

## COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE RECUBRIMIENTOS Ca - P OBTENIDOS MEDIANTE ANODIZADO POR PLASMA QUÍMICO (APQ) TRATADOS TÉRMICAMENTE

**Electrochemical behaviour of Ca-P coatings obtain by chemical plasma anodizing (CPA) treated thermally process**

### RESUMEN

Los fosfatos de calcio (CaP) se utilizan como recubrimientos bioactivos debido a que aumentan la oseointegración de las superficies de las prótesis. El anodizado por plasma químico (APQ) genera recubrimientos de TiO<sub>2</sub> y CaP, amorfos y cristalinos. Un tratamiento térmico de cristalización disminuye el porcentaje de fases amorfas presentes en el recubrimiento. En este trabajo se evaluó por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), recubrimientos de fosfatos de calcio, aplicados por APQ, sobre un sustrato de Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V ELI. Se encontró que un tratamiento térmico de cristalización entre 400°C y 800°C, aumenta la cristalinidad del recubrimiento y disminuye su velocidad de degradación.

**PALABRAS CLAVES:** APQ, bioactivos, EIS, fosfato de calcio, recubrimientos, tratamiento térmico

### ABSTRACT

*Biomaterials like calcium phosphates are used as bioactive coatings because they increase the osteointegration of the prosthesis surfaces. Micro-arc oxidation (MAO) generates TiO<sub>2</sub> and amorphous and crystalline calcium phosphates coatings. Crystallization thermal treatment diminishes the percentage of amorphous phases in the coating. In this study it was evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy, MAO calcium phosphate coatings formed on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V ELI. It was found that crystallization thermal treatment between 400 and 800°C increases the crystallinity of the coating and diminishes its dissolution rate.*

**KEYWORDS:** bioactive, calcium phosphate, coating, EIS, MAO, heat treatment, thermal

## 1. INTRODUCCIÓN

Para la restauración de tejidos óseos se ha empleado biomateriales puesto que debido a su composición química y morfología no sólo son aceptados por el cuerpo sin causarle daño sino que también interactúan con el mismo; es decir, son bioactivos.

Materiales como los fosfatos de calcio y las cerámicas son altamente bioactivos ya que poseen excelentes propiedades de oseointegración; sin embargo, sus propiedades mecánicas son insuficientes cuando se trata de sustituir un tejido duro. Los metales, como el titanio y sus aleaciones, por el contrario se caracterizan por sus excelentes propiedades mecánicas pero poseen baja bioactividad. Con el fin de aprovechar las ventajas de un material para compensar las desventajas del otro, se ha recurrido al desarrollo de técnicas de modificación superficial a través de las cuales se puede depositar materiales bioactivos en la superficie de metales. Las técnicas mayormente empleadas son: rociado térmico,

electrodeposición, sol-gel, anodizado por plasma químico, entre otras.

El anodizado por plasma químico (APQ), también conocido como Microarco oxidación (MAO), es una técnica eficaz y novedosa para depositar capas de fosfato de calcio (CaP) en la superficie de Ti, Al, Mg y de sus aleaciones ya que, no sólo recubre formas complejas, sino que permite introducir varios elementos deseados y producir capas funcionales de estructura porosa [2]. Además, las capas obtenidas por APQ generalmente exhiben una buena vinculación a los sustratos [4]. Las capas obtenidas por APQ inhiben la corrosión del sustrato en donde son depositadas. Sin embargo éstas presentan en su estructura fases amorfas que cuando son sometidas a tratamientos de cristalización, los recubrimientos se hacen más resistentes a la corrosión y por tanto las velocidades de degradación son menores aún, de acuerdo con estudios realizados anteriormente [1,5].

### JENNIFER CUESTA

Estudiante de Ing. Química  
Universidad Industrial de Santander  
jjen616@hotmail.com

### HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.c  
Investigador  
Universidad Industrial de Santander  
Grupo de Investigaciones en Corrosión  
[ugodoc@uis.edu.co](mailto:ugodoc@uis.edu.co)

### DARIO YESID PEÑA B.

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.  
Profesor Asistente  
Universidad Industrial de Santander  
Grupo de Investigaciones en Corrosión  
[dypena@uis.edu.co](mailto:dypena@uis.edu.co)

### CUSTODIO VÁSQUEZ Q.

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.  
Profesor Titular  
Universidad Industrial de Santander  
Grupo de Investigaciones en Corrosión  
[custodio@uis.edu.co](mailto:custodio@uis.edu.co)

En el año 2002, H. Li y colaboradores [3], estudiaron las propiedades de un recubrimiento de fosfato de calcio depositado por HVOF después de ser sometido a un tratamiento térmico. Observaron que la cristalización producida por el tratamiento térmico produjo cambios en la composición química del material, así como en sus propiedades mecánicas.

Daquin Wei y colaboradores [4], por otra parte, en el presente año caracterizaron recubrimientos de óxido de titanio con Ca y P sobre una aleación de titanio obtenidos por MAO en un electrolito que contenía hidroxiapatita (HA) y sales de fosfato de calcio y observaron que la concentración de HA no influyó de manera significativa en el tamaño y número de microporos pero sí en la cristalinidad del recubrimiento. Concluyeron que la presencia de HA en el electrolito influye de manera importante en la estructura y bioactividad de dichos recubrimientos. Más adelante, este mismo investigador y sus colaboradores [5] estimaron los efectos de un tratamiento térmico en la estructura y bioactividad in vitro de un recubrimiento de  $TiO_2$  y fosfato de calcio amorfo obtenido por MAO. Observaron que después de tratar el recubrimiento térmicamente entre 400 y 800°C, la cristalinidad del  $TiO_2$  aumentó y disminuyó el número de microporos de la superficie.

M. Nagano [6] por su parte, junto con sus colaboradores, evaluó la adherencia y la resistencia a la degradación de recubrimientos de fosfato de calcio amorfo e hidroxiapatita cristalina con el fin de establecer diferencias y encontró que los recubrimientos cristalinos poseen mayor resistencia a la corrosión; sin embargo, concluyó que los recubrimientos de fosfato de calcio presentan mejores propiedades de oseointegración.

Pese a los aportes que ya se han realizado acerca de los efectos de los tratamientos térmicos de cristalización en el comportamiento electroquímico de recubrimientos CaP, un análisis por Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) permitiría determinar parámetros para evaluar las velocidades de corrosión de los recubrimientos de manera confiable.

En este estudio se evaluó el comportamiento electroquímico de un recubrimiento de fosfato de calcio obtenido mediante APQ sobre la aleación  $Ti_6Al_4V$ , después de ser sometido a un tratamiento térmico de cristalización mediante EIS; además se analizó los cambios en la morfología del mismo mediante SEM-EDS.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparación de muestras

Para la realización del anodizado por plasma químico se utilizó probetas de  $Ti_6Al_4V$  (1.1 cm de diámetro) como ánodo y acero inoxidable como cátodo en un baño electrolítico. Las probetas fueron previamente pulidas

con papeles abrasivos 180#, 240#, 320#, 400# y 600#, limpiadas con acetona y posteriormente secadas con aire caliente. El electrolito utilizado se preparó con las siguientes concentraciones:  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  (6.30g/L),  $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  (12.76g/L),  $Na_2(EDTA)$  (44.97 g/L) en agua destilada; el PH de la solución se ajustó a 12 utilizando 80g/L de NaOH. Se aplicó una corriente de 600mA durante 2 minutos. El electrolito se mantuvo a temperatura ambiente ( $\sim 22^\circ C$ ).

### 2.2. Tratamiento térmico

Después de la preparación de las muestras, éstas fueron sometidas a tratamientos térmicos de cristalización a 400, 600 y 800°C durante 1, 2 y 3 horas con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un horno de tubos concéntricos. El enfriamiento de las muestras se llevó a cabo dentro del horno.

### 2.3. Caracterización de los recubrimientos tratados térmicamente

Los recubrimientos fueron observados por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y la relación calcio-fósforo obtenida por espectroscopía de energía dispersa (EDS). La degradación de los recubrimientos fue evaluada por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Estructura de los recubrimientos antes y después de los tratamientos térmicos

La figura 1 muestra las morfologías superficiales de los recubrimientos obtenidos por APQ antes y después de ser tratados térmicamente. Todos presentan una estructura porosa (Fig. 1a). El recubrimiento tratado a 400 posee una morfología superficial similar al que no fue tratado térmicamente ya que las superficies de estos se muestran lisas (Fig. 1a-b). Los recubrimientos tratados a 600 y 800°C, por el contrario, presentan rugosidad en su superficie (Fig. 1c-f). La rugosidad presente en el recubrimiento tratado a 600°C es mucho menor que la que se observa en el que fue tratado a 800°C (Fig. 1-c, 1e), lo que indica que la presencia de rugosidad en la superficie de la capa depende directamente del incremento de la temperatura de sostenimiento de la muestra en el horno. Una mayor magnificación de la muestra tratada a 800°C deja ver más claramente la formación de cristales en la superficie de la capa CaP. La presencia de cristales en la superficie podría deberse a la formación de un nuevo compuesto de Ca y P, gracias a la cristalización de las fases amorfas.

La figura 2 hace referencia a los espectros obtenidos mediante EDS para las mismas muestras. En estos puede verse claramente la presencia de Ca, P, O, Ti, Al y V. Las tres muestras contienen un alto porcentaje de oxígeno, lo que indica que es muy probable que los recubrimientos estén formados básicamente por  $TiO_2$ . Sin duda, estos

contienen Ca y P. Sin embargo, un análisis aislado de estos resultados no hace posible la determinación de los tipos de compuestos CaP presentes en las superficies. La tabla 1 muestra las cantidades de Ca y P presentes en los recubrimientos. Se observa un decrecimiento gradual de los porcentajes de Ca y P en los distintos recubrimientos en función de la temperatura. (Figura 3), lo que podría indicar una tendencia a la disolución o actividad de los iones Calcio y fósforo presentes. No obstante, las curvas mostradas en la figura 3 presentan comportamientos decrecientes que se estabilizan en cuanto se inician los tratamientos térmicos, indicando así que estos producen disolución de Ca y P pero, a su vez, permiten la estabilización de las capas tratadas en una proporción Ca/p más baja [5, 7].

### 3.2. Comportamiento electroquímico de los recubrimientos antes y después de los tratamientos térmicos

La figura 4 muestra los diagramas de Bode obtenidos para los recubrimientos APQ a distintas temperaturas de tratamiento. La figura 4a representa el comportamiento de la impedancia en función de la frecuencia. Es posible observar que a bajas frecuencias el comportamiento es similar para las distintas temperaturas de tratamiento excepto para el recubrimiento que no fue tratado térmicamente. A frecuencias altas el comportamiento difiere un poco entre estas; sin embargo la tendencia es similar. En esta se puede ver el incremento de la impedancia a medida que decrece la frecuencia. La curva correspondiente al recubrimiento no tratado térmicamente presenta este comportamiento y luego se hace estable a bajas frecuencias. No ocurre lo mismo con las curvas correspondientes a los recubrimientos tratados, puesto que, a bajas frecuencias, éstas presentan un notable decrecimiento en la impedancia. Se concluye que se presenta una inductancia no faradaica a bajas frecuencias. Esto se ve reflejado también en los diagramas de Nyquits mostrados en la figura 5. La presencia de una inductancia representa un fenómeno de adsorción de especies del SBF por parte del recubrimiento analizado. La adsorción de calcio por parte del recubrimiento CaP contribuye con la bioactividad del mismo y mejora su capacidad de oseointegración.

La figura 4b muestra la relación entre el ángulo de fase y la frecuencia. Es posible notar que las respuestas ilustradas en esta figura no corresponden al comportamiento de una capa compacta pasiva sino más bien, en relación con la figura 3, corresponden al comportamiento de capas altamente activas ya que presentan concavidades considerables. Esto podría ser atribuido a los cambios en la estructura y/o en la conductividad eléctrica de las capas APQ. La capa CaP que no es tratada térmicamente presenta una estructura amorfa, lo que ocasiona la retención de los iones  $Ca^{+2}$  dentro de la estructura. Un tratamiento térmico cristaliza las fases amorfas, permitiendo la liberación de los iones  $Ca^{+2}$ , los cuales se mantienen activos. La presencia de

iones  $Cl^-$  en el SBF realiza la actividad del  $Ca^{+2}$  debido a su alta electronegatividad.

Por otra parte, de los diagramas de Bode (Figura 4) se obtiene los valores de las resistencias de las respectivas doble capas (Tabla 2). Se puede notar el incremento de este valor a medida que la temperatura aumenta. El recubrimiento tratado a  $800^{\circ}C$  presenta un  $R_p$  mucho mayor que el obtenido tanto para el recubrimiento sin tratamiento térmico como para los recubrimientos tratados a  $400$  y  $600^{\circ}C$ . Esto permite concluir que los tratamientos térmicos de cristalización aumentan la resistencia de la capa a la corrosión debido a la cristalización de las fases amorfas [5].

La figura 6 muestra el circuito equivalente correspondiente al comportamiento electroquímico de los sistemas analizados indicando claramente la diferenciación de una capa de  $TiO_2$  y la capa CaP del recubrimiento [8].

## 4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los recubrimientos de fosfato de calcio fueron depositados sobre la aleación  $Ti6Al4V$  mediante la técnica APQ. Los resultados obtenidos indican que los tratamientos térmicos de cristalización influyen de manera significativa en la morfología y la composición química de los recubrimientos; además mejoran la resistencia a la polarización de los mismos.

Los resultados arrojados por el EDS confirman la presencia de Ca y P en el recubrimiento. Sin embargo se requiere de técnicas más detalladas que permitan definir con mayor exactitud que compuesto de Ca y P se encuentra en la superficie antes y después de los tratamientos. El decrecimiento de los porcentajes atómicos de Ca y P y los resultados del análisis por EIS mostraron que la capa CaP libera iones calcio a la superficie y que a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento, la actividad del calcio aumenta. La liberación del calcio se debe a la cristalización de los fosfatos de calcio amorfos. La formación de un nuevo compuesto de Ca y P con una relación Ca/P entre 1,4 y 1,5 puede significar la aparición de una apatita con una estructura semejante a la del hueso, por lo que la oseointegración mejoraría. Además la oseointegración se ve favorecida por la adsorción de especies del SBF por parte del recubrimiento.

El tratamiento térmico aumenta la resistencia a la corrosión del compuesto, ya que su resistencia de doble capa se hace mayor

Temperatura Tratamiento (°C)	% Atómico Ca	% Atómico P	% Relación Ca/P
Sin Tratamiento	13.42	9.72	1.38
400	9.31	6.33	1.47
600	8.96	5.7	1.57
800	8.24	5.7	1.45

Tabla 1. Contenidos de Ca y P en los recubrimientos tratados a diferentes temperaturas.

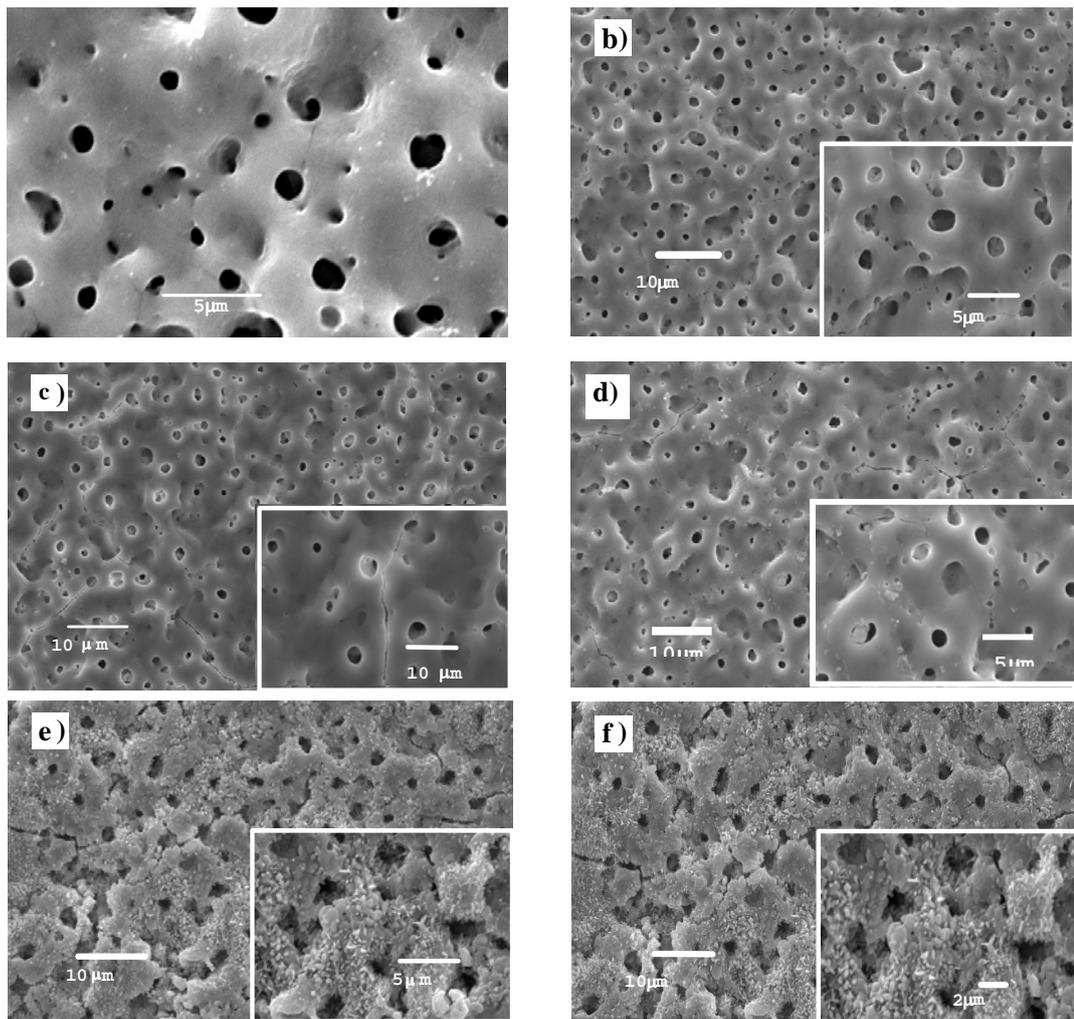


Figura 1a-f. Micrografías SEM de los recubrimientos obtenidos por APQ, antes y después del tratamiento térmico: (a) Sin tratamiento, (b) 400°C, (c) y (d) 600°C y (e) y (f) 800°C.

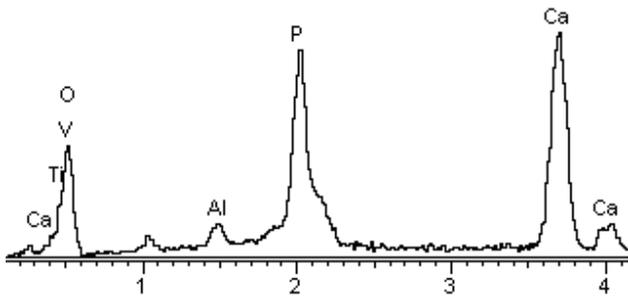


Figura 2. Espectro EDS del recubrimiento obtenido por APQ tratado a 800°C.

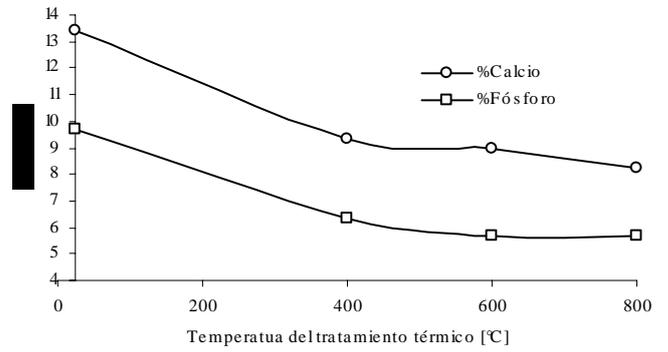


Figura 3. Porcentajes atómicos de Ca y P en los recubrimientos antes y después del tratamiento térmico

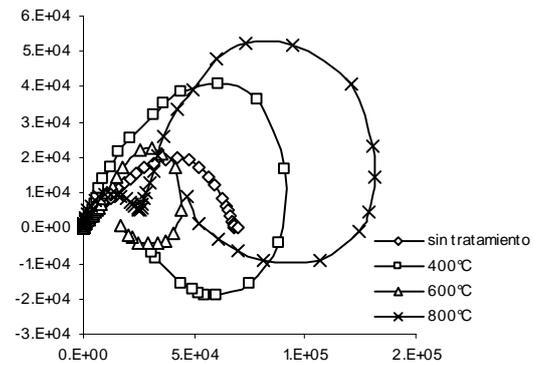
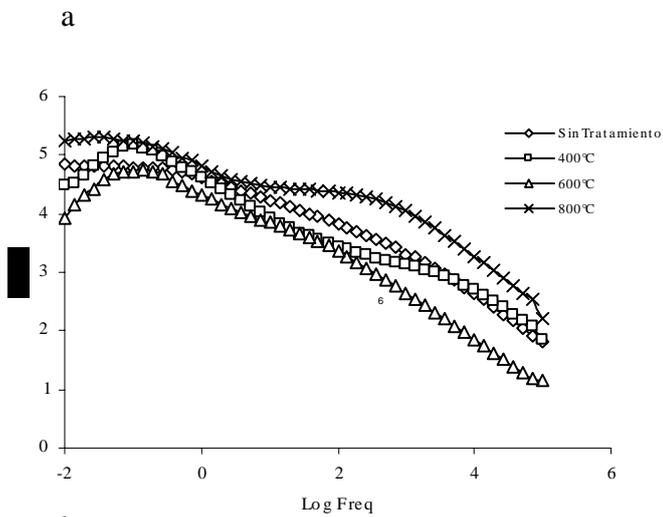


Figura 4. Espectro de Impedancia para los recubrimientos APQ tratados a diferentes temperaturas usando SBF como electrolito: a) Diagrama de Bode (Log |Z| vs. Log Freq) y b) Diagrama de Bode (Angulo de fase vs. Log Freq)

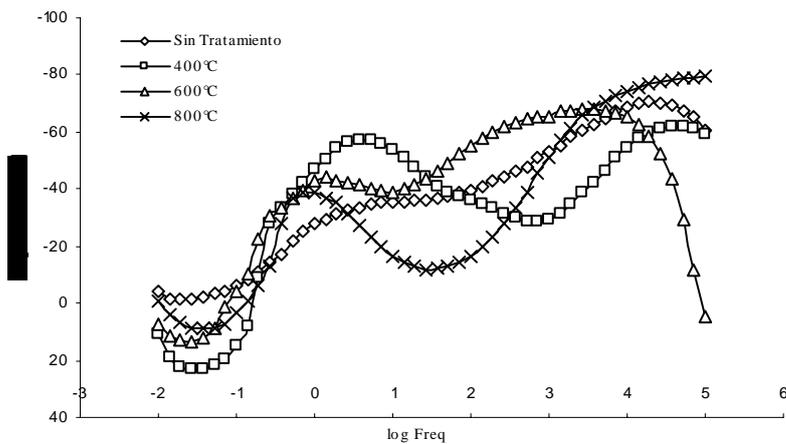


Figura 5. Diagramas de Nyquist obtenidos del análisis por EIS para los recubrimientos APQ tratados a diferentes temperaturas

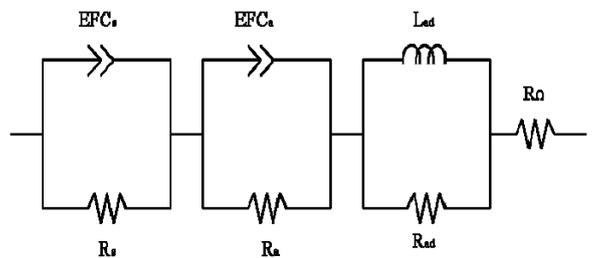


Figura 6. Circuito equivalente ajustado al comportamiento electroquímico de los recubrimientos APQ en solución SBF

Resistencias (W)	Sin tratamiento	400°C	600°C	800°C
$R_{\text{Solucion}}$	82.5	70.8	14.3	166.0
$R_{\text{Capa}}$	38600.6	298.2	320.1	669.8
$R_{\text{DobleCapa}}$	65166.3	149427.3	56234.1	177827.9
$R_{\text{Inductancia}}$	1949.9	118008.3	47722.8	111758.6
Capacitancias (F)	Sin tratamiento	400°C	600°C	800°C
$C_{\text{Pomo}}$	2.14E-10	1.03E-08	1.33E-07	3.30E-09
$C_{\text{DobleCapa}}$	1.27E-06	2.06E-07	2.04E-06	1.24E-06
Inductancia	4.23E-03	3.62E-05	1.24E-04	3.82E-05

Tabla 2. Valores de resistencia y capacitancias calculados a partir de los resultados obtenidos del EIS

#### 4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los recubrimientos de fosfato de calcio fueron depositados sobre la aleación Ti6Al4V mediante la técnica APQ. Los resultados obtenidos indican que los tratamientos térmicos de cristalización influyen de manera significativa en la morfología y la composición química de los recubrimientos; además mejoran la resistencia a la polarización de los mismos.

Los resultados arrojados por el EDS confirman la presencia de Ca y P en el recubrimiento. Sin embargo se requiere de técnicas más detalladas que permitan definir con mayor exactitud que compuesto de Ca y P se encuentra en la superficie antes y después de los tratamientos. El decrecimiento de los porcentajes atómicos de Ca y P y los resultados del análisis por EIS mostraron que la capa CaP libera iones calcio a la superficie y que a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento, la actividad del calcio aumenta. La liberación del calcio se debe a la cristalización de los fosfatos de calcio amorfos. La formación de un nuevo compuesto de Ca y P con una relación Ca/P entre 1,4 y 1,5 puede significar la aparición de una apatita con una estructura semejante a la del hueso, por lo que la oseointegración mejoraría. Además la oseointegración se ve favorecida por la adsorción de especies del SBF por parte del recubrimiento.

El tratamiento térmico aumenta la resistencia a la corrosión del compuesto, ya que su resistencia de doble capa se hace mayor

#### Bibliografía

[1]. CYTED. Sastre, Roberto. De Aza, Salvador. *Biomateriales*. San Román, 2003

[2] X. Nie, A. Leyland, A. Matthews. "Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc

oxidation and electrophoresis". *Surface and Coatings Technology*, vol.125, pp.407-414, March, 2000.

[3] H. Li, K. A. Khor and P. Cheang. "Properties of heat-treated calcium phosphate coatings deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) spray". *Biomaterials*, vol. 23, pp 2105-2112, May 2002.

[4] D. Wei, Y. Zhou, Y. Wang and D. Jia. "Characteristic of microarc oxidized coatings on titanium alloy formed in electrolytes containing chelate complex and nano-HA". *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp 5045-5050, March 2007.

[5] D. Wei, Y. Zhou, D. Jia and Y. Wang. "Effect of heat treatment on the structure and in vitro bioactivity of microarc-oxidized (MAO) titania coatings containing Ca and P ions". 2007. *Surface and Coatings Technology*. Available online. December 2006.

[6] M. Nagano, T. Nakamura, T. Kokubo, M. Tanahashi and M. OgawaS. "Differences of bone bonding ability and degradation behaviour in vivo between amorphous calcium phosphate and highly crystalline hydroxyapatite coating". *Biomaterials*, Vol. 17, pp 1771-1777 September 1996.

[7] E. Van der Wal and others. "Adsorption and desorption of Ca and PO<sub>4</sub> species from SBFs on RF-sputtered calcium phosphate thin films". *Applied surface science*. Available online. August 2005.

[8] C. X. Wang, M. Wang, X. Zhou. "Nucleation and growth of apatite on chemically treated titanium alloy: an electrochemical impedance spectroscopy study". *Biomaterials*. Vol 24. pp 3069-3077. March 2003.