

CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DE VIDRIO SOBRE Ti6Al4V PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

J. Pavón^a, M. Caillate^a, E. Jiménez-Piqué^a, M. Anglada^a, S. López-Esteban^b, E. Saiz^b, A.P. Tomsia^b

^aDepartament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica. Universitat Politècnica de Catalunya, Avda. Diagonal 647 (ETSEIB) 08028 Barcelona. SPAIN

^bMaterials Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, U.S.A.

Resumen. En este trabajo se han estudiado la microestructura y la corrosión-tensión por contacto de dos recubrimientos de vidrio con diferentes contenidos de SiO₂ (61% y 64%) sobre una aleación Ti6Al4V. Estos recubrimientos están diseñados para implantes biomédicos, con el objetivo de mejorar su fijación al hueso receptor del implante. Los vidrios utilizados pertenecen al sistema SiO₂-CaO-MgO-Na₂O-K₂O-P₂O₅ y fueron obtenidos mediante una técnica simple de esmaltado. Debido a que el coeficiente de expansión térmica del vidrio depende del porcentaje de SiO₂, los recubrimientos presentan diferentes valores de tensión residual. Sobre estos recubrimientos se han efectuado ensayos de indentación puntiaguda (Vickers) y de indentación esférica (Hertziana), midiendo el crecimiento subcrítico de fisura por corrosión-tensión. Se ha observado una diferencia en el crecimiento de fisura para las dos composiciones de vidrio, que se atribuye a la diferente tensión residual existente en los dos recubrimientos. Finalmente la fisuración cónica producido por corrosión-tensión bajo indentación esférica se analiza en función de las tensiones residuales.

Abstract. In this work, we present the microstructural and stress-corrosion contact behaviour of two glass-based coatings with different SiO₂ (61% and 64%) content on the Ti6Al4V alloy. These coatings are designed for biomedical implants in order to improve the fixation to the host bone. The glasses used for the coatings belongs to the SiO₂-CaO-MgO-Na₂O-K₂O-P₂O₅ system and they were obtained using a simple enamelling technique. The glass coatings present different residual stresses values because their thermal expansion coefficients depends on the SiO₂ content. Vickers and Hertzian indentation were used to study the stress-corrosion subcritical crack growth behaviour of the coatings. The difference observed in the crack growth behaviour of the two glass coatings compositions is attributed to the different residual stresses state of these coatings. Finally, the stress-corrosion cone cracking behaviour by Hertzian indentation is discussed in terms of the thermal residual stresses.

1. INTRODUCCIÓN

Las prestaciones que ofrecen las aleaciones de titanio, como el Ti6Al4V, especialmente el equilibrio entre propiedades mecánicas, resistencia química y no-toxicidad, hacen que sean extensamente utilizadas como biomateriales para el reemplazo de tejidos duros [1]. Sin embargo, al ser implantados, estos materiales se ven encapsulados por un tejido fibroso produciendo una débil adhesión entre el implante y el hueso [2]. La modificación superficial de estos implantes metálicos, recubriéndolos con un material bioactivo, como la hidroxiapatita sintética (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), se ha propuesto como solución a este problema [3]. Sin embargo, estudios realizados sobre el comportamiento de estos recubrimientos han mostrado una deficiente estabilidad interfacial a largo plazo [4]. Un método alternativo es recubrir el implante metálico con un vidrio bioactivo capaz de precipitar hidroxiapatita *in vivo*, optimizando de esta forma su adhesión al sustrato. Los primeros intentos en esta dirección, utilizando métodos como el esmaltado, inmersión en vidrio fundido y plasma spray, sufrieron agrietamiento debido a las importantes tensiones generadas por la diferencia en expansión térmica entre el vidrio y el metal [5]. Una nueva técnica para obtener este recubrimiento bioactivo, utilizando

vidrios en el sistema SiO₂-CaO-MgO-Na₂O-K₂O-P₂O₅, ha sido desarrollada en trabajos previos [6]. La composición de estos vidrios se basa en el Bioglass[®] desarrollado por Hench [7], aumentando el contenido de SiO₂ y sustituyendo parcialmente el K₂O por Na₂O y MgO por CaO. Esto con el propósito de reducir el coeficiente de expansión térmica (α) del Bioglass[®] ($\alpha=14 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [7] y hacerlo compatible con el del Ti6Al4V ($\alpha=9,1-9,8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [1].

Una de las sollicitaciones mecánicas más severas que sufre un recubrimiento aplicado sobre una prótesis metálica es el contacto con cargas concentradas durante periodos de tiempo prolongados. Por tanto, el propósito de este trabajo es evaluar el comportamiento en corrosión-tensión de dos recubrimientos de vidrio sobre Ti6Al4V, previa caracterización microestructural. Estos recubrimientos se diferencian en su contenido de SiO₂ (6P61 con 61% de SiO₂ y 6P64 con 64% de SiO₂), el cual ha sido ajustado para minimizar las tensiones térmicas y evitar la consecuente fisuración. Uno de ellos será la capa primaria, en contacto directo con el sustrato, de un recubrimiento FGM (Functionally Graded Material) cuya capa exterior tendrá un contenido de SiO₂ menor al 60% para garantizar la bioactividad [3].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de muestras

Los recubrimientos estudiados han sido obtenidos por esmaltado convencional [6]. Inicialmente las sales componentes (SiO_2 , CaCO_3 , MgO , K_2CO_3 , NaHCO_3 y NaPO_3) se mezclaron en etanol utilizando un agitador, para obtener las composiciones deseadas (Tabla 1).

Tabla 1. Composición química de los vidrios.

Comp.(p/p)	SiO_2	CaO	Na_2O	MgO	P_2O_5	K_2O
6P61	61,1	12,6	10,3	7,2	6,0	2,8
6P64	64,1	11,6	9,8	6,3	6,0	2,7

La secuencia de pasos para obtener los recubrimientos fue: 1) Secado de la suspensión de sales (80°C, 12 hrs.); 2) Fusión del vidrio en crisol de platino (1400°C, 4 hrs.); 3) Vaciado en molde de grafito; 4) Trituración del vidrio; 5) Suspensión en etanol; 6) Sedimentación sobre barras de Ti6Al4V (45x5x4mm, pureza del 99%) previamente pulidas (6 μm pasta de diamante) y desengrasadas por ultrasonido en acetona y etanol; 7) Secado en estufa (75°C; 24 hrs.); 8) Calcinación: precalentamiento (600°C, rampa 40°C/min) y sostenimiento (800°C, 1-2 seg.); 9) Enfriamiento en aire. Las barras, una vez recubiertas, fueron cortadas en probetas de 5x3x4mm para el estudio de la sección transversal (montadas en baquelita y pulidas) al igual que para los ensayos de indentación.

2.2 Caracterización microestructural

El espesor de los recubrimientos fue determinado por análisis de imagen de la sección transversal pulida. Esta misma técnica se utilizó para observar la microestructura de la sección después de un ataque ácido (10 ml HNO_3 , 6 ml HF y 80 ml de H_2O), además del análisis por SEM. Para complementar estas observaciones, se utilizó la técnica de difracción de rayos X, integrando los picos del difractograma para estimar el porcentaje de la fase cristalina [8]. Los patrones de difracción se obtuvieron mediante un difractómetro de polvo Siemens D-500 de geometría Bragg-Bentano $\theta/2\theta$ con ánodo de cobre como fuente de rayos X. La porosidad de los recubrimientos fue medida por análisis de imagen de la superficie, considerando los poros como una fase.

2.3 Ensayos mecánicos

Los parámetros de rugosidad de los recubrimientos (R_a = media aritmética de las desviaciones del perfil y S = espacio medio entre picos del perfil) se midieron con un rugosímetro SurfTest SV-502. Para evaluar el crecimiento subcrítico de fisuras de indentación Vickers se aplicaron cargas de 1,96, 2,94 y 4,90 N, siempre en aire de laboratorio (humedad relativa \approx 40 %). Las tensiones residuales debidas a la diferencia en la expansión térmica, fueron estimadas por el método de difracción de

rayos X (método del $\text{sen}^2\psi$), el cual consiste en medir la variación de las distancias interplanares de una familia de planos hkl , para diferentes ángulos de incidencia, ψ [9]. Los ensayos de indentación Hertziana se realizaron con esferas de WC en una máquina electromecánica universal Instron (Modelo 8562) con una célula de carga de 1 kN. Las indentaciones se efectuaron con esferas de radio $r = 1,25$ mm y la velocidad de aplicación de carga monotónica fue de 2Ns^{-1} . Para evaluar la fisuración cónica por corrosión-tensión, las cargas constantes aplicadas fueron fracciones de la carga crítica para fisuración cónica, P_{cc} , (60 % hasta 90 %), determinando un rango crítico de tiempo, (t_c), para la iniciación de la fisura cónica. Esta iniciación fue observada por microscopía óptica y análisis de imagen inmediatamente después de retirar la carga. Finalmente, se racionalizan los resultados a partir de la ley potencial de velocidad de crecimiento de fisura.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización microestructural

Las mediciones de espesores llevadas a cabo en 12 probetas de cada recubrimiento, arrojaron resultados muy similares para ambos recubrimientos (6P61= $39,9 \pm 1,2$ μm ; 6P64 = $41,4 \pm 1,5$ μm). Los parámetros de porosidad obtenidos, utilizando el mismo muestreo realizado para la medición del espesor, son similares (calcinación de 1-2 sec.). Sin embargo, el 6P61 con 15 segundos de calcinación presenta parámetros mayores, significando la influencia del tiempo de calcinación. Este aumento de porosidad está asociado a una mayor extensión de la reacción interfacial entre el Ti del sustrato y el SiO_2 del vidrio [6], la cual produce típicamente burbujas de gran tamaño. La otra fuente importante de porosidad es la evolución de burbujas de aire retenidas entre las partículas de vidrio, durante la sinterización de las mismas. Su aporte a la porosidad total no cambia al aumentar el tiempo de calcinación.

Trabajos anteriores han reportado la presencia del fosfato $2,4\text{CaO} \cdot 0,6\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, como fase cristalina en estos recubrimientos [6]. Los resultados de difracción de rayos X obtenidos en este trabajo muestran la misma fase en ambos recubrimientos, sin observar ninguna diferencia apreciable por el diferente contenido de SiO_2 (Fig. 4). Una estimación del porcentaje volumétrico de esta fase fue realizada integrando los picos de difracción (Tabla 2). Los resultados se presentan como rangos, ya que se hizo una doble integración teniendo en cuenta la influencia del fondo del recubrimiento y del sustrato de Ti6Al4V, permitiendo acotar el porcentaje real de la fase. La diferencia en el límite superior del rango está relacionada con la diferencia de espesor de las muestras utilizadas, ya que este valor fue determinado con respecto al fondo de los recubrimientos. Por tanto, los porcentajes de fase cristalina en ambos recubrimientos son prácticamente iguales.

El ataque químico sobre la sección transversal de los recubrimientos reveló una microestructura igual en ambos (Fig. 5). Esta microestructura es el resultado de la separación de las partículas de vidrio sinterizadas, debida al ataque químico preferencial sobre las zonas de unión de dichas partículas [3]. Nótese como las partículas de mayor tamaño están en contacto con el sustrato. Esto es el resultado de la sedimentación previa a la sinterización (ver 2.1).

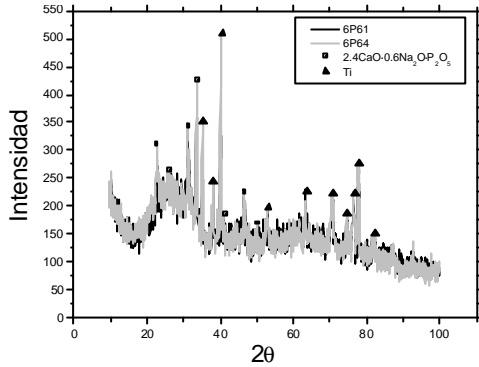


Fig. 4. Patrones de difracción de rayos X correspondientes a los recubrimientos 6P61 y 6P64.

Tabla 2. Resultados el porcentaje de fase cristalina por integración de picos.

	6P61	6P64
Porcentaje de fase cristalina, 2,4CaO·0,6Na₂O·P₂O₅ (% vol.)	3,2 - 11,3	3,1 - 16,1

3.2 Ensayos mecánicos

Para la realización de los ensayos de indentación Vickers y Hertz, no fue necesario el pulido previo de la superficie ya que la rugosidad medida ($R_{a6P61} = 0,51\mu\text{m}$; $R_{a6P64} = 0,21\mu\text{m}$; $S_{6P61} = 86,83\mu\text{m}$; $S_{6P64} = 110,6\mu\text{m}$), es poca para que influya de manera importante en los resultados obtenidos [10]. Los resultados de crecimiento subcrítico de fisuras de indentación Vickers, se presentan en la Fig. 6. En ambos recubrimientos se aprecia como la velocidad de la fisura es considerablemente mayor, poco tiempo después de la indentación, siguiendo el comportamiento clásico de la ley potencial de velocidad de fisura:

$$\frac{dc}{dt} = v_0 \left(\frac{K_a}{K_{Ic}} \right)^n, K_a < K_{Ic} \quad (1)$$

donde $v = dc/dt$ es la velocidad de la fisura, v_0 es el coeficiente de velocidad, K_a es el factor de intensidad de tensiones aplicado sobre la fisura, K_{Ic} es la tenacidad de fractura del material y n es el exponente de velocidad. También se aprecia en la Fig. 6, que el material 6P61 presenta fisuras mayores en todo momento después de

la indentación. Este resultado se relaciona más adelante con los valores de tensiones residuales obtenidos.

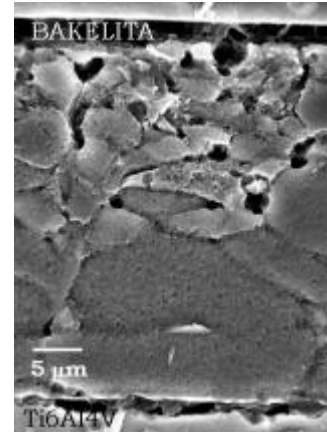


Fig. 5. Fotografía de SEM de la sección transversal del recubrimiento 6P61 después del ataque ácido.

3.2.1 Tensiones residuales

Para la estimación de las tensiones residuales presentes en los recubrimientos, se utilizó el método de difracción de rayos X ($\text{sen}^2\psi$). En la Fig. 7, las distancias interplanares, d_{hkl} están graficadas en función del $\text{sen}^2\psi$, donde ψ es el ángulo de incidencia variable. En esta figura se nota como ambas pendientes son positivas, significando que la fase cristalina presenta tensiones residuales de tracción en ambos recubrimiento. El 6P61 presenta una pendiente aprox. 30% mayor. Para cuantificar el valor de las tensiones residuales superficiales a partir de la Fig. 7, normalmente se utiliza la expresión [9]:

$$\sigma_f = \left(\frac{E}{1+n} \right)_{(hkl)} \frac{1}{d_0} \left(\frac{\partial d_{fy}}{\partial \text{sen}^2\psi} \right) \quad (2)$$

donde E y n , son las constantes elásticas de la fase cristalina en la dirección cristalográfica normal a la dirección de las distancias interplanares usadas para medir la deformación, d_0 es la distancia interplanar sin deformación y $\partial d_{fy}/\partial \text{sen}^2\psi$ es la pendiente de la recta $d_{hkl} - \text{sen}^2\psi$. Clément y col. [11] midieron el modulo de Young de fosfatos en el sistema $\text{P}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ para diferentes relaciones de $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$, encontrando un valor de 117 ± 10 para una relación de 1,4, con una tendencia a ser constante para valores mayores de la relación. Por tanto, utilizando un valor de $E = 117\text{ GPa}$ y $n = 0,26$ en la expresión (2), se obtienen los valores de tensiones residuales que aparecen en la tabla 3. Se debe anotar que los resultados obtenidos usando la ec. (2), sin utilizar las constantes elásticas en la dirección cristalográfica requerida, pueden inducir errores de hasta el 30 % [9].

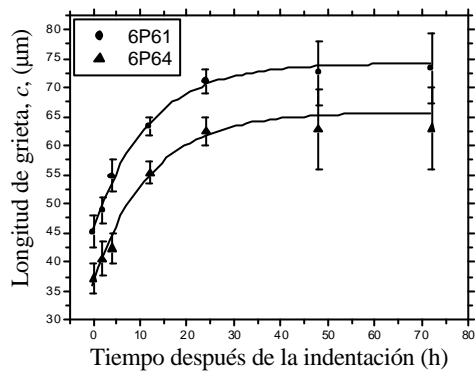


Fig. 6. Crecimiento subcrítico de fisuras de indentación Vickers para una carga de 1,96 N.

Las tensiones residuales estimadas en la fase cristalina no son necesariamente iguales a las del recubrimiento como tal, ya que un desajuste importante en expansión térmica entre esta fase y la matriz amorfa, podría generar tensiones locales de gran magnitud. Esta verificación es compleja y no se presenta en este trabajo. Sin embargo, una primera aproximación para considerar representativo el estado tensional de la fase cristalina, es la consistencia entre la diferencia de pendientes en las rectas de la Fig. 7 (30 %) con la diferencia en longitudes de grieta por crecimiento subcrítico (Fig. 6) de aprox. 30 %. Estos resultados son también consistentes con lo esperado a partir de los valores de coeficientes de expansión térmica de los recubrimientos ($\alpha_{6P61}=10,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; $\alpha_{6P64}=9,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [8]). La técnica de SEM con electrones retrodispersados mostró la microfisuración de ambos recubrimientos, tal que la longitud de las microfisuras fue siempre mayor en el 6P61.

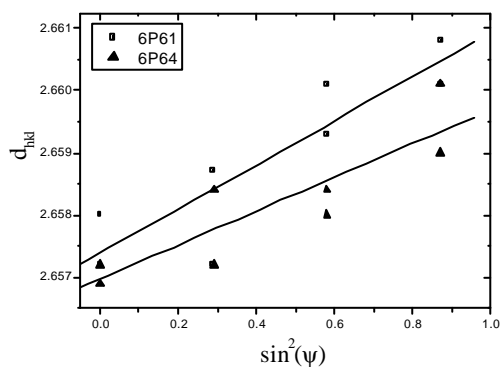


Fig 7. Distancias interplanares para los diferentes ángulos de incidencia ψ , en función del $\text{sen}^2 \psi$.

3.2.2 Ensayos de corrosión-tensión

La secuencia de daños que se producen en un ensayo monotónico de indentación Hertziana sobre un sistema recubrimiento frágil/substrato dúctil ($E_{rec} < E_{sub}$) es [12]:

Tabla 3. Tensiones residuales en la fase cristalina medidas por el método de $\text{sen}^2 \psi$.

	6P61	6P64
Tensiones residuales (MPa)	(+) 123,2	(+) 94,7

- 1) Fisuración cónica a partir de los defectos localizados sobre el perímetro de contacto, línea sobre la cual actúa la tensión de tracción máxima.
- 2) Fisuración radial a partir de los defectos existentes en la intercara sobre el eje central del contacto, debido a la tensión de flexión biaxial máxima que actúa sobre dicho eje.

En consecuencia, antes de estudiar la degradación que sufren estos recubrimientos por corrosión-tensión, fueron estimados los valores críticos de carga para fisuración cónica ($P_{cc6P61} = 42 \pm 1,3 \text{ N}$; $P_{cc6P64} = 50 \pm 1,3 \text{ N}$). Estos valores se relacionan directamente con el cuadrado de la tenacidad de fractura [13]. Por tanto, teniendo en cuenta la pequeña diferencia en composición química entre los recubrimientos (3% SiO_2), que implica una tenacidad de fractura prácticamente igual, la diferencia en los valores de P_{cc} (20%), solo puede explicarse por la diferencia en las tensiones residuales. Es así como algunos autores han propuesto la medición de P_{cc} para estimar las tensiones residuales en materiales frágiles [14]. La Fig. 9 presenta la morfología de las fisuras cónica y radial del 6P61, utilizadas como criterio. En la Fig. 10 se muestran los resultados experimentales de la fisuración cónica por corrosión-tensión. En esta figura se puede observar como ambos recubrimientos son sensibles a corrosión-tensión, tal que el 6P64 muestra el mejor comportamiento. Este resultado es consistente con el mayor valor de P_{cc} encontrado también para el 6P64, al igual que con el menor valor de tensiones residuales de tracción estimado previamente por difracción de rayos X.

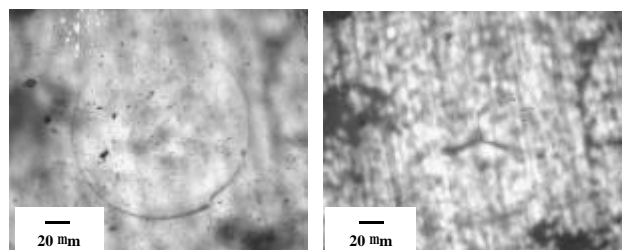


Fig. 9. Morfología de las fisuras cónica y radial en el 6P61, después de un ensayo monotónico de indentación Hertz.

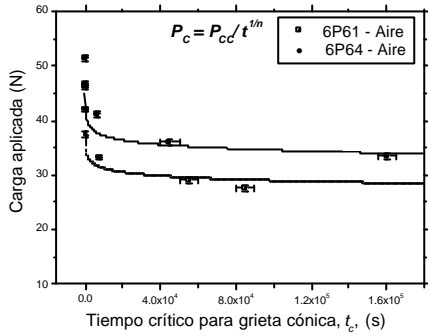


Fig. 10. Resultados experimentales de la fisuración cónica por corrosión-tensión y ajuste teórico con (7).

El análisis de la degradación mecánica debida al contacto esférico, que se expone a continuación, se enmarca en la mecánica de fractura por indentación. Este análisis se basa en el trabajo de Kim *et al.* [15], asumiendo que los recubrimientos en cuestión son idealmente frágiles y, en consecuencia, la degradación se produce exclusivamente a partir de la fisuración cónica. Se considera también que un defecto superficial pre-existente queda sometido a crecimiento subcrítico durante el contacto estático y se extiende según la función básica de ley potencial de velocidad de fisura (1). El análisis se concentra en la etapa de iniciación de la fisura cónica, es decir, formación de la fisura “anillo”.

La tensión de tracción máxima que actúa sobre la circunferencia de contacto, esta dada por [16]:

$$s_0 = \frac{(1-2n)P}{2pR_0^2} \quad (3)$$

donde P es la carga de indentación, n es la relación de Poisson del material y R_0 es el radio del contacto. El correspondiente factor de intensidad de tensiones tiene la forma:

$$K_{(a)} = s_0 (pc)^{1/2} F_{(c)} \quad (4)$$

donde c es la dimensión de la fisura y $F_{(c)}$ es una función adimensional de Greens.

Considerando que el indentador aplica una carga constante ($P_{(t)} = P$) y asumiendo que la fisura cónica se inicia a partir de un defecto superficial de tamaño característico, c_f , y comienza extenderse según (1), combinando (1), (3) y (4), se obtiene:

$$P_c^n t_c = \left[\frac{H_{(n)} R_0}{G_{(n)} u_0} \right] \left[\frac{2p^{1/2} R_0^{3/2} K_{lc}}{1-2n} \right]^n \quad (5)$$

El subíndice c denota los valores críticos de tiempo de contacto y de carga constante aplicada para la iniciación de la fisura cónica. G (igual a 1 para $P_{(t)} = P$) y H son integrales adimensionales. Para simplificar (5), se expresa el termino de la derecha en función de P_{cc} . Por lo tanto, considerando la condición crítica de iniciación de la fisura cónica ($P = P_{cc}$) y después de normalizar con la misma P_{cc} , la ec. (5) se puede reducir a:

$$P_c^2 t_c^{2/n} = P_{cc} \frac{ArK_{lc}^2}{E} \quad (6)$$

donde $A = (16pkb^3/3(1-2n)^2)(H_{(n)}R_0/u_0)^{2/n}$ es una cantidad adimensional aproximadamente constante. El termino que acompaña a P_{cc} , corresponde a la ley de Auerbach ($P_{cc} \propto r$) [13], con lo cual se puede reemplazar también por P_{cc} . Finalmente se llega a la siguiente expresión para una carga de contacto constante, en función de la carga crítica para la fisuración cónica, el tiempo crítico para iniciar la fisura cónica y el exponente de velocidad de fisura:

$$P_c = \frac{P_{cc}}{t_c^{1/n}} \quad (7)$$

En la Fig. 10 se presenta el ajuste de la ec. (7) con respecto a los resultados experimentales de fisuración cónica por corrosión-tensión en aire, para un valor de $n = 31$, determinado por Barry *et al.* [17] utilizando probetas DCB de un vidrio de composición similar a los estudiados en este trabajo. Se observa que el ajuste de (7) a los resultados de ambos recubrimientos es bastante aceptable. Por lo tanto, la fisuración cónica por corrosión-tensión de los recubrimientos estudiados, puede explicarse en el marco de la mecánica de fractura por indentación. Debe destacarse que la ec. (7) no considera el papel de las tensiones residuales, con lo cual el valor de P_{cc} debería corresponder al material sin tensiones. Sin embargo, como el valor de P_{cc} utilizado en este caso para verificar el ajuste incluye las tensiones residuales, dicho ajuste es válido.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha realizado la caracterización microestructural y el estudio de la fisuración por corrosión-tensión de dos recubrimientos de vidrio con diferentes contenidos de SiO_2 (61% y 64%) sobre Ti6Al4V para aplicaciones biomédicas.

Microestructuralmente, los recubrimientos están compuestos por partículas de vidrio que se han sinterizado durante la calcinación realizada después de sedimentarlas sobre el sustrato metálico. El tiempo de calcinación ejerce una clara influencia en la porosidad debido a una mayor extensión de la reacción interfacial entre el Ti y el SiO_2 . El tiempo de calcinación, al igual que la diferencia en el contenido de SiO_2 , no influyen en la

cristalinidad, ni en el porcentaje de fase cristalina presente ($2,4\text{CaO}\cdot 0,6\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{P}_2\text{O}_5$).

Ambos recubrimientos fueron sensibles al crecimiento subcrítico de fisuras de indentación Vickers en aire de laboratorio, mostrando comportamientos típicos según la ley potencial de velocidad de fisura. El recubrimiento con el mayor contenido de SiO_2 presentó fisuras de mayor longitud. Este resultado coincide con el mayor valor de las tensiones residuales de tracción en su fase cristalina, medidas por difracción de rayos X (método del $\text{sen}^2\gamma$). Los dos recubrimientos fueron también sensibles a la fisuración cónica por corrosión-tensión, siendo nuevamente el de mayor contenido de SiO_2 , el de mayor sensibilidad. Este comportamiento fue explicado en el marco de la mecánica de fractura.

La consistencia entre los resultados obtenidos de crecimiento subcrítico de fisuras y de comportamiento de fisuración cónica por corrosión-tensión, parecen confirmar que el estado tensional de la fase cristalina, es representativo de las tensiones residuales reales del recubrimiento.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el programa Gaspar de Portolà de la Generalitat de Catalunya. J. Pavón agradece a Colciencias por financiar sus estudios de doctorado.

REFERENCIAS

- [1] Dobbs, H.S., *J.Mater.Sci.*, 17, 2398-2340 (1982).
- [2] Suchanek, W., Yoshimura, M., *J.Mater.Res.*, 13, 94-117 (1998).
- [3] Hench, L.L., Anderson, O., in "An introduction to bioceramics" (Ed. Hench, L.L., Wilson, J.) pp. 239-260, World Scientific, Singapore, (1993).
- [4] Donald, I.W., *J.Mater.Sci.*, 28, 2841-2886 (1993).
- [5] Brown, R.K., Watkins, R.D., "Reactions and bonding between glasses and titanium", in: "Technology of glass, ceramic or glass-ceramic to metal sealing", (Ed. Moddeman, W.E., Merten, C.W., Kramer, D.P.) pp. 25-30, The American Society of Mechanical Engineers, N.Y. (1987)
- [6] Gómez-Vega, J.M., Saiz, E., Tomsia, A.P., "Glass-based coatings for titanium implant alloys", *J.Biomed.Mater.Res.*, 46, 549-559 (1999).
- [7] Hench, L.L., Splinter, R.J., Allen, W.C., Greenlee, T.K. *J.Biomed.Res.Symp.*, 2 (1) 117 (1971).
- [8] Klug, G., Alexander, M., "Kinematic Theory on quantitative analysis of X-ray diffraction", in: "Quantitative X-ray diffractometry", (Ed. Zevin, L.S., Kimmel, G.) pp. 147-182, Springer-Verlag, N.Y. (1995).
- [9] Cullity, B.D., "Elements of X-ray diffraction", 2nd Ed. Addison-Wesley, N.Y. (1978)
- [10] Malzbender, J., den Toonder, J.M.J., Balkenende, A.R., de With, G., *Mat.Sci.Eng.R.*, 36, 47-103 (2002).
- [11] Clément, J., Ekeber, L., Martínez, S., Ginebra, M.P., Gil, F.J., Planell, J.A. "Influence of the chemical composition on the mechanical properties and *in vitro* solubility of...", *Bioceramics* Vo.11, (Ed. LeGeros, R.Z., LeGeros, J.P.), World Scientific (1998).
- [12] Rhee, Y.W., Kim, H., Den, Y., Lawn, B.R. "Contact induced damage in ceramic coatings on compliant substrate: fracture mechanics and design", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (5), 1066-1072 (2001).
- [13] Auerbach, F., *Ann.Phys.Chem.*, 43, 61 (1891).
- [14] Bisrat, Y., Roberts, S.G., *Mat. Sci. Eng. A*, A288, 148-153 (2000).
- [15] Kim, D.K., Jung, Y-G., Peterson, I.M., Lawn, B.R., "Cyclic fatigue of intrinsically brittle ceramics in contact with spheres", *Acta Mater.*, 47(18), 4711-4725 (1999).
- [16] Timoshenko, S., Goodier, J.N., "Theory of Elasticity", 2nd Ed., McGraw-Hill, N.Y. (1951).
- [17] Barry, C., Nicholson, P.S. "Stress-corrosion cracking of a bioactive glass", *Adv.Ceram.Mater.*, 3 (2), 127-130 (1998)