

# RESISTENCIA AL DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS DELGADOS DE TiO<sub>2</sub> PARA PRÓTESIS CARDIACAS

## WEAR RESISTANCE OF TiO<sub>2</sub> THIN FILMS TO PROSTHETIC HEART VALVE

M.A. Alterach<sup>1,2</sup>, P.C. Favilla<sup>2,3</sup>, M.R. Rosenberger<sup>1</sup>, D. G. Lamas<sup>2,4</sup>, A.E. Ares<sup>1,2</sup>, C.E. Schvezov<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Fceqyn-UNaM, Félix de Azara 1552, (3300). Posadas, Misiones, Argentina.

<sup>2</sup> CONICET, Rivadavia 1917, (1033). Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup> Cedit, Félix de Azara 1890, 5° piso, (3300) Posadas, Misiones, Argentina.

<sup>4</sup> Centro de Investigaciones en Sólidos (CINSO), CITEFA-CONICET. J.B. de La Salle 4397, (1603) Villa Martelli, Provincia de Buenos Aires.

*e-mail: pablosar19@yahoo.com.ar, rrmario@fceqyn.unam.edu.ar, maalterach@fceqyn.unam.edu.ar*

Los recubrimientos delgados de TiO<sub>2</sub> tienen buena hemocompatibilidad, por ello son adecuados para utilizarlos en la construcción de prótesis de válvulas cardiacas. Como requerimiento adicional, estos recubrimientos deben poseer una adecuada resistencia al desgaste.

Por tal motivo, en el presente trabajo se determinó el desgaste producido en recubrimientos delgados de TiO<sub>2</sub>, fabricados por la técnica de sol-gel dip-coating, empleado un equipo ball-on-flat. Se realizaron ensayos lubricados empleando una bola de vidrio de 6,35 mm de diámetro como contraparte. Para los ensayos se fijó una velocidad de 7 rpm y una carga de 1 N.

En relación al desgaste, se estudió la influencia de los siguientes parámetros del proceso de dip-coating: velocidad de extracción, tiempo de envejecimiento del sol, temperatura del tratamiento térmico y el número de capas.

La estructura cristalina obtenida en los recubrimientos se determinó mediante estudios de difracción de rayos X de incidencia rasante.

La velocidad de extracción y el tiempo de envejecimiento tuvieron poca influencia sobre la resistencia al desgaste. Por otro lado, la temperatura del tratamiento térmico, el cual produce diferentes estructuras cristalinas, y el número de capas tuvieron mayor influencia en el desgaste. Mayores temperaturas y más capas incrementaron la resistencia al desgaste.

**Palabras Claves:** Óxido de titanio, sol-gel dispersión, recubrimientos delgados, resistencia al desgaste.

TiO<sub>2</sub> thin films have good haemocompatibility properties suitable for implant use such as prosthetic heart valves.

The wear resistance of TiO<sub>2</sub> thin films fabricated by the sol gel dip-coating technique was measured. A rotating ball-on-flat device was used in order to reproduce the movement of a pivot. Lubricated tests were performed, employing a 6 mm in diameter glass ball as counterface. A constant velocity of 7 rpm and a load of 1 N were chosen to perform the test.

Grazing incidence X Ray diffraction was performed to determine the crystalline structure of the film.

The influence of three dip-coating process parameters: the withdrawing velocity, the aging time and the heat treatment temperature, beside the number of layers were studied.

The withdrawing velocity and aging time had influence in the film thickness but negligible influence on the wear resistance. On the other hand, the heat treatment temperature; which produces different crystal structures, and the numbers of layer had more influence on the wear resistance. Higher temperature and more layers increased the wear resistance.

**Key Words:** titanium oxide, sol-gel dispersion, thin films, wear.

### I. INTRODUCCIÓN

Dentro de los llamados biomateriales se encuentra al titanio puro y algunas de sus aleaciones, como por ejemplo la de composición en peso Ti-6%AL-4%V<sup>(1, 2, 3)</sup>, los cuales son ampliamente utilizados en la construcción de distintos tipos de dispositivos médicos, tales como instrumentos quirúrgicos y

prótesis. Su utilización se encuentra justificada debido a que poseen una buena biocompatibilidad, la cual es adjudicada a una delgada película de óxido, TiO<sub>2</sub>, que crece naturalmente al entrar en contacto con ambientes oxidantes. Además, ésta película de óxido puede ser generada en forma controlada por distintos métodos, tales como implantación de iones

por inmersión en plasma, sol-gel o electrodeposición<sup>(1, 2, 3, 4)</sup> logrando así recubrimientos de mejores propiedades que la película de óxido natural.

En particular, los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> poseen excelente hemocompatibilidad comparable con la de otros materiales usados actualmente para fabricar válvulas cardíacas<sup>(3)</sup>. Debido a esto, se busca desarrollar recubrimientos de TiO<sub>2</sub> sobre aleaciones de titanio para la construcción de válvulas cardíacas, utilizando para ello la técnica de sol-gel dip-coating. Un requisito importante a determinar en dichos recubrimientos es su resistencia al desgaste, de forma tal que el material no pierda su recubrimiento hemocompatible durante la vida útil programada para la prótesis. Para ello se deben encontrar las variables o condiciones más importantes del proceso de fabricación con el fin de optimizar la resistencia al desgaste de los recubrimientos.

## II. MÉTODOS

Las experiencias se realizaron siguiendo las etapas de: Preparación del material del sustrato, preparación de las dispersiones, producción de los recubrimientos, y realización de los ensayos de desgaste y otros ensayos de caracterización.

### Preparación del sustrato:

El material utilizado como sustrato fue una aleación de titanio grado 5, de composición en peso Ti-6%Al-4%V. Se utilizaron probetas planas, las que fueron desbastadas y pulidas en todas sus caras con papeles esmeril desde #80 hasta #1500. Por último, se pulieron a espejo utilizando una mezcla de pasta de diamante de 1 micrón, suspensión de sílica de 0,6 µm y agua oxigenada de 10 % en volumen.

### Preparación de los soles:

Para la preparación de las dispersiones coloidales se utilizaron los siguientes reactivos: butóxido de titanio, isopropanol, agua, ácido clorhídrico y acetoacetato de etilo (ACACET).

El butóxido de titanio es utilizado como precursor de las partículas de TiO<sub>2</sub> en el sol, el isopropanol es el solvente, el agua es el agente de hidrólisis y el ácido clorhídrico y acetoacetato de etilo se utilizan para controlar las velocidades de las reacciones involucradas en la formación de las partículas.

La variación en las proporciones molares de agua y de ACACET modifican el tiempo de gelificación del sol, y por lo tanto su vida útil. Esto es así debido a que cuando se logran las proporciones adecuadas se pueden realizar las deposiciones en un intervalo de tiempo más amplio, de días a meses<sup>(5)</sup> el cual comprende desde el momento de preparación de la dispersión hasta el momento en que la misma se transforma en un gel. A raíz de esto se debe informar el tiempo en que se hace la deposición, llamado tiempo de envejecimiento, respecto del cual se ha reportado en la literatura que tiene una cierta

incidencia en las propiedades finales del recubrimiento<sup>(2)</sup>.

Las proporciones molares de los reactivos usados para preparar los soles S1, S3 y S4, utilizados en la obtención de los recubrimientos, se indican en la Tabla 1.

### Fabricación de los recubrimientos:

Los recubrimientos fueron obtenidos mediante la técnica de sol-gel dip-coating, esto es, mediante la inmersión de las probetas en el sol y luego la extracción de las mismas a una velocidad muy baja y controlada. Se emplearon velocidades de extracción de 1, 2 y 3 cm/min. Luego de la deposición se realizó una etapa de secado en aire, a temperatura ambiente (25 ± 2 °C) durante 1 hora, seguido de un tratamiento térmico.

Se realizaron distintos tratamientos térmicos, que se indican como TT en la Tabla 2. El número que sigue a TT diferencia cada uno de los cinco tratamientos térmicos realizados. El secado solo se indica con SR.

TABLA 1. RELACIONES MOLARES DE REACTIVOS.

Características:	Dispersiones:	
	S1 y S4	S3
Agua/butóxido de Ti	1	3,5
ACACET/butóxido de Ti	0,5	1
Isopropanol/butóxido de Ti	20	20
Ácido clorhídrico (moles)	40.10 <sup>-5</sup>	40.10 <sup>-5</sup>
Tiempo de gelificación	11 días	7 meses

Cada tratamiento térmico constó de una dada velocidad de calentamiento (Vc) hasta llegar a la temperatura de tratamiento (Tm), luego se mantuvo esta temperatura durante un tiempo (tm) y posteriormente se realizó un enfriamiento en horno (Ve).

Para fabricar probetas multicapas se ejecuta todo el ciclo mencionado para la deposición de cada capa, seguido de un tratamiento térmico (TT).

TABLA 2. DIFERENTES TRATAMIENTOS TÉRMICOS REALIZADOS

	TT1	TT2	TT3	TT4	TT5
Vc (°C/min)	10	10	10	3	5
Tm (°C)	650	600	500	500	200
Tm (hs)	1, 0,5 y 0,25	1	1	1	0,5
Ve	En horno	En horno	En horno	menor a Vc	En horno

Al fabricar probetas multicapas se realizaron algunas variantes al depositar las capas intermedias, con respecto a la última capa depositada: Como último paso del ciclo en la deposición de las capas intermedias, a un grupo de probetas se le realizó únicamente secado (SR), a otro grupo se les realizaron tratamientos térmicos iguales a todas las

capas intermedias y a la última capa y, por último, en otro grupo, a las capas intermedias se les realizaron tratamientos térmicos de menor temperatura que a la última capa.

El secado (SR) y los distintos tratamientos térmicos (TT) fueron utilizados en forma combinada para obtener recubrimientos multicapa, por ejemplo: TT3-TT3-TT3, TT5-TT5-TT3 y SR-SR-TT3. cuyo ordenamiento sigue la secuencia capa 1-capa 2-capa 3, tal como se detallan en las Tablas 4 y 6.

Las probetas monocapa fabricadas en función de la velocidad de deposición y de los tratamientos térmicos se detallan en la Tabla 3.

TABLA 3. CONDICIONES DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE PROBETAS MONOCAPA.

Probeta	Vel. Dip (cm/min)	TT
4S1	2	TT2
12S1	2	TT2
16S1	2	TT2
8S3	2	TT3
11S3	3	TT3
12S3	2	TT3
15S3	1	TT3
16S3	3	TT3
19S3	2	TT3
20S3	3	TT3
7S4	2	TT2
8S4	2	TT3
9S4	3	TT3
10S4	1	TT3

Ver características de TT en Tabla 2

Las probetas multicapas fabricadas en función del número de capas, la velocidad de deposición y de los tratamientos térmicos se detallan en la Tabla 4.

TABLA 4. CONDICIONES DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE PROBETAS MULTICAPAS.

Probeta	Capas	Vel. Dip (cm/min)	TT
8S1	3	2	SR-SR-TT2
11S1	3	2	TT2-TT2-TT2
14S1	3	2	TT2-TT2-TT2
13S3	2	2	TT3-TT3
14S3	3	2	TT3-TT3-TT3
1S4	2	2	TT5-TT3
2S4	3	2	TT5-TT5-TT3
3S4	3	2	SR-SR-TT3
6S4	2	2	SR-TT3
4S4	2	2	TT3-TT3
5S4	3	2	TT3-TT3-TT3

Ver características de TT en Tabla 2  
SR: secado

## Caracterización por Difracción de Rayos X

Debido a que existe una relación entre el tratamiento térmico con la estructura cristalina del recubrimiento<sup>(2, 6)</sup>, se realizaron estudios de Difracción de Rayos X de incidencia rasante para determinar la estructura resultante en un grupo de probetas seleccionadas. Para estos estudios se eligieron 4 probetas monocapa con tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y 2 probetas de recubrimiento tricapa con tratamiento térmico final a la misma temperatura, pero con diferentes tratamientos realizados a las capas intermedias: En un caso se realizaron tratamientos térmicos iguales para las 3 capas, y en el otro caso se realizó solamente el secado de las capas intermedias, y un único tratamiento térmico final luego de la deposición de la tercera capa.

## Ensayos de desgaste

Para caracterizar el comportamiento al desgaste de los recubrimientos se utilizó un equipo ball-on-flat. Este equipo intenta reproducir el movimiento del eje de rotación de una válvula cardiaca, para estimar el desgaste que se podría producir en el recubrimiento. El equipo consiste en una esfera de vidrio que gira solidaria a un eje, la cuál se apoya sobre la probeta formando un ángulo ligeramente desviado de la normal a la superficie, tal como se observa en el esquema de la Fig. 1.

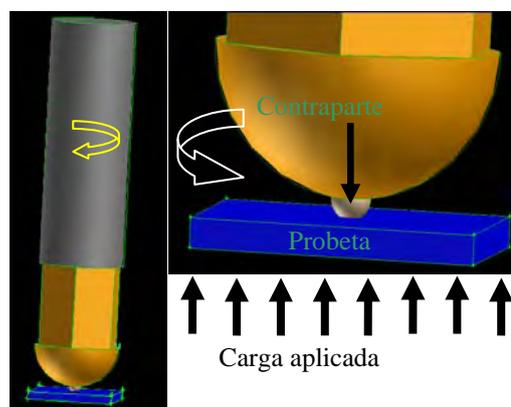


Figura 1. Esquema del equipo de desgaste y la configuración de contacto.

En los ensayos se utilizaron, como contraparte, esferas de vidrio borosilicato de 6 mm de diámetro, las que fueron lubricadas con etilenglicol. Se seleccionó el vidrio como contraparte ya que produce un desgaste moderado en estos recubrimientos delgados en el tiempo de duración de los ensayos. Esto nos permite alcanzar una diferenciación en la magnitud del desgaste producido entre las diferentes probetas ensayadas y así poder comparar la resistencia al desgaste de los recubrimientos fabricados con distintas condiciones de proceso.

Durante el ensayo, la esfera de vidrio gira a 7 rpm sobre la probeta sujeta sobre una balanza electrónica, que a su vez esta soportada en una platina con ajuste de altura y posición micrométricos. Esta disposición permite posicionar la probeta en el lugar

seleccionado y aplicar la carga deseada con muy buena precisión. En los ensayos se aplicó una carga de  $100 \pm 10$  gr durante 5 minutos.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Recubrimientos obtenidos:

De acuerdo a las condiciones del proceso de fabricación de los recubrimientos, Tablas 3 y 4, y del número de capas, se obtienen recubrimientos con distintos colores. Se sabe que existe una relación

principio un color correspondiente a un espesor grande y, a medida que se produce la evaporación de solvente durante el secado, se verifica una disminución del espesor. Esto último es observado como un cambio a colores correspondientes a espesores menores. Al realizarse el tratamiento térmico se produce una contracción aún mayor y se obtiene el color final, a partir del cual se estima el espesor final del recubrimiento.

Por ejemplo, al depositar una capa de recubrimiento inmediatamente se observa un color

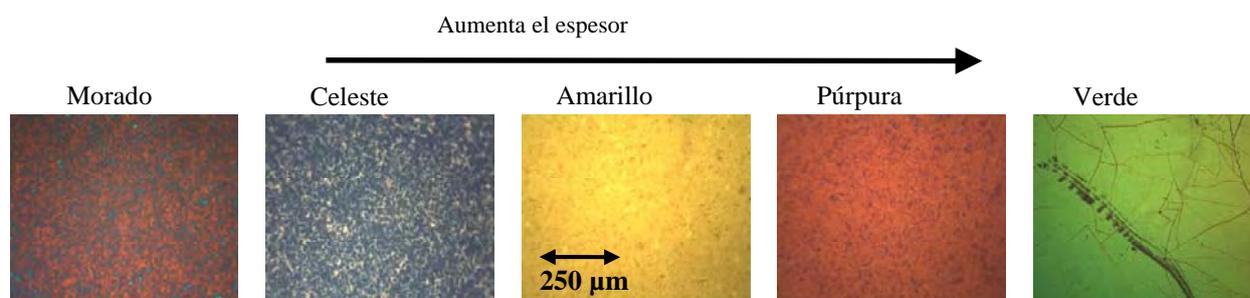


Figura 2. Colores obtenidos en los recubrimientos y su relación de espesor.

entre color y espesor del recubrimiento, debido a interferencia con la luz incidente <sup>(6, 7, 8)</sup>. Esto permitió construir una escala cualitativa de color vs espesor al comparar los resultados obtenidos en este trabajo con la bibliografía, que se muestra en la Fig. 2.

El color observado depende de la naturaleza de la luz incidente, por lo que se debe observar las probetas siempre con la misma luz, en nuestro caso la luz del microscopio óptico.

El color de los recubrimientos fue utilizado para diferenciar las escaras debidas al desgaste, y para la comparación del desgaste observado entre recubrimientos obtenidos en distintas condiciones de proceso.

En cuanto a las variables de proceso que afectaron al color (espesor) se encuentran la velocidad de dip-coating, el tiempo de envejecimiento del sol utilizado, y el número de capas depositadas. Un incremento en estas variables produce colores correspondientes a espesores más altos.

Durante la deposición de una capa de recubrimiento sobre el sustrato, se observa al

amarillo, que luego del secado cambia a amarillo-celeste, y por último se obtiene un color celeste luego del tratamiento térmico.

#### Ensayos de Difracción de Rayos X

Los ensayos de difracción de Rayos X realizados a las probetas permitieron determinar la presencia de las fases anatasa (A) y rutilo (R) del  $TiO_2$  en los recubrimientos. Al analizar la influencia de la temperatura del tratamiento térmico en el caso de los recubrimientos monocapa, se observa que la proporción de rutilo, con respecto a la fase anatasa, aumenta con la temperatura, tal como se observa en la Fig. 3.

Por otro lado, en las probetas multicapa, se compararon una probeta de 3 capas con tratamientos térmicos TT3 para cada capa, ver Tabla 4, y otra probeta de 3 capas donde se realizaron 3 deposiciones con un único tratamiento térmico TT3 al final, sin tratamiento térmico para las capas intermedias, Fig. 4. Además, en la misma Fig. 4, se comparó una probeta monocapa con el mismo tratamiento térmico TT3.

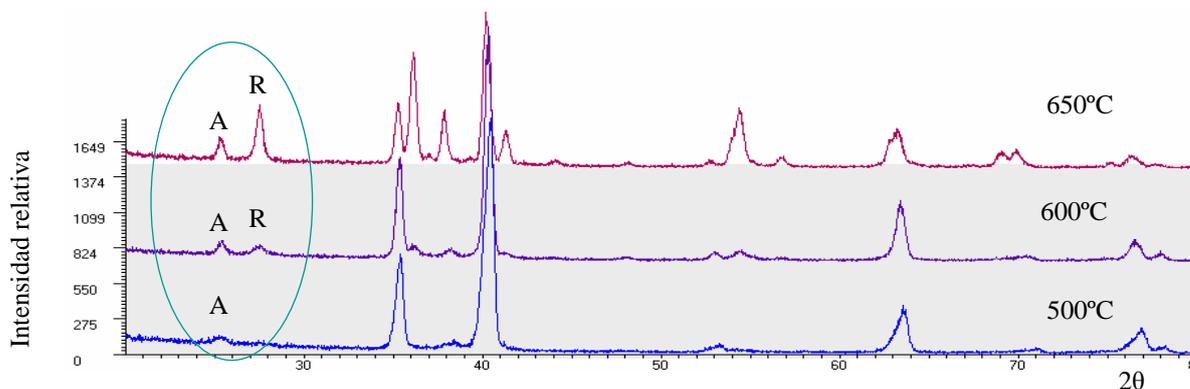


Figura 3. Difractogramas de RX en probetas monocapa obtenidas con tratamientos térmicos a 3 temperaturas distintas. Picos principales de anatasa (A) y rutilo (R).

Al analizar los difractogramas de las probetas multicapas se pudo determinar una mayor proporción de rutilo, con respecto a la anatasa, en la probeta con tratamientos térmicos para cada capa. Por otro lado,

desgastada es igual al 100% de la superficie de contacto

En las escaras de desgaste se puede apreciar un cambio de coloración en el interior de las mismas, lo

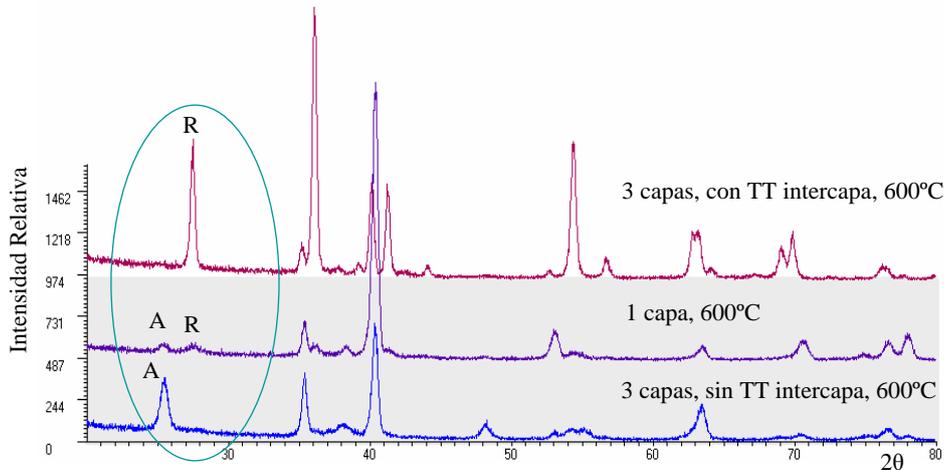


Figura 4. Difractogramas de RX de probetas monocapa y de 3 capas, obtenidas con tratamientos térmicos a igual temperatura. Picos principales de anatasa (A) y rutilo (R).

en la probeta a la que se realizó solo secado a las capas intermedias, se pudo determinar la fase anatasa únicamente, esto podría deberse al menor tiempo de exposición a alta temperatura para igual cantidad de material depositado. En el caso de la probeta monocapa de la Fig. 4 aparecen las fases anatasa y rutilo, esto podría deberse a la menor cantidad de material depositado, comparando con las probetas de tres capas. Así, al realizar el tratamiento térmico a la probeta monocapa, una fracción de material tuvo tiempo suficiente a esa temperatura para transformarse en rutilo que es la fase más estable.

### Ensayos de Desgaste

Los ensayos tienen por objetivo comparar la resistencia al desgaste de recubrimientos obtenidos en distintas condiciones. En los ensayos se producen escaras o marcas de desgaste sobre los recubrimientos en condiciones controladas<sup>(9)</sup> (carga, velocidad, tiempos de ensayo, lubricación), las que luego son clasificadas por observación al microscopio óptico bajo una escala cualitativa.

En la Fig. 5 se pueden observar distintos tipos de escaras producidas durante los ensayos de desgaste.

De acuerdo a su morfología, clasificamos las escaras de desgaste en cuatro categorías que corresponden a recubrimientos no desgastados (ND), parcialmente desgastados (PD), moderadamente desgastados (MD) y completamente desgastados (D). Esto permite la evaluación y comparación de la resistencia al desgaste obtenida para distintos recubrimientos. El desgaste parcial se considera cuando la superficie desgastada es menor al 50% de la superficie de contacto, moderadamente desgastado cuando la superficie desgastada es mayor al 50% y menor al 100% de la superficie de contacto y completamente desgastado cuando la superficie de

que indica una disminución del espesor a medida que el desgaste es mayor, hasta llegar al color característico del sustrato desnudo.

### Probetas monocapa:

TABLA 5. RESULTADOS DEL DESGASTE DE PROBETAS MONOCAPA.

Tiempo: 5 min		Carga: 100 gr		
Probeta	Vel. Dip (cm/min)	TT	Colores	Escara
4S1	2	TT2	Celeste	MD
12S1	2	TT2	azul claro	MD
16S1	2	TT2	celeste	MD
8S3	2	TT3	azul	PD
11S3	3	TT3	celeste	MD
12S3	2	TT3	amarillo-celeste	D
15S3	1	TT3	azul claro	MD
16S3	3	TT3	Amarillo-Púrpura	D
19S3	2	TT3	verde-púrpura	ND
20S3	3	TT3	verde-rosa	ND
7S4	2	TT2	azul	MD
8S4	2	TT3	azul	MD
9S4	3	TT3	celeste	MD
10S4	1	TT3	Púrpura	MD

Ver características de TT en Tabla 2

Los recubrimientos de espesores muy delgados, correspondientes a colores a la izquierda del celeste en la escala de la Fig. 3, no resisten las condiciones de ensayo, dando recubrimientos muy dañados, descubriendo el material sustrato en el tiempo de duración del ensayo.



Figura 5. Aumento 400 x. Probetas 14S1, 11S1, 12S3, 16S1; esfera de vidrio 5 min.

En el caso de espesores mayores, para colores a la derecha del amarillo de acuerdo a la escala propuesta en la Fig. 2, comienza a observarse mayor resistencia.

Los resultados de los ensayos para probetas monocapa están resumidos en la Tabla 5.

Para espesores bajos: color dorado, morado, azul y celeste no se observan diferencias en la resistencia al desgaste al modificar el tratamiento térmico, dando el mismo resultado al utilizar tratamientos de 500 o 600°C.

TABLA 6. RESULTADOS DEL DESGASTE DE PROBETAS MULTICAPAS.

Tiempo: 5 min		Carga: 100 gr			
Probeta	Capas	Vel. Dip (cm/min)	TT	Colores	Escala
8S1	3	2	SR-SR-TT2	púrpura	MD
11S1	3	2	TT2-TT2-TT2	Púrpura-Morado	PD
14S1	3	2	TT2-TT2-TT2	púrpura	ND
13S3	2	2	TT3-TT3	verde	ND
14S3	3	2	TT3-TT3-TT3	Amarillo-Púrpura	ND
1S4	2	2	TT5-TT3	azul claro	MD
2S4	3	2	TT5-TT5-TT3	Amarillo	PD
3S4	3	2	SR-SR-TT3	Amarillo	ND
6S4	2	2	SR-TT3	azul claro	ND
4S4	2	2	TT3-TT3	azul claro	ND
5S4	3	2	TT3-TT3-TT3	Amarillo	ND

Ver características de TT en Tabla 2  
SR: secado

Los recubrimientos que resultaron con mayor resistencia fueron los de mayores espesores, en la probeta 19S3 de color verde-púrpura y la probeta 20S3 de color verde-rosa. En estas probetas no se llegó a desgastar totalmente el recubrimiento, y por lo tanto no se observó el sustrato desnudo.

El inconveniente de estos recubrimientos monocapa de mayor espesor es que presentan fisuras producidas durante el proceso de síntesis del film, debido a la acumulación de tensiones al alcanzar un espesor crítico<sup>(10)</sup>.

#### Probetas multicapas:

En la Tabla 6 se muestran las características y los resultados de los ensayos de desgaste para probetas de dos y tres capas. En general, los recubrimientos

multicapa presentaron mayor resistencia al desgaste que los monocapa. La resistencia al desgaste aumentó al incrementar la cantidad de capas depositadas.

Además, de estos resultados se puede deducir que la mayor resistencia se obtuvo en los recubrimientos multicapas con tratamientos térmicos a las capas intermedias. Tuvieron mayor resistencia tanto los recubrimientos con tratamientos de igual temperatura para cada capa, como aquellos con tratamientos intermedios de menor temperatura que la correspondiente al de la última capa.

Probablemente, en el caso de multicapas, lo que mejora el comportamiento al desgaste es el mayor espesor y la mayor proporción de fase rutilo, de mayor dureza que la anatasa<sup>(11, 12)</sup>. Además, con varias deposiciones se lograrían espesores mayores, pero con menor acumulación de tensiones que los recubrimientos monocapa del mismo espesor.

#### IV. CONCLUSIONES

Se obtuvo una escala cualitativa entre color de los recubrimientos y su espesor, lo que se utilizó para analizar los ensayos de desgaste.

Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico para recubrimientos monocapa, aumentó la proporción de rutilo con respecto a la anatasa.

En las probetas multicapa, aumentó la proporción de rutilo al realizar tratamientos térmicos luego de depositar cada capa, con respecto a las probetas a las que se les realizó un único tratamiento térmico final, luego de la deposición y secado de varias capas.

En las probetas monocapa aumenta la resistencia al desgaste con el espesor, pero en los espesores mayores se encuentran fisuras debidas al proceso de obtención.

La velocidad de extracción y el tiempo de envejecimiento tuvieron mayor influencia sobre el desgaste de monocapas, ya que el aumento de estas variables incrementa el espesor del recubrimiento.

No hubo diferencias apreciables en el desgaste de recubrimientos monocapa que tienen distintos tratamientos térmicos.

Por otro lado, la temperatura del tratamiento térmico y el número de capas tuvieron mayor influencia en la resistencia al desgaste de multicapas. Mayores temperaturas intercapas y finales y más capas incrementaron la resistencia al desgaste.

## V. REFERENCIAS

1. Liu, X.; Chu, P. K.; Ding, Ch. *Materials Science and Engineering R*, **47**, 49–121(2004).
2. Liu, J.; Yang, D.; Shi, F. and Cai, Y. *Thin Solid Films*, **429**, 225-230 (2003).
3. Eisenbarth, E.; Velten, D.; Schenk-Meuser, K.; Linez, P.; Biehl, V.; Duschner, H.; Breme, J. and Hildebrand H. *Biomolecular Engineering*, **19**, 243-249 (2002).
4. Huang, N.; Yang, P.; Leng, Y. X.; Chen, J.Y.; Sun, H.; Wang, J.; Wang, G.J.; Ding, P.D.; Xi, T.F. and Leng Y. *Biomaterials*, **24**, 2177-2187 (2003).
5. Alterach, M.A.; Favilla, P.C.; Rosenberger, M.R.; Ares, A.E.; Schvezov, C.E. Estudio de la estabilidad de soles de óxido de titanio. 1º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales. Actas del Congreso. Sociedad Argentina de materiales. San Martín. Buenos Aires. Argentina. 2006.
6. Velten, D.; Biehl, V.; Aubertin, F.; Valeske, B.; Possart, W. and Breme J. *Journal Biomed Mater Res*, **59**, 18-28 (2002).
7. Gaul, E. *Journal of Chemical Education*. **70** (3), 176-178 (1993).
8. Sharma, A.K. *Thin Solid Films*, **208**, 48-54 (1992).
9. Rabinowicz, E. *Friction and Wear of Materials*. 2º Ed. John Wiley and Sons, Inc. New York (1995).
10. Brinker, C. J.; Hurd, A. J.; *Journal Physics III France*, **4**, 1231-1242 (1994).
11. Zywitzki, O.; Modes, T.; Sahm, H.; Frach, P.; Goedicke, K.; GlöB, D. *Surface and Coatings Technology* **180 –181**, 538–543(2004).
12. Gheewala, I.; Smith R. and Kenny S.D. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 354010 (10pp) (2008).