

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO CON CERÁMICA BIOACTIVA DEPOSITADA MEDIANTE PRECIPITACIÓN EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE Ti-6Al-4V

Development and characterization of ceramic bioactive coatings deposited by precipitation in aqueous solution on ti-6al-4v

Resumen:

La hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y otros fosfatos de calcio por su carácter bioactivo se usan para proveer oseointegración a aleaciones de Titanio. En esta investigación, se presenta el desarrollo de un método de recubrimiento de Ti-6Al-4V con cerámicas bioactivas por precipitación en solución acuosa, variando la temperatura y el pH. Los recubrimientos se caracterizaron mediante difracción de rayos X y microscopía óptica cofocal 3D.

Los resultados muestran que Las mejores condiciones de composición y morfología, se obtienen a pH en el rango de 10 a 11 y temperatura de 100 °C.

Palabras claves: Cerámicas bioactivas, DRX (difracción de rayos x), Hidroxiapatita (HA), implantes dentales, oseointegración, Precipitación en solución acuosa, Recubrimiento, Ti6Al4V.

Abstract:

The hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and other calcium phosphates by their bioactive character are used to provide osseointegration to Titanium alloys. In this investigation, the development of a method of coating of Ti-6Al-4V with bioactive ceramics by precipitation in aqueous solution appears, varying the temperature and pH. The coatings were characterized by X-ray diffraction and cofocal optical microscopy 3D.

The results show that the best conditions of composition and morphology, are obtained to pH in the range from 10 to 11 and temperature of 100°C.

Keywords: Bioactive ceramics, coating, dental implants, hydroxyapatite (HA), osseointegration, precipitation in aqueous solution, Ti-6Al-4V, XRD (X-ray diffraction).

1. INTRODUCCIÓN

Por sus propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad, el Titanio y sus aleaciones han sido ampliamente utilizados como material de implantes, tanto en ortopedia como en odontología. Un gran grupo de implantes requiere de recubrimientos que proporcionen una mejor oseointegración permitiendo que el tejido óseo crezca no sólo desde la estructura ósea donde fue implantado, sino también desde el implante hacia éste, uniéndose de esta forma al tejido receptor con mayor eficiencia [1].

Aunque el Ti y sus aleaciones presentan cierto grado de oseointegración, ésta no es la suficiente para proveer una unión rápida y efectiva, entre el implante y el tejido óseo receptor. Para mejorar esta característica se puede aumentar la bioactividad de la superficie del implante a

través de una capa de cerámica bioactiva (fosfatos de calcio), preferiblemente de hidroxiapatita (HA) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Por ser éste el principal componente mineral del hueso humano, aunque existen otros tipos de fosfatos de calcio hidratados. Esta apatita se encuentra presente en el hueso y se calcula que el 65% de la fracción mineral del hueso humano es HA [2-3].

La mayoría de los procesos para recubrir un sustrato metálico con cerámicas bioactivas, se basan en la unión física de la HA con el Ti y sus aleaciones. Estos procesos incluyen la deposición electroforética, la proyección por plasma, el bombardeo por haz iónico o radiofrecuencia [4-6]. Ninguno de ellos produce uniones con el sustrato con enlace químico y muchos de ellos son tecnológicamente inviables por sus altos costos, además de la necesidad de tratamientos posteriores, para mejorar la calidad de los recubrimientos [7].

CARLOS A. OVIEDO PAÚL

Ingeniero Metalúrgico, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, programa de maestría, Coordinador Grupo de Investigación en Biomateriales, Profesor Cátedra, Universidad Industrial de Santander caop217@hotmail.com, biomateriales@uis.edu.co

LUIS E. FORERO GÓMEZ

Ph.D.C. Materials science, Director Grupo de Investigación en Biomateriales, Profesor Asociado, Universidad Industrial de Santander leforero@uis.edu.co

Por las razones anotadas anteriormente, se desarrolló un proceso de recubrimiento mediante precipitación directa en solución acuosa, con KH_2PO_4 y $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como precursores. El proceso de precipitación da como resultado recubrimientos de cerámicas bioactivas, en los que se encuentra presente entre otros fosfatos de calcio la HA, bajo ciertas condiciones de pH y temperatura.

2. MATERIALES Y METODOS

Las soluciones acuosas iniciales se prepararon utilizando Dihidrogenofosfato de Potasio (KH_2PO_4) y Cloruro de Calcio Dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en concentraciones de 3×10^{-4} M y 5×10^{-4} M, respectivamente.

Para evaluar la influencia del pH las soluciones se utilizaron con pH de $4,3 \pm 0,2$ para el Dihidrogenofosfato de Potasio y de $5,2 \pm 0,2$ para el Cloruro de Calcio Dihidratado, de tal manera que al realizar la mezcla, el pH que se obtuvo de la solución está entre 4,5 – 5. Para el rango básico, las soluciones se prepararon utilizando Hidróxido de Amonio y Cloruro de Amonio como solución buffer, para mantener un pH entre 10 y 11.

Como sustratos se emplearon discos de 12 mm de diámetro y 1,5 mm de espesor de Ti-6Al-4V, pulidos con papel abrasivo hasta #600, los cuales se sometieron luego a un proceso de limpieza con Acido Nítrico diluido a temperatura ambiente, por una hora.

El método utilizado para la obtención de los recubrimientos consiste en calentar los sustratos a la temperatura de recubrimiento, entre 80 y 100 °C, alcanzada la temperatura, la solución se hace pasar sobre la superficie del sustrato, dando de ésta forma las condiciones necesarias para la formación del recubrimiento.

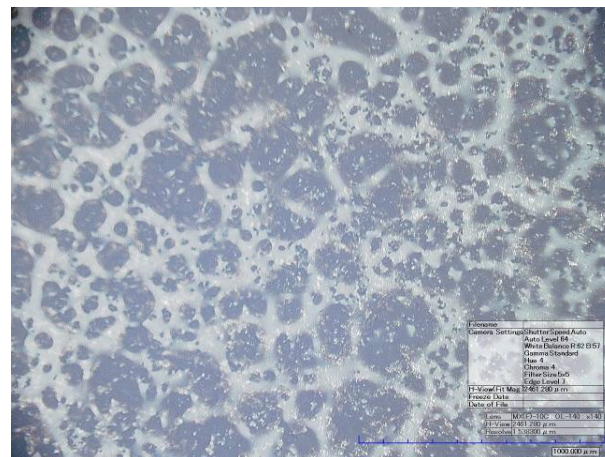
Los recubrimientos se evaluaron mediante microscopía óptica cofocal, en un Video Microscopio Digital 3D, KH – 7700, HIROX®. Finalmente se evaluaron las fases cristalinas en el recubrimiento, por medio de difracción de Rayos X (DRX), en un difractómetro RIGAKU® modelo D/MAX IIIB.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

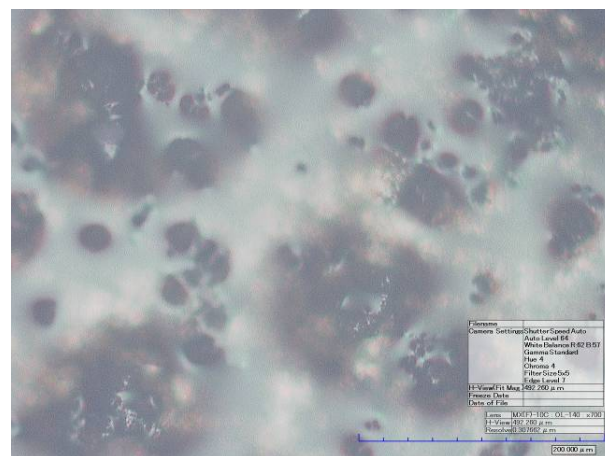
Con el proceso de precipitación en solución acuosa, la morfología y composición de los recubrimientos cambió al variar el pH, para el recubrimiento en condiciones de pH de los reactivos precursores 4-5, se observa una formación no homogénea del recubrimiento, Fig. 1.

El difractograma para este recubrimiento Fig. 2., muestra la formación de muy pequeñas cantidades de HA, se

formaron además, Monetita (DCPA) y Fosfato de Calcio clorado (CPCL). La presencia de DCPA se debe a que ésta precipita mas rápidamente que la HA a bajos pH, [8]. En general el recubrimiento presenta bastante contenido de fases amorfas como se puede observar en el difractograma.



(a)



(b)

Figura 1. Micrografías del recubrimiento a pH 4 – 5 y Temperatura 100°C, (a) 140X, (b) 700X.

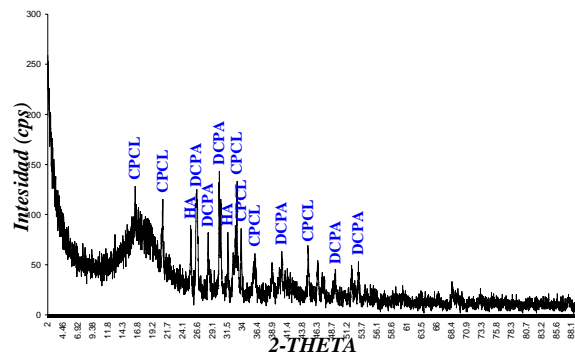


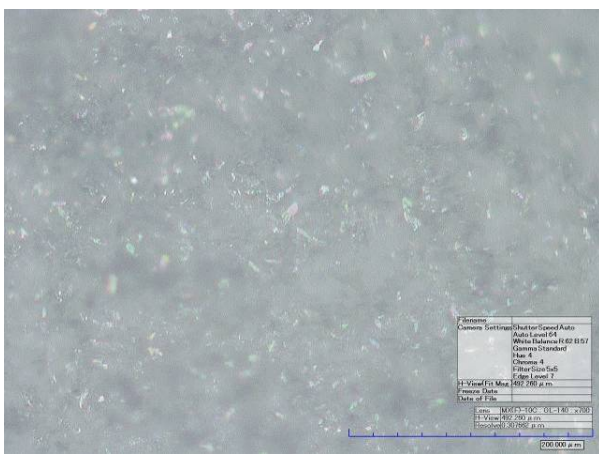
Figura 2. Difractograma de rayos X, pH 4 – 5, Temperatura 100°C, HA: hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), DCPA: Monetita (CaHPO_4), CPCL: Fosfato de calcio clorado ($\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$).

El recubrimiento depositado a pH 10-11 y temperatura 80°C, presenta mayor homogeneidad, pero una topografía muy irregular, como se aprecia en las micrografías, Fig.3, en la imagen (a), se puede observar claramente algunas zonas en las que el recubrimiento no es continuo y que pueden afectar negativamente la oseointegración, al aumentar la rugosidad promedio del recubrimiento, [7].

Su composición química mejoró notablemente al producir solo dos fases cristalinas HA y DCPA, tal y como se puede apreciar en el difractograma, Fig. 4. Además de tener un menor contenido de fases amorfas, como se evidencia en el difractograma, con ausencia de picos anchos en el perfil de DRX. La DCPA se puede convertir en HA con un tratamiento sencillo de inmersión del sustrato recubierto en una solución 0.1 M de NaOH por 4 horas, [9].



(a)



(b)

Figura 3. Micrografías del recubrimiento a pH 10 – 11 y Temperatura 80°C, (a) 140X y (b) 700X.

El recubrimiento depositado a pH 10 – 11 y a una temperatura de 100°C, presentó una morfología más adecuada al no mostrar defectos significativos como zonas sin recubrir ó grandes porosidades que pudieran aumentar su rugosidad promedio, formando una capa homogénea sobre la superficie del sustrato, como se aprecia en las micrografías de la Fig. 5.

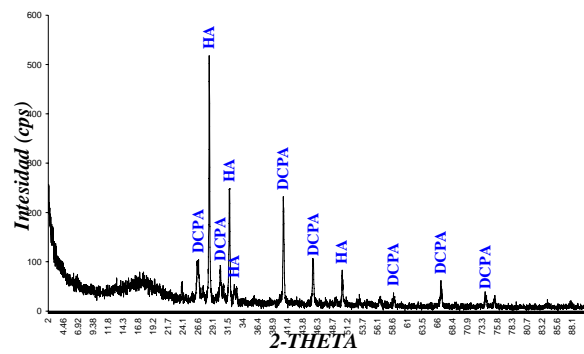
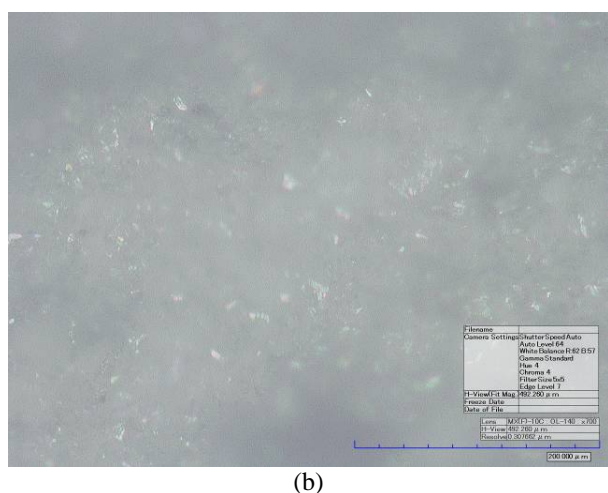


Figura 4. Difractograma de rayos X, pH 10 – 11, Temperatura 80°C, HA: hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), DCPA: Monetita (CaHPO_4).



(a)



(b)

Figura 5. Micrografías del recubrimiento a pH 10 – 11 y Temperatura 100°C, (a) 140X y (b) 700X.

Como se puede observar en el difractograma, Fig. 6. Este recubrimiento presenta formación de HA, con menor cristalinidad que la formada a 80 °C y al mismo valor de pH, pero sin la presencia de otros fosfatos de calcio. Este recubrimiento también presenta pequeñas impurezas de KCl.

Es importante resaltar que aunque sea menor la cristalinidad, ésta se puede modificar mediante tratamientos térmicos a temperaturas entre 250 °C y 1050 °C, según sea el proceso de depósito de la HA, [10].

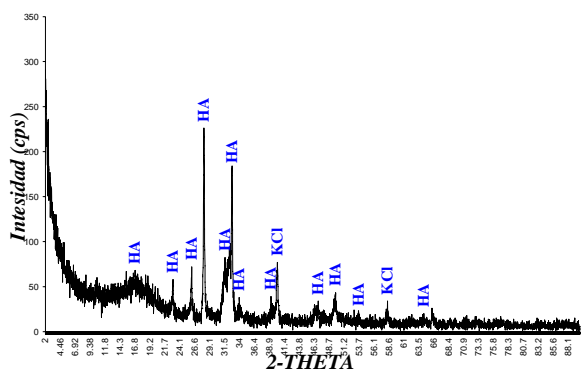


Figura 6. Difractograma de rayos X, pH 10 – 11, Temperatura 100°C, HA: hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), KCl: Cloruro de potasio (KCl).

La presencia de DCPA a bajos valores de pH, se debe a que ésta precipita más rápidamente que la HA, lo cual es consistente con los perfiles de solubilidad reportados por Okido [8], donde se observa que cuando el pH es menor de 5 la fase predominante es la DCPA, mientras que para pH mayores de 7, la HA se precipita en mayor proporción como una fase cristalina y de forma homogénea sobre la superficie del sustrato, como lo reportan para procesos electroquímicos e hidrotermicos-

electroquímicos [8,12-13], esto concuerda con los resultados obtenidos para los valores de pH 10 – 11.

La mayor homogeneidad del recubrimiento depositado a pH 10 – 11 y temperatura de 100°C se debe básicamente a una mayor velocidad de nucleación y crecimiento de HA, por ser la temperatura mayor de 80°C, según lo reportado por Andrade [11]. Condiciones estas, que se cumplen para los recubrimientos depositados a pH 10 – 11 y temperaturas de 80°C y 100°C respectivamente. En los cuales se obtuvo una mayor proporción de HA cristalina y mayor homogeneidad de la capa depositada.

Para recubrimientos fabricados por métodos electroquímicos, se observa un mayor crecimiento de cristales de HA, al aumentar la temperatura, sin embargo es necesario someter el recubrimiento a la acción de una alta presión para obtener una adecuada morfología [12], en la técnica aplicada a presión de 1 atm. se pueden lograr recubrimientos con una homogeneidad adecuada y presencia de HA cristalina.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Por precipitación directa en solución acuosa, controlando el pH de la solución y la temperatura del sustrato es posible obtener recubrimientos de cerámicas bioactivas, con una adecuada morfología, sin defectos como macroporosidades ó zonas sin recubrir.

Los pH básicos 10 – 11, favorecen la formación de HA, bajo las condiciones de precipitación estudiadas, a pH 4 – 5 la fase dominante es la DCPA.

La temperatura de aplicación del recubrimiento, no tiene mayor influencia en la formación de la HA, dado que a 80°C y a 100°C se obtuvo HA con aceptable cristalinidad. Pero si juega un papel importante en la presencia de otros tipos de fosfatos de calcio como la DCPA.

El método desarrollado permite depositar recubrimientos de fosfatos de calcio cristalinos, sin necesidad de tratamientos térmicos posteriores.

Para establecer la efectividad de los recubrimientos, además de los estudios realizados se requiere establecer el grado de adhesión sustrato – recubrimiento, aplicado por esta técnica. Mediante ensayos de resistencia a la adhesión.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos al Grupo de Investigación en Biomateriales, el Laboratorio de Difracción de Rayos X y la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de

Santander, por su apoyo durante la realización y presentación de esta investigación.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Suchanek, M. Yoshimura, "Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants", *J. Mater. Res.* 13 (1998) 94–117.
- [2] R. Petit, "The use of hydroxyapatite in orthopaedic surgery: a ten year review", *Eur J Orthop Surg Traumatol*, 9, 71 – 74, 1999.
- [3] L. LeGuehennec, A. Soueidan, P. Layrolle Y. Amouriq, "Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration", *Dental Materials*, 2007.
- [4] Tsui Y.C. Doyle C. "Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part1: Mechanical properties and residual stress levels", *Biomaterials*, 1998.
- [5] Tsui Y.C. Doyle C. "Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part2: optimization of coatings properties", *Biomaterials*, 1998.
- [6] Thull R, Grant D. Physical and Chemical Vapor Deposition and Plasma-assisted Techniques for Coating Titanium. En "Titanium in Medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications"; eds. Brunette DM, Tengvall P, Textor M, Thomsen P. Springer Verlag, Berlin (2001), p. 283-342.
- [7] C. A. Badenas. "Tratamientos de superficies de titanio comercialmente puro para la mejora de la oseointegración de los implantes dentales". Disertación doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña. 2004.
- [8] M. Okido, M. Ishikawa, K. Kuroda, O. Takai, "Hydroxyapatite coating on titanium by means of thermal substrate method in aqueous solutions", *Solid State Ionics*, 151, 47-52, 2001.
- [9] M. H. Prado Da Silva, J. H. C. Lima, G. A. Soares, C. N. Elias, M. C. de Andrade, "Transformation of Monelite to Hydroxyapatite in bioactive coatings on Titanium", *Surface and Coatings Technologies*, 137, 270-276, 2000.
- [10] J. Liu, X. Ye, H. Wang, M. Zhu, B. Wang, H. Yan, "The influence of pH and temperature on the morphology of Hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method", *Ceramics International*, 29, 629-633, 2003.
- [11] M. C. de Andrade, M. R. Tavares, T. Ogasawara, "Hydrothermal nucleation of hydroxyapatite on titanium surface", *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 505–510, 2002.
- [12] S. Wang, W. Shih, W. Li, M. Hon, M. Wang, "Morphology of calcium phosphate coatings deposited on a Ti-6Al-4V substrate by an electrolytic method under 80 Torr", *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 3287–3292, 2005.
- [13] F. Liu, Y. Song, F. Wang, T. Shimizu, K. Igarashi, and L. Zhao, "Formation Characterization of Hydroxyapatite on Titanium by Microarc Oxidation and Hydrothermal Treatment", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100, 100–104, 2005.