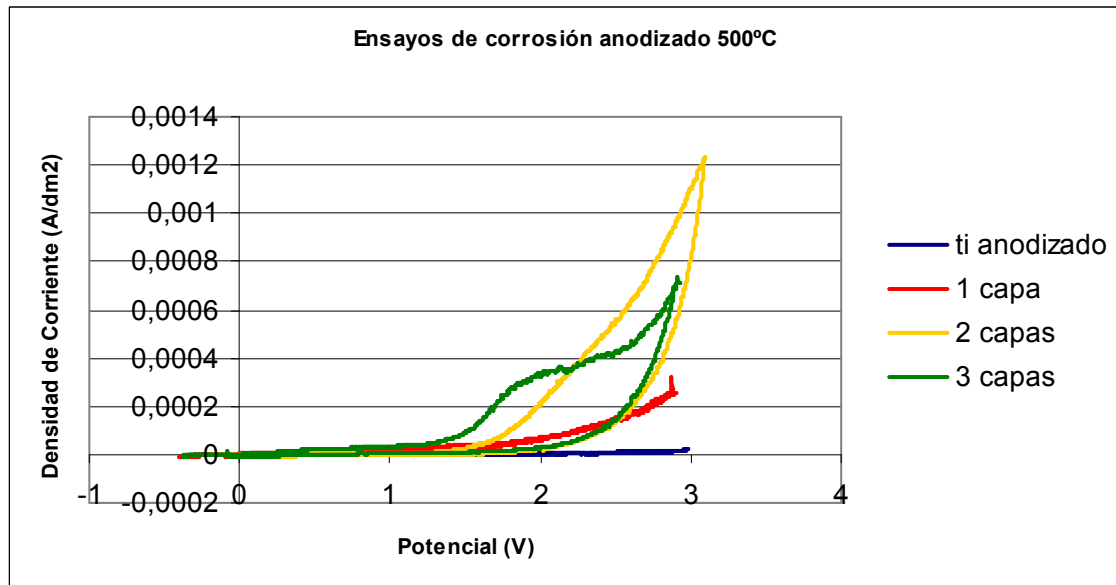


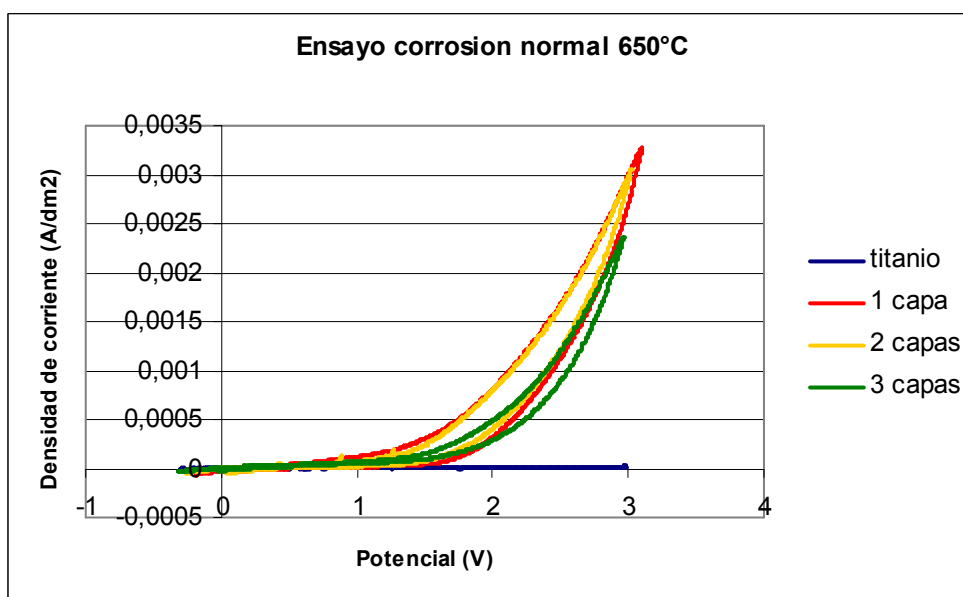
Fig 4.12: Probetas anodizadas a 500°C

En este caso se ve que el peor comportamiento frente a la corrosión es el de la probeta de dos capas porque a un mismo potencial es la probeta que tiene la densidad de corriente la más altas. En este caso la probeta de tres capas tiene un comportamiento intermedio entre las probetas de una y de dos capas. Eso permite suponer que a la probeta de tres capas le queda la primera capa y en algunas partes trozos de segunda capa o tercera capa con grietas.

Todas las curvas de las probetas con capas se encuentran encima de la curva del titanio anodizado. Entonces en todos los casos la capa de circona empeora la resistencia del titanio frente a la corrosión.



### Probetas no anodizadas 650°C



*Fig 4.13 Probetas no anodizadas 650°C*

En la figura precedente lo que se puede observar es que las curvas de las probetas con recubrimiento son todas por encima de la curva de la probeta de titanio. Eso permite concluir que el comportamiento de las probetas que tienen una capa de circona es peor que el de la sin capa. Se ve también que la probeta que tiene dos capas está un poco encima de la curva de la probeta de una capa pero la diferencia no es tan grande como en los gráficos precedente. La curva de la probeta de tres capas está por debajo de las otras probetas, entonces en este caso tiene una mayor resistencia frente a la corrosión que las otras probetas.



### Probeta anodizada 650°C

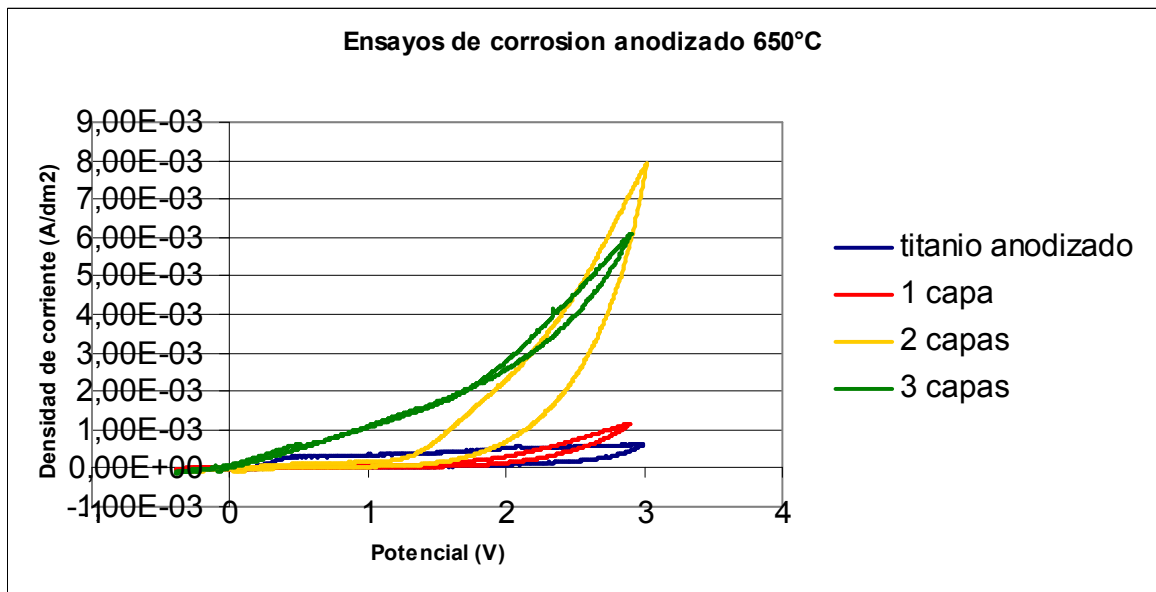


Fig 4.14 : Probeta anodizada 650°C

En la figura precedente se ve como en los otros casos que la probeta que tiene la peor resistencia a la corrosión es la de dos capas. La de tres capas tiene un comportamiento un poco raro que es difícil de entender, entonces no se hará conclusiones sobre esta curva. Se ve también que todas las curvas están encima de la curva de la probeta sin capa. Entonces se puede concluir que en este caso las capas de circona empeoran la resistencia del titanio frente a la corrosión.

La probeta que siempre tiene la peor resistencia a la corrosión es la de dos capas. La probeta de tres capas tiene un comportamiento intermedio entre el de la probeta de una capa y el de la probeta de dos capas. Eso nos permite confirmar que en el recubrimiento de las probetas de tres capas o las segunda y tercera capas se han ido o toda las tercera y parte de la segunda.

De manera general lo que se puede concluir de estos ensayos es que en todos los casos las probetas que tienen un recubrimiento de circona tienen una peor resistencia frente a la corrosión que la probeta sin recubrimiento. Eso nos permite pensar que la capa de circona es porosa y permite un contacto en una superficie más pequeña entre el electrolito y el sustrato.



### 4.3.2 Comparación de probetas anodizadas y no anodizadas

En la figura siguiente se representa las curvas de corrosión de las probetas de una capa con un tratamiento térmico de 500°C. El objetivo es comparar la resistencia a la corrosión entre la probeta anodizada y la probeta no anodizada.

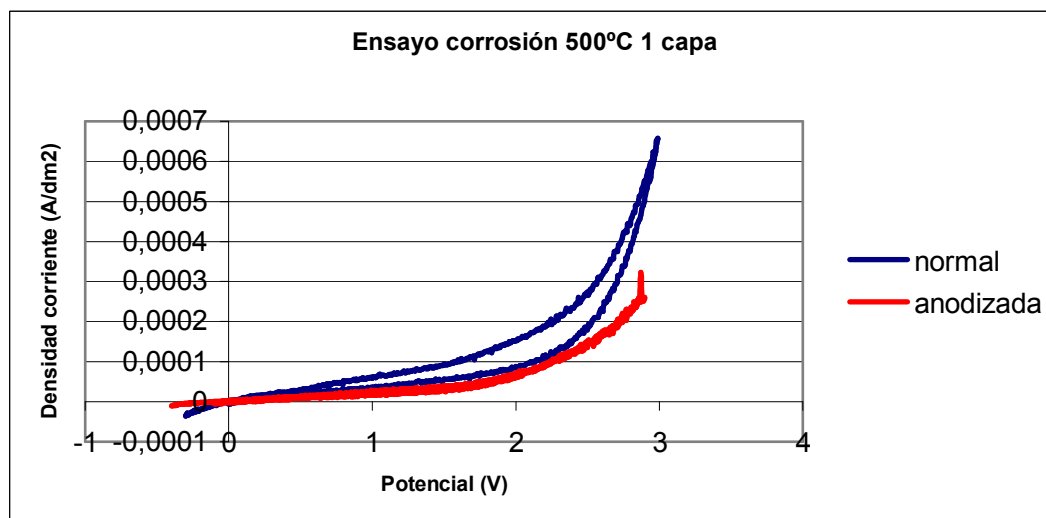


Fig 4.15 : Diagrama de comparación anodizada- no anodizada

Lo que se observa aquí es que la probeta anodizada tiene una mayor resistencia a la corrosión que la probeta no anodizada. Eso se puede explicar por el hecho de que en el caso de la muestra anodizada el espesor de óxido que se forma en la superficie del sustrato es mucho mayor y este óxido protege el titanio frente a la corrosión. En todos los otros casos el resultado que se encuentra es igual.



### 4.3.3 Comparación de probetas tratadas a 500°C y a 650°C

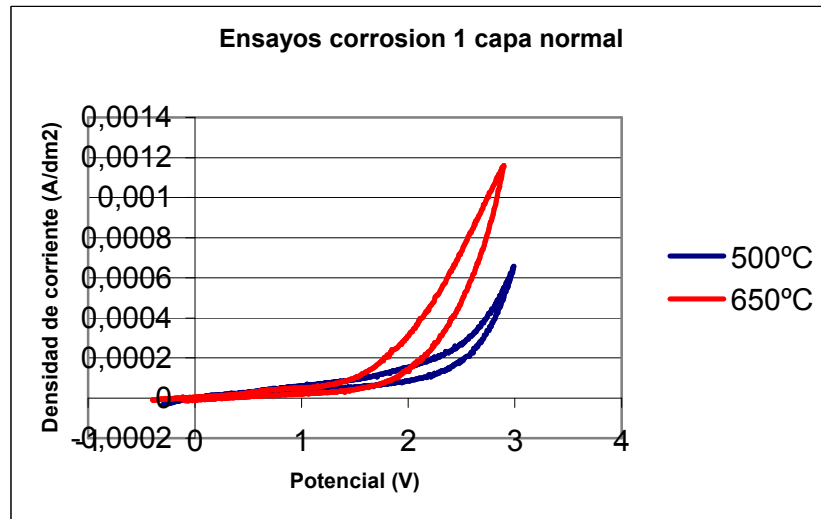


Fig 4.16 : Diagrama de comparación de Temperatura de tratamiento termico

Lo que se puede mirar en este caso es que la probeta que sufre el tratamiento a 650°C se corroe más que la que sufre el tratamiento a 500°C. Una explicación posible es que el tratamiento térmico modifique la capa de TiO. Entonces cuando se sube la temperatura se empeoran las propiedades frente a la corrosión de la capa TiO.

Cabe decir que en todos los casos las muestras tienen una resistencia a la corrosión muy alta y las diferencias que se han observado probablemente no afectarían de manera significativa, la respuesta en servicio del material implantado.

## 4.4 Ensayos de rugosidad

En esta parte se comparan los resultados obtenidos con la técnica de perfilometría de contacto y los obtenidos con la técnica de interferometría. Ha que recordar que los resultados de la perfilometría de contacto se miden en el sentido paralelo al pulido y en el sentido perpendicular. Además se intentara mostrar si la rugosidad aumenta o disminuye en función del número de capa, de la anodización y de los tratamientos térmicos. Los resultados que se analizan son las alturas máximas del perfil, Ra.



#### 4.4.1 Probetas no anodizadas con tratamiento térmico a 500 °C

En la tabla siguiente se presenta los resultados obtenidos para las probetas no anodizadas y que sufrieron un tratamiento térmico a 500°C.

	Interferometría	Perfilometría perpendicular	% diferencia	Perfilometría paralelo	% diferencia
<b>0 capa</b>	0,268	0,32	19,4	0,29	8,2
<b>1 capa</b>	0,308	0,2	35,1	0,23	25,3
<b>2 capas</b>	0,304	0,2583	15,0	0,251	17,4
<b>3 capas</b>	0,256	0,2655	3,7	0,247	3,5

Fig 4.17 Resultados obtenidos en  $\mu\text{m}$  para las probetas no anodizadas con un tratamiento térmico a 500°C

Se puede constatar que las diferencias entre los resultados de interferometría y perfilometría de contacto en el sentido paralelo son más bajos que en el sentido perpendicular. Además se puede observar que las capas de circonia permiten disminuir la rugosidad de las probetas porque en todos los casos la rugosidad medida en las probetas sin capa es superior a las probetas que tiene capas. No se puede ver que haya una variación interesante de la rugosidad en función del número de capa.

En la figura siguiente se puede observar la superficie de la probeta de dos capas:

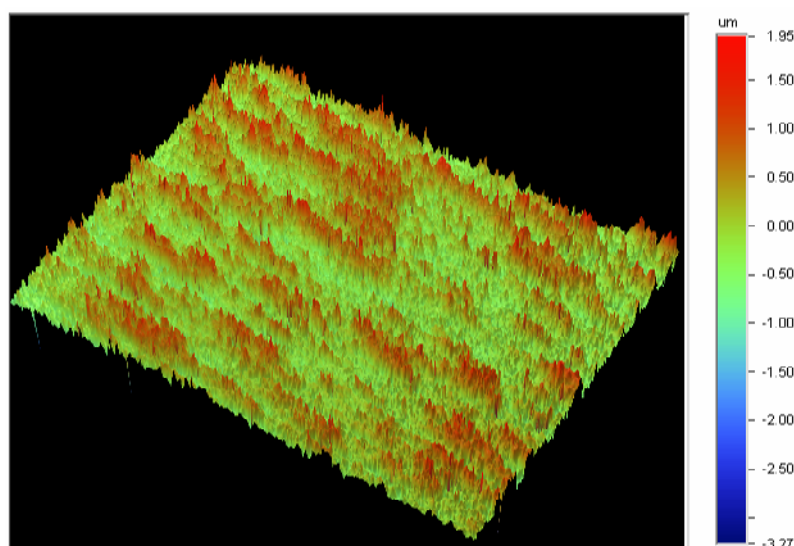


Fig.4.18 : Superficie de la probeta de dos capas por interferometría



En esta figura se puede observar que los picos y vales son agrupados y son alineados de la misma manera que las rayas del pulido. Además lo que se puede observar son sobretodo pico sobre una superficie bastante plana.

#### 4.4.2 Probetas anodizadas con tratamiento térmico a 500 °C

En la tabla siguiente se presenta los resultados obtenidos para las probetas pasivadas y que sufrieron un tratamiento térmico a 500°C.

	Interferometria	Perfilométria		Perfilométria	
		perpendicular	% diferencia	paralelo	% diferencia
<b>0c</b>	0,261	0,241	7,7	0,1448	44,5
<b>1 capa</b>	0,244	0,203	16,8	0,17	30,3
<b>2 capas</b>	0,259	0,1822	29,6	0,17	34,4
<b>3 capas</b>	0,259	0,182	29,7	0,149	42,5

*Fig 4.19 Resultados obtenidos en  $\mu\text{m}$  para las probetas anodizadas y con un tratamiento térmico a 500°C*

En este caso son entre los resultados de interferometria y de perfilometria de contacto perpendicular que las diferencias son las más bajas. Además en este caso se puede observar que las capas de circona permiten disminuir la rugosidad de las probetas porque en todos los casos la rugosidad medida en las probetas sin capa es superior a las probetas que tiene capas. No se puede asegurar que el aumento del numero de capas tenga efecto en la rugosidad



En la figura siguiente se puede observar la superficie de la probeta de 2 capas anodinadas.

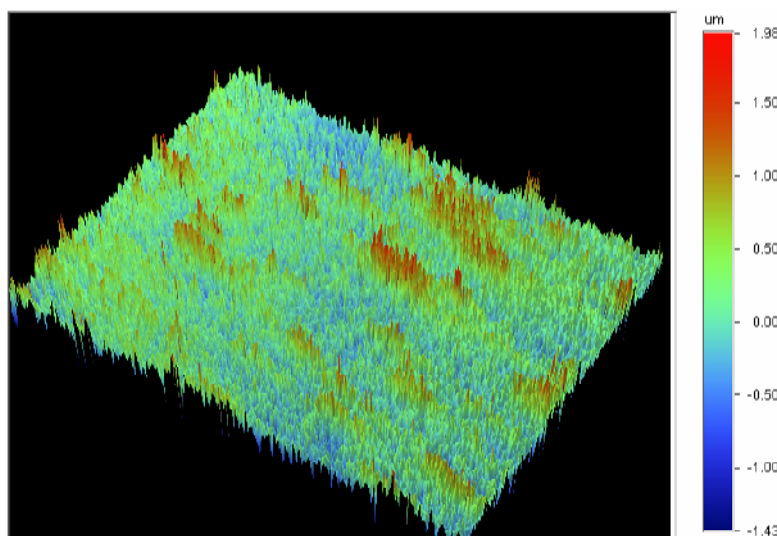


Fig.4.20 : Superficie de la probeta de dos capas por interferometria

En este caso parece que haya más poros que en la figura.4.13 Eso se puede explicar por el hecho de que al anodizar el titanio se creen poros en su superficie.

#### 4.4.3 Probetas no anodizadas con tratamiento térmico a 650 °C

En la tabla siguiente se presenta los resultados obtenidos para las probetas no anodizadas y que sufrieron un tratamiento térmico a 650°C.

	Interferometria	Perfilométria perpendicular	% diferencia	Perfilométria paralelo	% diferencia
<b>0 capa</b>	0,185	0,22	8,11	0,25	8,11
<b>1 capa</b>	0,133	0,15	12,8	0,17	27,8
<b>2 capas</b>	0,192	0,2	4,2	0,21	9,4
<b>3 capas</b>	0,143	0,19	32,97	0,18	25,9

Fig 4.21 Resultados obtenidos en  $\mu\text{m}$  para las probetas no anodizadas y con un tratamiento térmico a 650°C

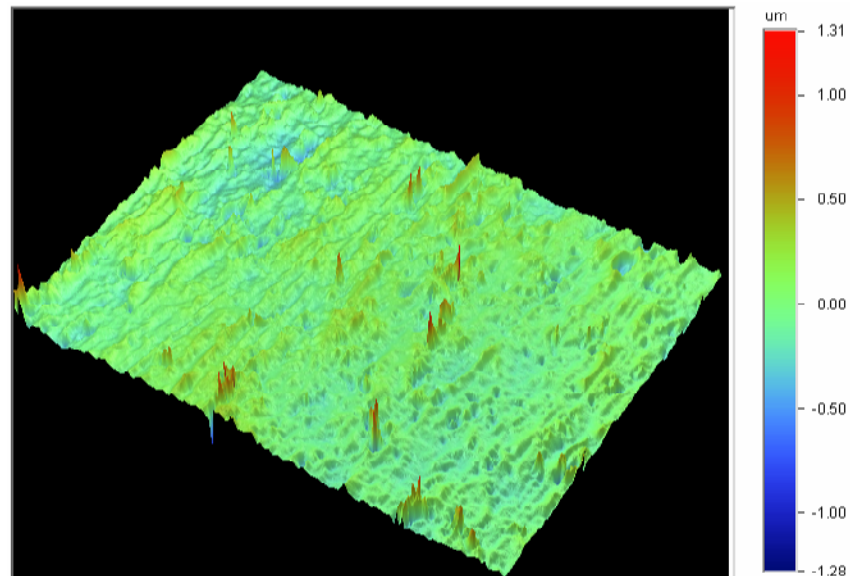
En este caso no se puede decir en que sentido los resultados son los más parecidos a los de interferométria. Como en los dos previos se puede observar que las capas de circona permiten disminuir la rugosidad de las probetas porque en todos los casos la rugosidad medida en las probetas sin capa es superior a las probetas que tiene capas. Pero como en





los casos precedentes no se puede anotar si la rugosidad aumenta o disminuye en función del número de capa

En la figura siguiente se puede observar la superficie de la probeta de dos capas no anodizada y que sufre un tratamiento térmico a 650°C. La escala de esta imagen es diferente de las dos previas porque se ha cambiado el objetivo para tener una mayor imagen de la superficie.



*Fig.4.22: Superficie de la probeta de dos capas por interferometria*



#### 4.4.4 Probetas anodizadas con tratamiento térmico a 650 °C

En la tabla siguiente se presenta los resultados obtenidos para las probetas anodizadas y que sufrieron un tratamiento térmico a 650°C.

	Interferométria	Perfilométria perpendicular	% diferencia	Perfilométria paralelo	% diferencia
<b>0 capa</b>	0,268	0,193	28,0	0,231	13,8
<b>1 capa</b>	0,166	0,14	15,7	0,18	8,4
<b>2 capas</b>	0,167	0,2	19,8	0,2	19,8
<b>3 capas</b>	0,144	0,19	31,9	0,16	11,1

Fig 4.23 Resultados obtenidos en  $\mu\text{m}$  para las probetas anodizadas con un tratamiento térmico a 650°C

En este caso se ve también que la rugosidad de las probetas es más baja cuando tienen un recubrimiento de circonita. Se ha que pensar que la capa de circonita se queda más en los valles que en los picos de la superficie, y así permite disminuir la rugosidad. En la figura siguiente se puede observar la superficie de la probeta de dos capas no anodizada y que sufre un tratamiento térmico a 650°C. La escala de esta imagen es diferente de las dos previas porque se ha cambiado el objetivo para tener una mayor imagen de la superficie.

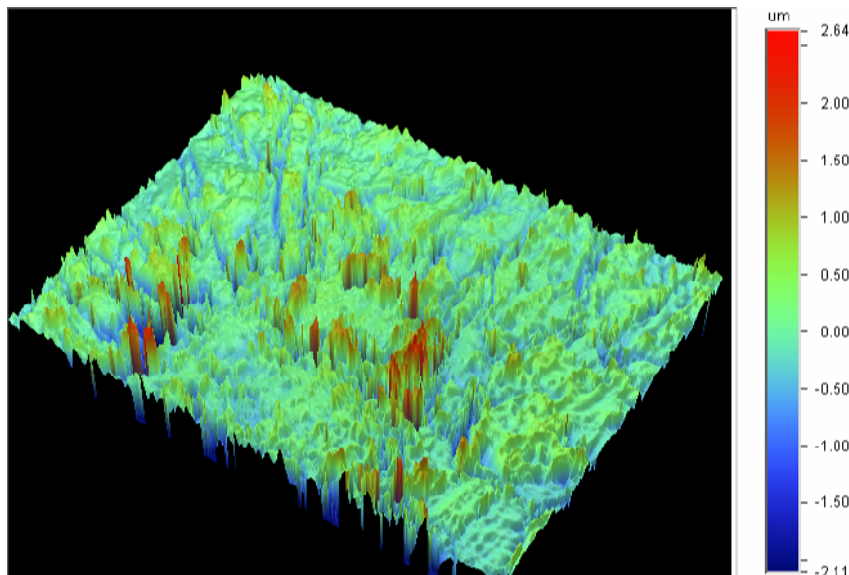


Fig.4.24: Superficie de la probeta de dos capas por interferometria

Se puede observar que hay zonas donde hay picos muy grandes. Estos picos son seguramente errores que hace el microscopio durante la medida de los valores



#### 4.4.5 Observación general

Se puede observar que en todos los casos las probetas con recubrimiento de circona tienen una rugosidad inferior a las probetas que no tienen recubrimiento. Eso se explica por el hecho que el recubrimiento se hace con una solución líquida que seguramente tiene tendencia a rellenar las valles.

Además se observa que el porcentaje de diferencia entre los resultados encontrados con la perfilometría de contacto y la interferometría tiene como valor máximo 44,5. Esta diferencia es elevada y nos permite concluir que cuando se quiere saber la rugosidad de una probeta lo mejor es medirla con un gran número de técnicas, porque todas tienen sus ventajas y sus desventajas.

La rugosidad no parece depender del número de capa porque en todos los casos no se puede ver que haya una disminución o una aumentación de la rugosidad.

Si solo se miran los resultados de interferometría se puede observar que las probetas que subieron el tratamiento térmico a 650°C tienen una rugosidad menor que las que subieron el tratamiento térmico a 500°C. Entre las probetas anodizadas y no anodizadas no se puede anotar diferencia de resultado relevante.

### 4.5 Angulo de contacto

#### 4.5.1 Resultados encontrados después de dos segundos

Los resultados de ángulo de contacto se encontraron haciendo la media de quince ensayos para cada probeta. Los valores se medían después de dos segundos de deposición de la gota de agua sobre el sustrato.

	500°C		650°C	
	no anodizado	anodizado	no anodizado	anodizado
<b>1 capa</b>	99,48°	97,72°	93,04°	102,36°
<b>2 capas</b>	99,14°	93,86°	92,98°	96,12°
<b>3 capas</b>	98,04°	94,48°	98,30°	97,66°

Fig 4.25 : Resultados encontrados para las probetas con recubrimiento



Ti6Al4V	Ti6Al4V anodizado
76,66°	74,02°

Fig 4.26 : Resultados encontrados para las probetas sni recubrimiento

Lo que se puede observar es que los valores de ángulo de contacto obtenidos por las probetas que tienen capa varían entre 93,04° y 102,36°, el intervalo es solo de 9,32°. Además no se puede observar que la anodización del sustrato tiene un efecto relevante en el caso de la mojabilidad de las probetas.

Pero se puede observar que los valores del Ti6Al4V sin anodización y con anodización son mucho más bajos. La diferencia mínima que hay entre el Ti6Al4V y una probeta recubierta es de 16,38°. Para darse cuenta de la diferencia que hay entre la mojabilidad del Ti6Al4V solo y de las probetas con una capa de circona se representa los dos casos en las figuras siguientes.

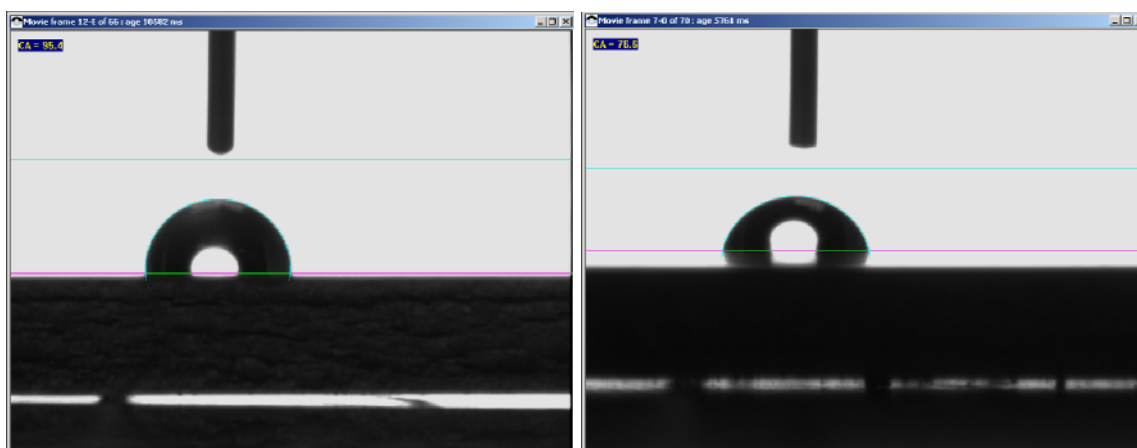


Fig 4.27.. Imágenes de ángulo de contacto sobre probeta de una capa tratada a 500°C con el sustrato no anodizado y sobre Ti6Al4V

Este imagen permite darse cuenta de la manera como puede influir la mojabilidad sobre la respuesta que da el cuerpo frente a la integración de un cuerpo extranjero.

#### 4.5.2 Evolución del ángulo de contacto con el tiempo

En el diagrama siguiente se presenta la evolución del ángulo de contacto para una probeta de una capa que subió el tratamiento térmico a 650°C y la de una probeta de Ti-6Al-4V.



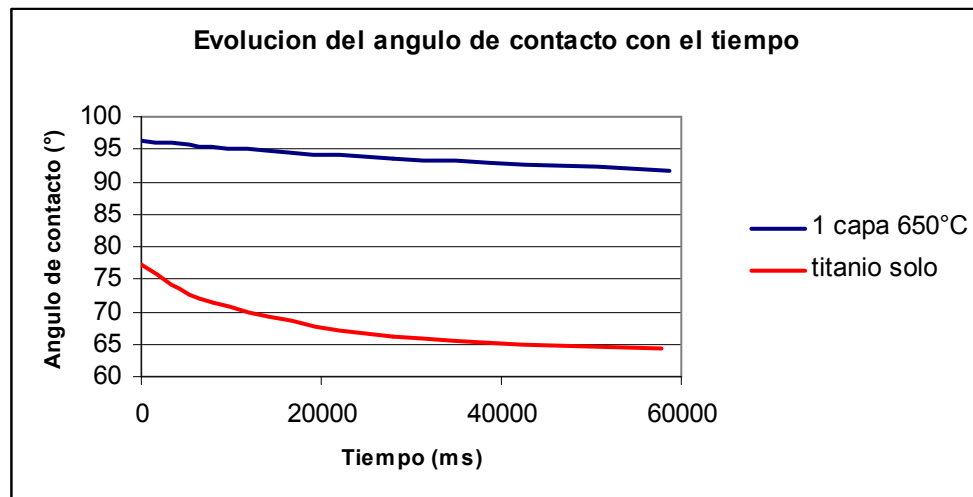


Fig 4.22. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo

Lo que se puede observar es que el ángulo de contacto disminuye con más rapidez durante los primeros segundos para la probeta de Ti6Al4V. Pero se ve que con el tiempo las dos curvas parecen tener una pendiente bastante parecida.

Eso muestra que el Ti6Al4V tiene su mojabilidad que aumenta más con el tiempo que la de las probetas que tienen un recubrimiento.

Estos ensayos nos permiten concluir que un recubrimiento de circona puede empeorar la mojabilidad de los implantes y de hecho disminuir la osteointegración y la cicatrización ósea. Es un factor importante que hay que tener en cuenta antes de colocar implantes con este recubrimiento.



## 5 Objetivos futuros

Para intentar de mejorar los resultados encontrados se puede intentar añadir glicol en la solución de sol-gel, eso debe permitir mejorar la flexibilidad del recubrimiento de circonia y así evitar el agrietamiento de las capas.

Otra solución es hacer un tratamiento químico al sustrato antes de depositar el recubrimiento. De hecho como se ve que anodizar el sustrato permite mejorar la adherencia entre el recubrimiento de circonia y el Ti6Al4V, se puede intentar poner el Ti6Al4V en una solución de piranha para obtener una capa de óxido en el sustrato. Una solución de piranha es una mezcla de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Se piensa que al variar el tiempo de inmersión de Ti6Al4V se obtendrá varios óxidos de titanio.





## 6 Conclusión

-Conseguir depositar una capa de circonita sobre un sustrato de Ti6Al4V puede permitir mejorar las propiedades estéticas de los implantes de titanio. Pero hay que tener en cuenta que para colocar implantes con este recubrimiento, la adherencia entre el recubrimiento debe ser muy buena y no se puede aceptar que el recubrimiento se desconcha una vez colocado.

-Los estudios microscópicos han permitido mostrar que la adherencia entre la circonita y el titanio es muy buena, pero la adherencia entre varias capas de circonita no es buena porque a partir de tres capas, el recubrimiento siempre se desconcha. Además se vio que cuando aumenta la temperatura del tratamiento térmico, aumenta el número de grietas en la primera capa. La anodización del sustrato permite mejorar la adherencia entre el Ti6Al4V y la circonita.

-Los ensayos de corrosión demuestran que un recubrimiento de circonita empeora la resistencia del Ti6Al4V. Se puede mejorar la resistencia frente a la corrosión anodizando el sustrato. Cabe decir que en todos los casos las muestras tienen una resistencia a la corrosión muy alta y las diferencias que se han observado probablemente no afectarían de manera significativa, la respuesta en servicio del material implantado.

-Los ensayos de rugosidad y de mojabilidad muestran que el recubrimiento de circonita disminuye la rugosidad y la mojabilidad de las probetas. Esto es algo que hay que tener en cuenta porque el estado de superficie de los implantes dentales es muy importante tanto al nivel de osteointegración como al nivel de cicatrización ósea. Esta disminución de la rugosidad y de la mojabilidad puede empeorar las propiedades del implante.

-De manera general se puede concluir que la anodización permite mejorar la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato y que mejor usar temperaturas de tratamiento térmico bajas para evitar el desconchamiento de las capas de circonita.





## 7 Estudio económico

En este estudio económico se encuentran los materiales empleados, productos químicos y las maquinas empleadas y el salario del proyectista.

### 7.1 Costes de materiales y productos químicos

En la tabla siguiente se presenta el detalle de los costes materiales y de los productos químicos:

ZNP	35,75€/l	1l	35.75€
Acido nítrico 65%	17.80€/l	1l	17.80€
1-propanol	25.80€	1l	25.80€
Acetato de Itrio	42.90€/100g	30g	12.87€
Acido fluorhídrico	23.40€/l	1l	23.40€
Bifluoro amoniaco	19.50€/kg	100g	1.950€
Ti6Al4V	15€/kg	500g	7.5€
Discos de pulido	2.50€	20 unidad	50€
Coste total			177.07€

*Tabla. 7.1. Costes de materiales y productos quimicos*



## 7.2 Costes de equipo y salario del proyectista

En la tabla siguiente se presenta en detalle los costes de equipo y el salario del proyectista

Microscopia óptica	15€/h	4h	60€
SEM	150€/muestra	12 muestras	1800€
Perfilométria de contacto	2€/ensayo	28 ensayo	56€
Interferométria	5€ ensayo	28 ensayo	140€
Ensayo de corrosión	5€ ensayo	14 ensayos	70€
Angulo de contacto	4€ ensayo	210 ensayos	840€
Pulidora	2€/h	50h	100€
Salario proyectista	10€/h	840h	8000€
Coste total del equipo			11066€

*Tabla 7.2.: Costes de equipo y salario del proyectista*

## 7.3 Coste total del proyecto

El coste total de este proyecto es de  $177.07+11066=11243,07€$





## 8 Impacto mediambiental

### 8.1 Posible radiactividad de la circona

En algunos casos se ha hablado de la posibilidad de que la circona, como biomaterial pueda ser nociva para los humanos a causa de su radiactividad, ya que, existe un isótopo radiactivo del circonio: el  $^{93}\text{Zr}$ . Además, en su estado mineral, dependiendo del lugar de procedencia, contiene normalmente trazas de radionúclidos del grupo de los actínidos como el  $^{226}\text{Ra}$  y el  $^{228}\text{Th}$ . Como consecuencia se ha investigado la posibilidad de que la circona pueda emitir radiactividad [47].

#### 8.1.1 La radiactividad de circona como biomaterial

Sin embargo, la radiactividad de la circona es insignificante. Por ejemplo, la radiación emitida por un polvo de 3YTZP es del mismo orden de magnitud que la alúmina en polvo, dos de los cuales fueron varios órdenes de magnitud menor que la observada normalmente en el agua, la leche, las verduras y la carne (en Europa). De la radiactividad de cabezas femorales de YTZP se observó que era similar a la de la alúmina y las aleaciones de cromo-cobalto utilizadas en cabezas femorales aceptadas para la implantación. La dosis de radiación de cada material estuvo muy por debajo de los límites de radiación Europea generales especificados para la exposición externa del cuerpo humano y también para la exposición local interna de los órganos y tejidos, y no es mayor que la radiación ambiente de los alrededores.

#### **La radiactividad de los polvos de circona disponibles comercialmente**

Los niveles de radiación de varios polvos de circona comercialmente disponibles (Nilcra Ceramics, Melbourne, Australia), se han medido por el Australian Radiation Laboratory y resultaron ser mínimos y muy por debajo de límites aceptables. El Comité de la Salud para la Radiación de la Investigación Médica y Salud Nacional de Australia del Consejo consideran que las cabezas femorales de circona parcialmente estabilizada con magnesita fabricadas con estos polvos plantean muy poco riesgo para los tejidos circundantes.



### 8.1.2 La absorción de radiación

En una cerámica densa, casi todas las radiaciones serán absorbidas dentro del material. Cualquier radiación externa puede provenir únicamente de los radionúclidos en la superficie en el caso de una emisión- $\alpha$  o de los radionúclidos de los primeros pocos milímetros en el caso de emisiones- $\beta$ .

Estos datos pueden ser extrapolados directamente a los implantes dentales de circona teniendo en cuenta, además, que, comparado con una cabeza femoral un implante dental tiene una masa 50 veces menor.

El riesgo de la radiación de circona es insignificante y, desde luego, no superior a la de alúmina.

## 8.2 Impacto medioambiental del proyecto

Todo proyecto tiene un mínimo impacto ambiental, es decir, produce una alteración del medio durante el desarrollo del proyecto o actividad relacionada con el.

Para realizar un análisis correcto del impacto ambiental hay que tener en cuenta una serie de características:

En el caso de un proyecto de investigación como éste se estudiarán los diferentes focos que pueden ser causa de impacto ambiental; así se analizará el impacto que tiene el uso de ciertos productos, así como los diversos aparatos utilizados y las instalaciones.

Para saber el impacto ambiental de los diferentes productos y aparatos es necesario realizar un estudio del ciclo de vida de los mismos. Un producto no tiene un impacto sobre el medio únicamente durante su vida en servicio sino también durante su fabricación y destrucción éste puede ocasionar daños.

### 8.2.1 Manipulación de materiales y productos

A continuación se muestra un listado de los posibles impactos ambientales que pueden ocasionar los diferentes materiales y productos utilizados en el proyecto.



<b>Producto</b>	<b>Impacto</b>	<b>Variabes ambientales</b>
Cemento PMMA	Incendio	Destrucción material
Cemento PMMA	Contaminación del aire	Olores desagradables
Discos de pulido	Contaminación del aire	Partículas de polvo
Discos de pulido	Contaminación del agua	Presencia de metales pesados
Implantes YTZP	Contaminación del aire	Partículas de polvo
Implantes YTZP	Contaminación del agua	Presencia de metales pesados
Implantes titanio	Contaminación del aire	Partículas de polvo

*Tabla 8.1: Tabla de impacto ambiental asociado al material.*

### **Gestión de residuos**

En el laboratorio de biomateriales de la Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona hay un perfecto control de la gestión de residuos llevada a cabo por la ingeniera responsable del laboratorio el cual se describe a continuación.

Después de haber realizado un estudio de los productos y materiales utilizados en el laboratorio, estimando las cantidades de cada residuo que se producen en él, se han adquirido los recipientes adecuados para cada tipo de residuo y se han colocado estratégicamente en los puntos del laboratorio para que se vayan depositando los residuos en los recipientes correspondientes según se vayan produciendo.

Los recipientes de residuos deben estar correctamente etiquetados e identificados. Un ejemplo de las etiquetas utilizadas para los recipientes se muestra en la figura 7.1.




<b>DENOMINACIÓ DEL RESIDU</b> <b>Acido sulfurico+cromico</b>		<b>ADR</b> <b>UN</b>
<b>Universitat Politècnica de Catalunya</b>		
 <b>Laboratori:</b> <u>Biomaterials</u> <b>Ubicació laboratori (edifici, planta):</b> PE. Planta -1 <b>Departament:</b> CMEM <b>Campus:</b> SUD <b>Telèfon contacte:</b> 934010718		
Tòxic per inhalació, ingestió i contacte amb la pell. Fer us d'indumentària, guants adequats i protecció dels ulls i la cara.		
<b>CODIFICACIÓ</b> Q16 // D15 // L, S40 // CO // H6 // A871 (4) // B9711 Codi CER: 160608		<b>Data d'inici 'envasat</b>
<b>Raó social Destí:</b> <b>EcoCat, S.L.</b> Adreça: Camí de Can Bros, 6 Martorell (Barcelona) <b>Telèfon en cas d'emergències:</b> 704.1000.87		
<b>INFORMACIÓ ADICIONAL</b>		

Fig. 8.2: Etiqueta de envase del recipiente de residuos de laboratorio.

Cuando un recipiente está repleto se almacena en un armario de seguridad hasta su recogida. Una vez cada 6 meses la empresa ECOCAT hace la recogida de todos los recipientes de residuos, los clasifica y los transporta hasta la nave industrial donde realizan las gestiones pertinentes según sea la naturaleza de cada residuo.

### 8.2.2 Características de los equipos e instalaciones

El laboratorio es el lugar donde se lleva a cabo el proyecto y requiere de una zona de ubicación, con lo que hay una modificación del medio natural.

Para la construcción, funcionamiento y mantenimiento de los equipos se produce un consumo de recursos materiales y energéticos. De esta manera son necesarios materiales y transformarlos para darles la forma y propiedades adecuadas. Durante esta transformación se requiere energía, ya sea térmica, mecánica, etc. Por tanto, para la construcción de los diferentes aparatos se produce un consumo de recursos.

De la misma manera, para el funcionamiento de los equipos es necesario el consumo de energía eléctrica, agua o algún tipo de refrigerante si el aparato lo requiere.



Una vez finalizada la vida útil de los diferentes aparatos son depositados en vertederos, reciclando las diferentes partes de vidrio, plásticos que los componen y recuperando los metales que son contaminantes para el suelo.

Hay que puntualizar, con respecto al equipo de difracción de rayos X, que éste debe estar perfectamente aislado y que las compuertas de seguridad deben tener dispositivos para que el equipo no trabaje con las compuertas abiertas. De otra manera el técnico del equipo podría estar expuesto a radiación durante su tiempo de trabajo.

### **8.2.3 Servicios generales**

La electricidad necesaria para el funcionamiento de los equipos e instalaciones se genera mayoritariamente por combustibles fósiles y durante su generación se produce la emisión de CO<sub>2</sub> que provoca un impacto muy negativo tanto por el hecho de disminuir los recursos disponibles como por la contaminación atmosférica.

Es primordial reducir la dependencia del carbón y del petróleo, ya que la amenaza del cambio climático global y otros problemas ambientales son muy serios. Además, todavía la humanidad es dependiente de una energía no renovable que se va agotando progresivamente.

El agua es un recurso necesario en muchos procesos, tanto como disolvente como en la refrigeración de equipos, etc. El uso en determinados procesos puede comportar su contaminación, por ello es necesario realizar tratamientos adecuados para poder recuperar la calidad del agua.





## 9 Agradecimientos

Se dirigen agradecimientos particulares a Pablo Sevilla para su ayuda en la realización de este proyecto. De hecho su ayuda tanto al nivel teórico como al nivel de la preparación de las probetas y para la utilización del equipo del laboratorio permití desarrollar este proyecto en buenas condiciones.

También le agradezco a Javier Gil, mi director de proyecto, del grupo de biomateriales, biomecánica, por haber propuesto y supervisado este proyecto.

Además le agradezco a Maritxell Molmeneu por su ayuda durante todo el proyecto y durante los ensayos de corrosión, a Marta Pegueroles, por sus explicaciones para los ensayos de ángulo de contacto y a Sergio del Valle por sus explicaciones para los ensayos Microscopia óptica interferométrica.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] GIL MUR, J. Aleaciones Ligeras. Barcelona. Edicions UPC, 2001.
- [2] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Implant\\_dentaire](http://fr.wikipedia.org/wiki/Implant_dentaire)
- [3] <http://www.maitrise-orthop.com/viewPage.do?id=406>
- [4] Sato, T. & Shimada, M., Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystals by annealing in water. J. Am. Ceram. Soc., 68[6] 3569 (1985).
- [5] Mark J. Filiaggi, Robert M. Pilliar, and David Abdulla, Centre for Biomaterials, University of Toronto, Evaluating Sol-Gel Ceramic Thin Films for Metal Implant Applications. II. Adhesion and Fatigue Properties of Zirconia Films on Ti-6Al-4V, Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials), Vol. 33,239-256 ( 1996)
- [6] Ricardo Caruso, Antonio Díaz-Parralejo, Pedro Miranda, Fernando Guiberteau, Departamento de Electrónica y Ingeniería Electromecánica, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz, Spain, Controlled preparation and characterization of multilayer, Materials Research Society, Vol. 16, No. 8, Aug 2001, p2391-2398
- [7] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Argon>
- [8] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Azote>
- [9] Mark J. Filiaggi, Robert M. Pilliar, Raisa Yakubovich, and Galina Shapiro, Centre for Biomaterials, University of Toronto Canada, Evaluating Sol-Gel Ceramic Thin Films for Metal Implant Applications. I. Processing and Structure of Zirconia Films on Ti-6Al-4V, Journal of Biomedical Materials Research (Applied Biomaterials), Vol. 33,225 -238 ( 1996)
- [10] [http://www.adf.asso.fr/cfm/site/thesaurus/detail\\_conference.cfm?rubrique\\_origine=47&conference=57/1998](http://www.adf.asso.fr/cfm/site/thesaurus/detail_conference.cfm?rubrique_origine=47&conference=57/1998)
- [11] Peter B. Kirk, Mark J. Filiaggi, Rana N. S. Sodhi, Robert M. Pilliar, Centre for Biomaterials, University of Toronto, Evaluating Sol-Gel Ceramic Thin Films for Metal Implant Applications: III. In Vitro Aging of Sol-Gel-Derived Zirconia Films on Ti-6Al-4V
- [12] Fabregat Arnal, Gerard, Projecte Final de Carrera, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, Mejora de la resistencia a la corrosión del titanio mediante el proceso de sellado

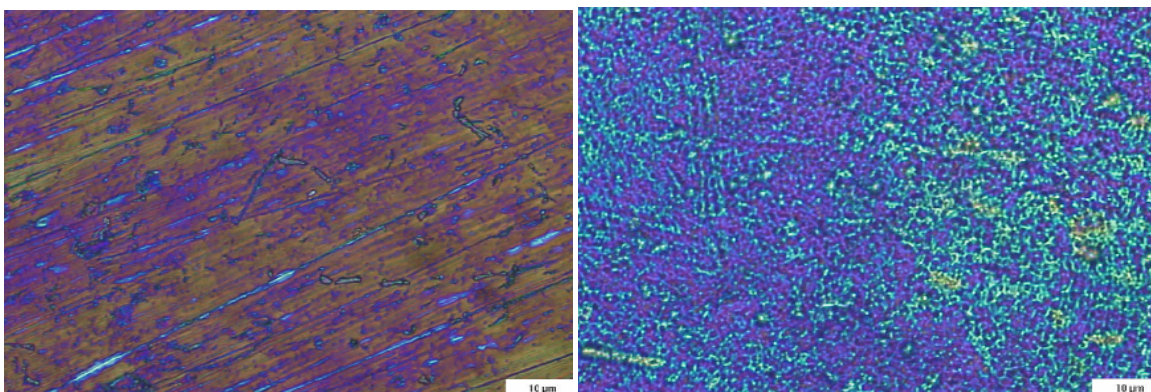




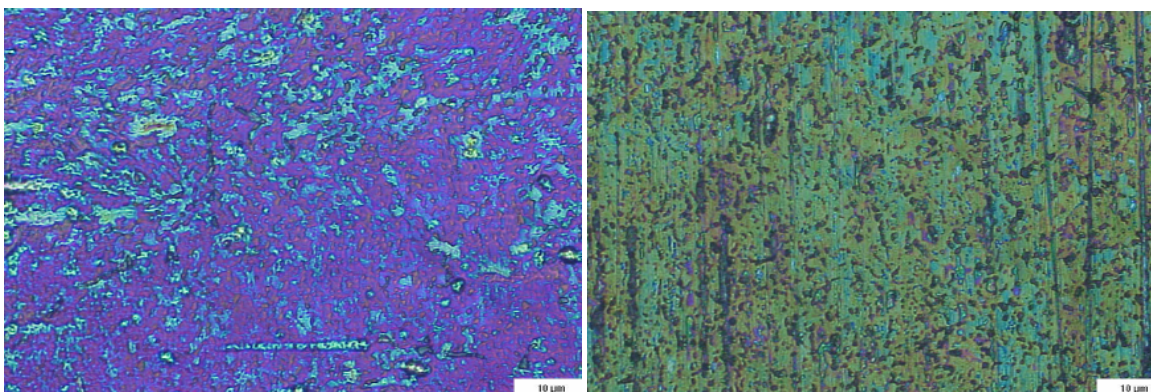
## Anexo A :

Fotografías de la superficie sacadas con el microscopio óptico.

### Probetas de una capa de circona

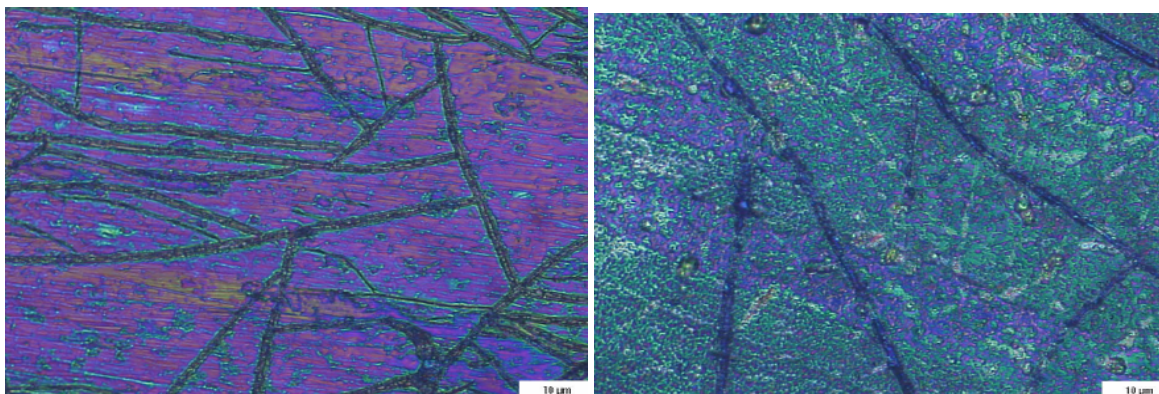


*Figura a1 y a2: Probetas de una capa con tratamiento térmico a 500°C (1) no anodizada y (2) anodizada*

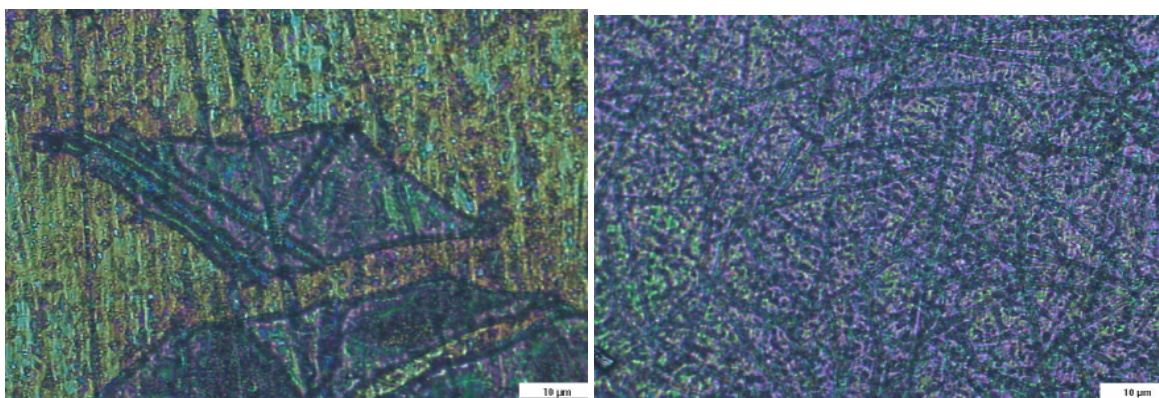


*Figura a3 y a4: Probetas de una capa con tratamiento térmico a 650°C (3) no anodizada y(4) anodizada*



**Probetas de dos capas de circona**

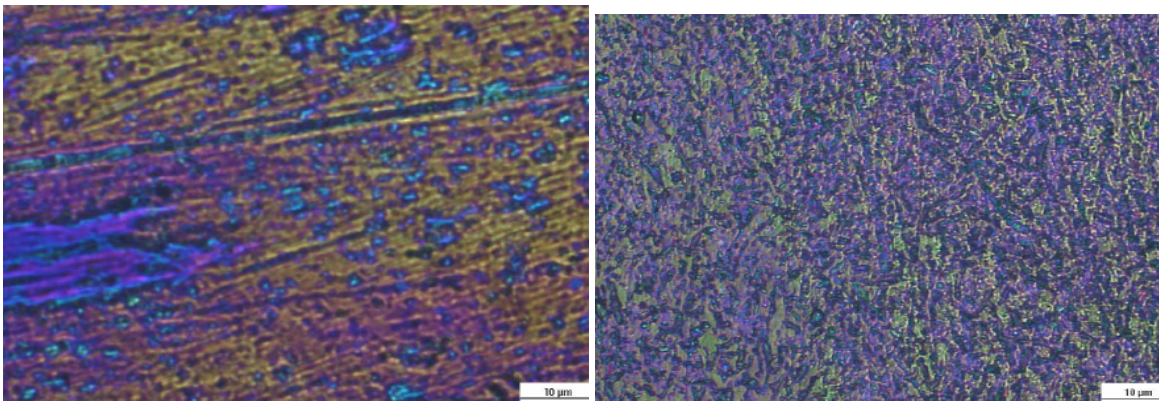
*Figura a5 y a6: Probetas de dos capas con tratamiento térmico a 500°C (5) no anodizada y(6) anodizada*



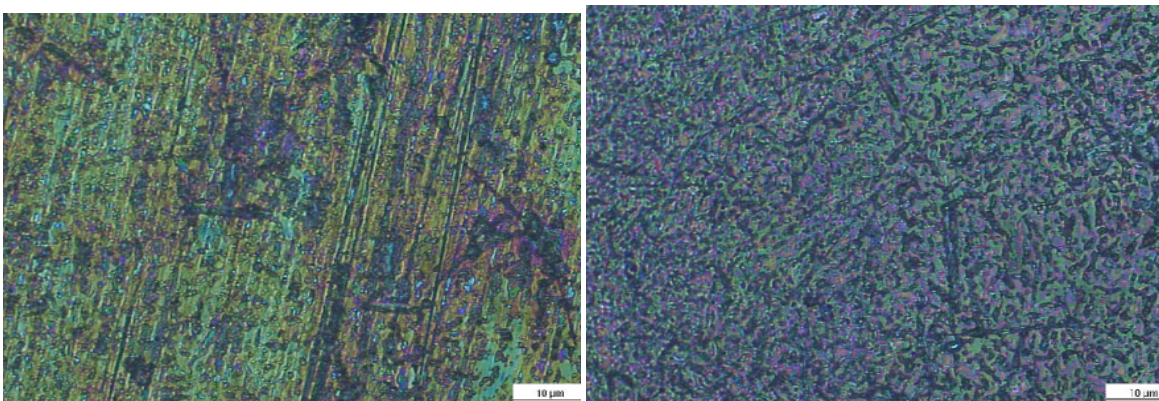
*Figura a7 y a8: Probetas de dos capas con tratamiento térmico a 650°C (7) no anodizada y(8) anodizada*



### **Probetas de tres capas de circona**



*Figura a9 y a10: Probetas de tres capas con tratamiento térmico a 500°C (9) no anodizada y (10) anodizada*



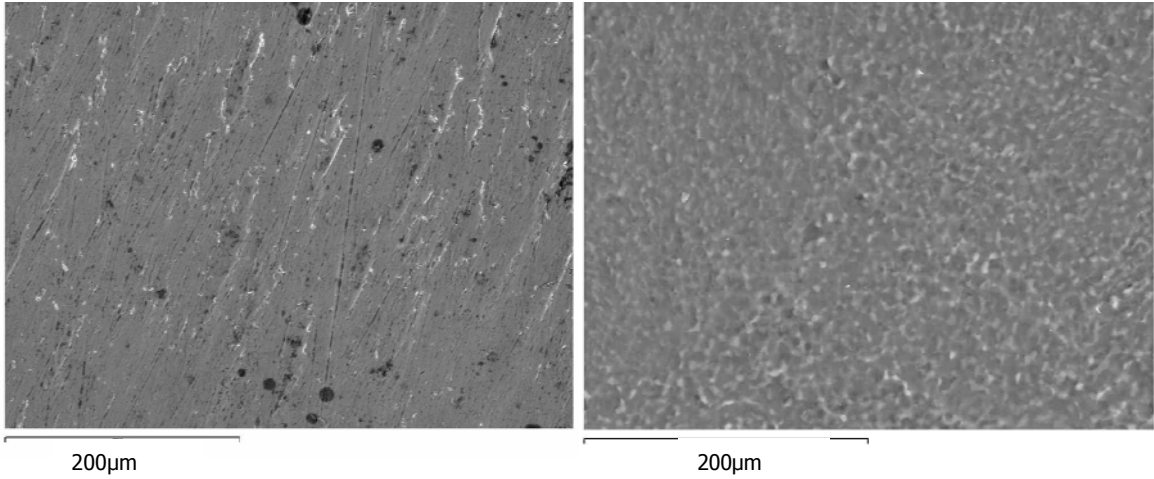
*Figura a11 y a12: Probetas de tres capas con tratamiento térmico a 650°C(11) no anodizada y (12) anodizada*



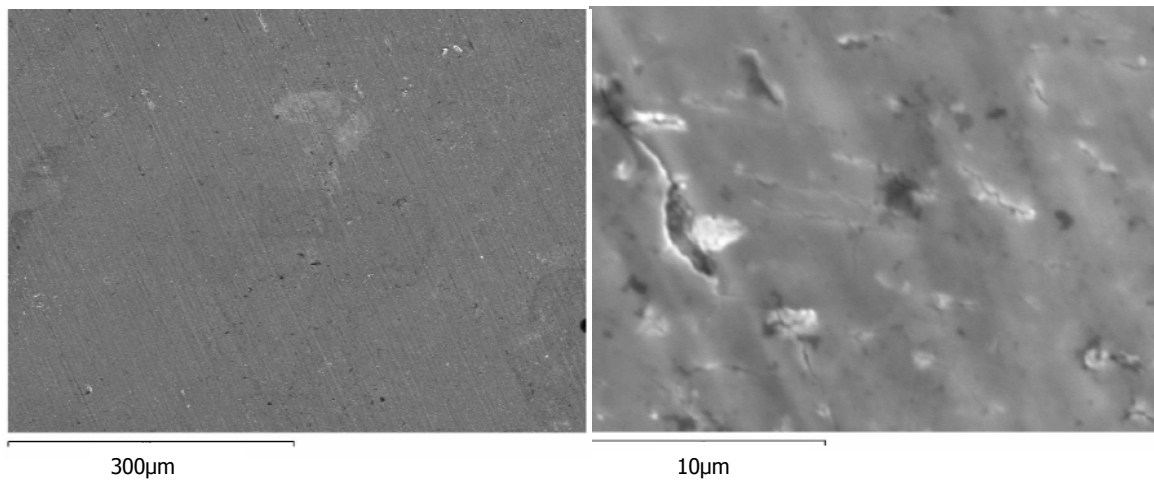
## Anexo B :

Fotografías de la superficie sacadas con el microscopio electrónico de barrido.

### Probetas de una capa

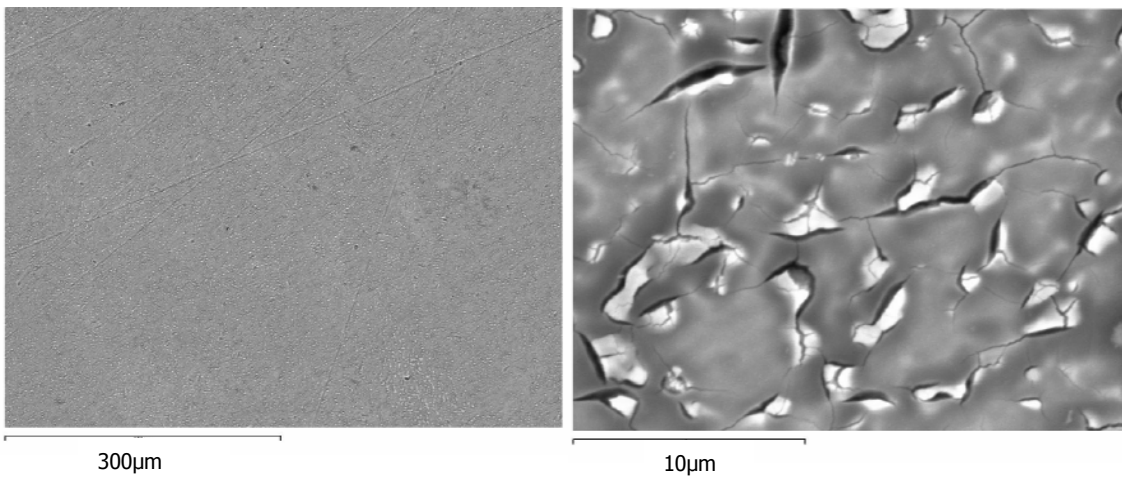


*Fig 1b y 2b : Probetas de una capa con tratamiento térmico a 500°C (1) no anodizada y(2) anodizada*



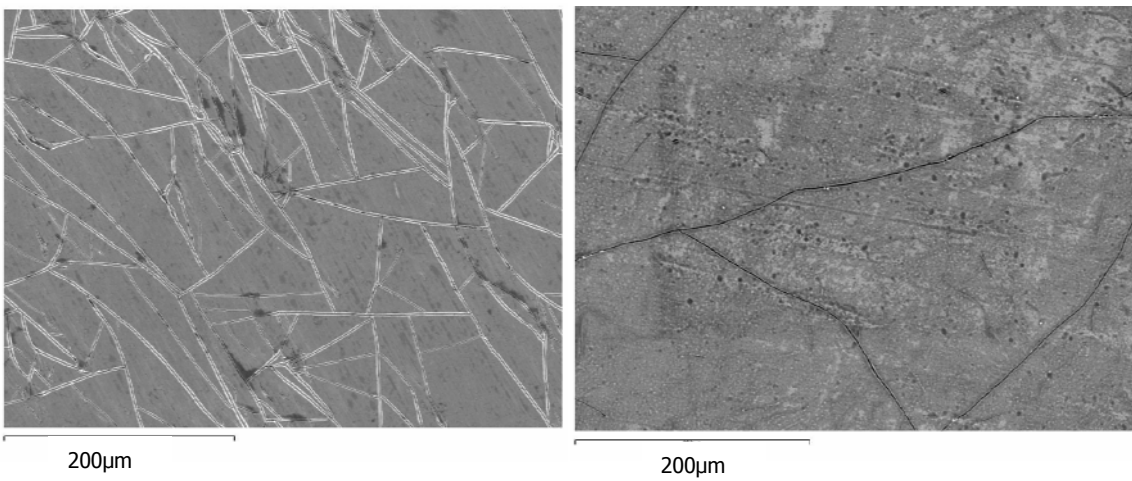
*Fig 3b y 4b : Probetas de una capa con tratamiento térmico a 650°C no anodizada*



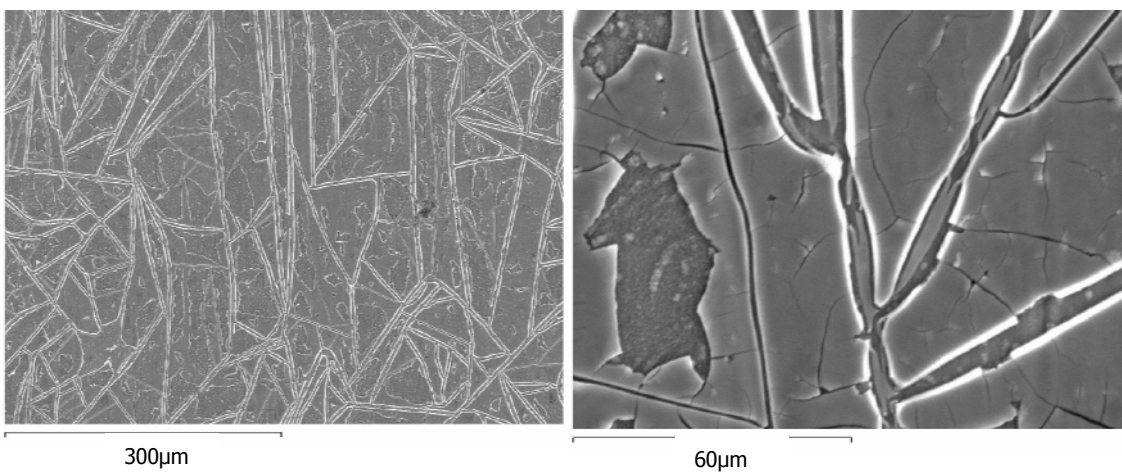


*Fig 5b y 6b : Probetas de una capa con tratamiento térmico a 650°C anodizada*

**Probetas de dos capas**



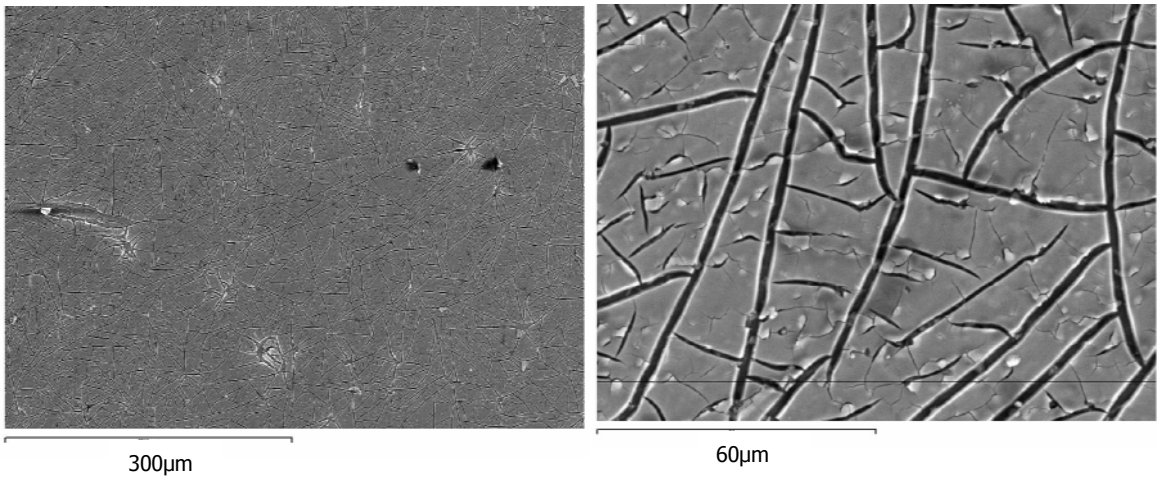
*Fig 7b y 8b : Probetas dos capas con tratamiento térmico a 500°C (7) no anodizada y(6) anodizada*



*Fig 9b y 10b : Probetas dos capas con tratamiento térmico a 650°C no anodizada*

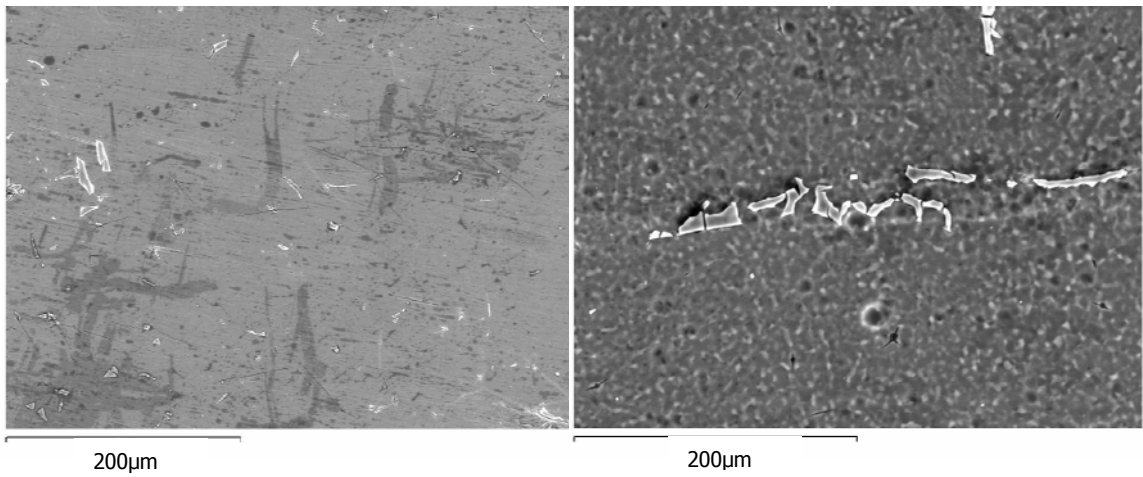






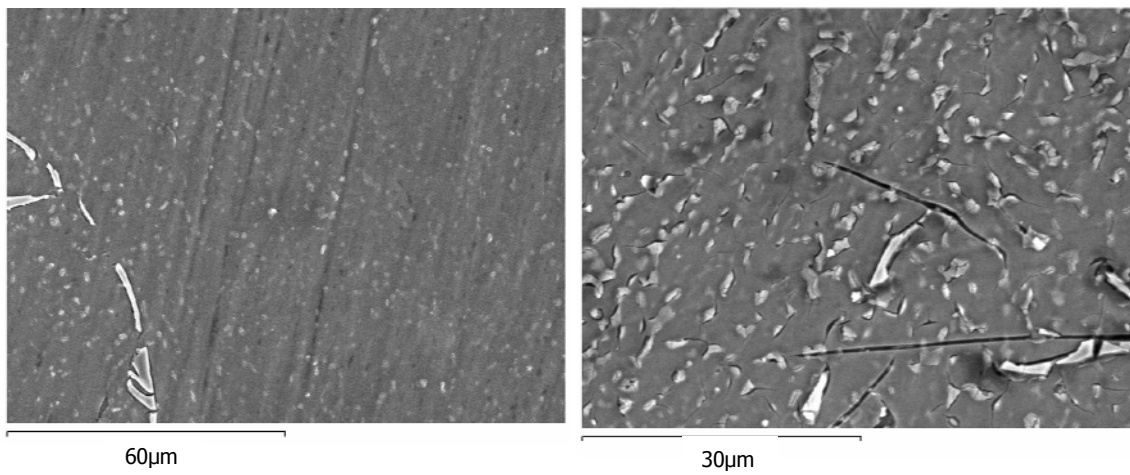
*Fig 10b y11b : Probetas dos capas con tratamiento térmico a 650°C anodizada*

### **Probetas de tres capas**



*Fig 12b y13b : Probetas tres capas con tratamiento térmico a 500°C (12) no anodizada y(13) anodizada*





*Fig 14b y 15b : Probetas tres capas con tratamiento térmico a 650°C (14) no anodizada y (15) anodizada*

