

ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE PROCESO DEL ANODIZADO POR PLASMA QUÍMICO EN IMPLANTES DE Ti-6Al-4V ELI

Alumna

Anahi Azpeitia

Ingeniería en materiales

Directoras

Kyung Kang

Adriana Lemos Barboza



Facultad de Ingeniería
Universidad Nacional de La Plata

----- TRABAJO FINAL -----

----- AUTOR -----

Anahi Azpeitia

----- DIRECTOR/ES -----

Kyung Kang y Adriana Lemos Barboza

----- ESPECIALIDAD -----

Ingeniería en Materiales

----- Título -----

“Estudio de los parámetros de proceso del anodizado por plasma químico en Ti-6Al-4V ELI”

----- MESA EVALUADORA -----

Calificación en números y letras

Evaluador

Firma y Aclaración

Evaluador

Firma y Aclaración

Profesor Trabajo final

Firma y Aclaración



ÍNDICE

Introducción	5
1. Marco teórico	9
1.1 Titanio y sus aleaciones en aplicación médica.....	9
1.1.1 Origen y obtención.....	9
1.1.2 Características principales del titanio.....	10
1.1.3 Características principales del Ti-6Al-4V.....	12
1.1.4 Propiedades físicas, químicas y mecánicas.....	13
1.2 Interacción de la superficie de Ti con tejidos biológicos.....	14
1.2.1 Interacción célula- material.....	15
1.2.2 Interacción entre la composición química superficial y el ambiente biológico.....	17
1.2.3 Interacción entre la topografía superficial y el ambiente biológico.....	17
1.2.4 Interacción entre las propiedades físicas superficiales y el ambiente biológico.....	18
2. Métodos de modificación de superficies	21
2.1 Métodos químicos de modificación de superficie.....	21
2.1.1 Grabado ácido.....	21
2.1.2 Anodizado.....	23
2.1.3 Deposición catódica.....	24
2.1.4 Oxidación anódica.....	24
2.1.6 Tratamiento alcalino.....	29
2.2 Métodos físicos de producción de superficies.....	31
2.2.1 Titanium plasma-spraying (TPS).....	31
2.2.2 Blastinizado.....	32
2.2.3 Recubrimiento por pulverización térmica.....	33
2.2.4 Deposición física de vapor (PVD).....	35
3. Métodos de caracterización y ensayo	41
3.1 Caracterización topográfica y química mediante SEM-EDS.....	42
3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	42
3.1.2 Espectroscopia dispersiva en energías (EDS).....	42



3.2 Caracterización mecánica, ensayo de adhesión.....	43
3.3 Ensayo en simulación de fluidos corporales (SBF)	44
4. Experimental	47
4.1 Materiales.....	47
4.2 Instrumental	49
4.3 Procedimiento experimental.....	54
4.3.1 Primer ensayo	57
4.3.2 Segundo ensayo	58
4.3.3 Tercer ensayo	59
4.3.4 Tratamiento alcalino y SBF.....	60
5. Resultados y discusión.....	62
5.1 Anodizado por plasma químico	62
5.2 Tratamiento alcalino y simulación en SBF.....	76
6. Conclusiones y perspectivas futuras.	84
7. Bibliografía.....	85



INTRODUCCIÓN

La pérdida de una parte del cuerpo es una preocupación constante desde la antigüedad. Ha habido una continua búsqueda de biomateriales para el tratamiento, la mejora o sustitución de los tejidos, órganos y funciones del cuerpo. Dentro de los biomateriales utilizados en implantes para odontología y traumatología, el titanio comercialmente puro (Ti c.p.) es, sin duda alguna, el biomaterial de mayor uso. La extensa aplicación del titanio como biomaterial se debe a que combina características tales como: adecuada biocompatibilidad y biofuncionalidad con una elevada resistencia a la corrosión.

A comienzos de la década de 1950, el cirujano ortopédico e investigador Per-Ingvar Brånemark, junto a sus colaboradores, llevó a cabo un trabajo en el que se pretendía investigar la anatomía y la fisiopatología correspondientes a lesiones del tejido óseo. Con el objetivo de evaluar los cambios tisulares bajo condiciones experimentales controladas, concretamente a través de una microscopía *in vivo*, se ubicaron dentro del hueso cámaras cuyas carcasas estaban fabricadas de titanio comercialmente puro (Ti c.p.). El equipo sueco comprobó, que se podía conseguir una conexión firme entre el hueso y las carcasas de Ti c.p., siempre y cuando el trauma ocasionado durante la cirugía fuese mínimo. De hecho, después de la cicatrización y la remodelación del tejido era imposible extraer las carcasas sin dañar al hueso circundante ya que la estructura del Ti c.p. se había incorporado completamente en el hueso, y el tejido óseo mineralizado era totalmente congruente con las irregularidades de la superficie del titanio. Esto supuso un resultado sorprendente, ya que con anterioridad a estos hallazgos se creía que era imposible que los metales se integrasen directamente en el hueso. Como consecuencia de todo ello y tras una serie de trabajos que se extendieron durante más de una década, el profesor Brånemark desarrolló un nuevo concepto, llamado osteointegración, y lo definió como el anclaje del implante al hueso sin presencia de tejido fibroso. En términos biomecánicos, se podría utilizar la palabra para cualquier implante con interposición o no del tejido fibroso que muestre estabilidad suficiente frente a esfuerzos de rango fisiológico en el laboratorio y en la utilización clínica.



En términos estructurales, osteointegración debería reservarse para la unión directa de carácter químico entre los componentes del hueso y del implante que permiten esta modalidad y que, en la práctica, no se da ni en las mejores condiciones con el uso de materiales bioinertes [1] [2].

En la actualidad, gran parte del éxito clínico de los implantes se debe a mejoras en la gestión quirúrgica junto con los avances generados en materia de la comprensión de las interacciones biológicas. El éxito post-implantación se debe principalmente, a la posibilidad de creación y mantenimiento de una interfaz implante/hueso que permite la transferencia de carga y que se encuentra asociada al desarrollo de tejidos saludables.

Mientras que la biofuncionalidad de los implantes está gobernada por las propiedades de volumen, las interacciones con el medio biológico están determinadas por las propiedades superficiales del material. En consecuencia, constituyen un factor clave para una osteointegración exitosa. Las propiedades superficiales más importantes son: la topografía, la química de superficie, la carga superficial y la humectación.

El Ti c.p. posee una delgada capa espontánea de óxido de titanio de 1,5 a 10 nm de espesor *de característica bioinerte* puesto que es estable y no reacciona con los fluidos biológicos y tejidos del cuerpo humano. De ello resulta que su capacidad de inducir la formación de hueso sea bastante pobre o nula, a diferencia de los *materiales bioactivos*, como la hidroxiapatita. Sin embargo, tanto el Ti c.p. como la hidroxiapatita adoptan el concepto de osteointegración. Ambos son biomateriales osteoconductores, es decir, proveen un andamio o *scaffold* poroso para soportar la formación de tejido óseo. Las superficies *bioactivas*, como la hidroxiapatita, presentan características osteoinductoras; es decir, inducen o estimulan una diferenciación de células madre a células osteogénicas. Por otro lado, las *superficies bioinertes* no presentan actividad osteoinductora, sólo existe adsorción física y la fijación del implante depende de las características superficiales del material [3].



Como consecuencia de lo expuesto anteriormente, los estudios se han enfocado en el desarrollo de tratamientos y/o recubrimientos para obtener propiedades superficiales que incrementen la bioactividad de los implantes y, con ello, el rendimiento clínico de los implantes de titanio. Por lo tanto, para conocer la aptitud de estos biomateriales resulta necesario caracterizar las capas superficiales formadas en cuanto a composición química, micro y/o nanoestructuras, rugosidades, espesores de capa, entre otras.



Capítulo I



1. MARCO TEÓRICO

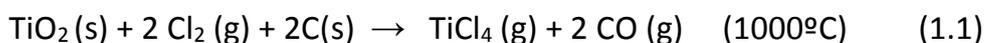
1.1 TITANIO Y SUS ALEACIONES EN APLICACIÓN MÉDICA

El titanio y sus aleaciones tienen diversas aplicaciones en el campo de la medicina como material de implantes dentales y ortopédicos, debido a su elevada resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y buenas propiedades mecánicas.

1.1.1 ORIGEN Y OBTENCIÓN

El titanio es un elemento abundante y extensamente distribuido a nivel mundial y se estima que la concentración promedio en la corteza es del 0,6%. Es el noveno elemento en origen de abundancia después del oxígeno, silicio, aluminio, hierro, magnesio, calcio, sodio y potasio, pero su alta reactividad limita su obtención y eleva los costos de producción.

Los principales minerales utilizados para la producción primaria de titanio son la ilmenita ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) 90% y el rutilo (TiO_2) 10%. En la actualidad, el *proceso Kroll* es el más utilizado para la obtención de titanio metálico. Dicho proceso consiste en la obtención de tetracloruro de titanio (TiCl_4) a partir de TiO_2 a 1000°C en atmósfera de cloro gaseoso y coque, dando lugar a la siguiente reacción:



El tetracloruro de titanio se purifica mediante destilación fraccionada, para luego reducirlo con magnesio líquido en atmósfera inerte de argón a 800°C según (1.2):



Luego, se realiza una destilación al vacío a una temperatura de 1000°C con el objetivo de separar el $\text{Mg} (\text{l})$ y el $\text{MgCl}_2 (\text{l})$ retenidos en la esponja de titanio que, posteriormente, se



recuperan por vía electrolítica. Por último, la esponja se tritura en finas partículas que se envasan en tambores con atmósfera de argón.

La fusión para la obtención de lingotes de titanio se realiza a través del proceso de Refusión por Arco en Vacío o proceso VAR.

1.1.2 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DEL TITANIO

El titanio es un metal de baja densidad $4,5\text{g/cm}^3$, buena resistencia mecánica y bajo peso específico. Posee un punto de fusión de 1668°C y un bajo coeficiente de expansión lineal ($8,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Además, tiene una excelente resistencia a la corrosión debido a la presencia de una delgada capa superficial de óxido muy adherente, que se genera en forma espontánea por la rápida reacción del titanio con el oxígeno.

En cuanto a las propiedades microestructurales, el titanio sufre una transformación alotrópica a la temperatura de 882°C , pasando de una estructura hexagonal compacta (fase α) a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β), lo que permite realizar tratamientos térmicos con transformación total.

La facilidad que posee en titanio para disolver elementos de aleación depende del número de electrones de del elemento y cada uno de ellos pueden estabilizar alguna de las fases. Los elementos que estabilizan la fase alfa son los que tienen menos de cuatro electrones de enlace por átomo y, en consecuencia, se produce un aumento de la temperatura de fusión. Este efecto lo producen elementos como el aluminio, galio, carbono, nitrógeno y oxígeno. Por otro lado, aquellos elementos que posee más de cuatro electrones de enlace por átomo (como el wolframio, vanadio, hierro, níquel, cobalto, magnesio, cobre, e hidrógeno) estabilizan la fase β y bajan la temperatura de transformación.

Existen cuatro grados de titanio sin alear normalizados para implantes quirúrgicos (ISO 5832-2; 1993), dependiendo del contenido de impurezas (oxígeno, nitrógeno, carbono y hierro) que son las que controlan sus propiedades mecánicas. En las Tablas 1.1 -1.2 se



pueden observar la composición química y las propiedades mecánicas de los distintos grados de titanio c.p.

Tabla 1.1: Composición química de Ti c.p. según norma ISO 5832-2; 1993 [4]

Grado	Composición química (wt - %)					
	Ti	O máx	N máx	Fe máx	C máx	H máx
Ti c.p. 1	> 99,5	0,18	0,03	0,15	0,1	0,015
Ti c.p. 2	> 99,4	0,25	0,03	0,2	0,1	0,015
Ti c.p. 3	> 99,2	0,35	0,05	0,25	0,1	0,015
Ti c.p. 4	> 99,0	0,45	0,05	0,3	0,1	0,015

Tabla 1.2: Propiedades mecánicas de Ti c.p. según norma ISO 5832-2; 1993

Grado	Propiedades mecánicas			
	Módulo de Young [GPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Límite elástico 0,2% [MPa]	Alargamiento %
Ti c.p. 1	106-108	240	170-310	24
Ti c.p. 2	106-108	343	275-410	20
Ti c.p. 3	106-108	440	377-520	18
Ti c.p. 4	106-108	550	480	20

Aunque la resistencia del titanio y sus aleaciones es inferior a las del acero inoxidable AISI 316 y a las de las aleaciones base cobalto, es superior a éstas en lo que refiere a la resistencia específica (resistencia/densidad).

Por otro lado, el titanio tiene un módulo de Young de 108 GPa, frente a los 200 GPa y 220 GPa de las aleaciones antes mencionadas, respectivamente. Esto supone una ventaja del titanio frente a otras aleaciones, en el campo de los biomateriales, ya que el módulo elástico es más cercano al del hueso (20 GPa), de modo que es más compatible con el tejido natural que las demás aleaciones.

La importancia del bajo módulo elástico radica en disminuir el efecto *stress shielding* – efecto escudo o de privación de tensiones al tejido óseo-. De acuerdo con la Ley de Wolff, la densidad del hueso se amolda a la carga que soporta, por lo que un implante con alto módulo elástico pasaría a absorber los esfuerzos que corresponden al hueso, lo que conlleva a una disminución en la carga normal que soporta el mismo, generando una osteopenia (pérdida de densidad ósea).



1.1.3 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DEL Ti-6Al-4V

Una de las aleaciones de titanio más utilizadas industrialmente es el Ti-6Al-4v, debido a que posee un excelente balance de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Además, puede ser trabajado mecánicamente y se pueden modificar sus propiedades mediante tratamientos térmicos.

El Ti-6Al-4V es una aleación tipo α - β que, cuando se somete a un calentamiento en la región α - β , se produce una microestructura formada por granos equiaxiales de fase α en una matriz de fase β . Al enfriar lentamente, la fase β transforma a α con una morfología denominada *mill-annealed*, que consiste en granos equiaxiales de fase α y placas de Widmanstätten de fase α rodeadas de fase β no transformada, como se observa en la Figura 1.1

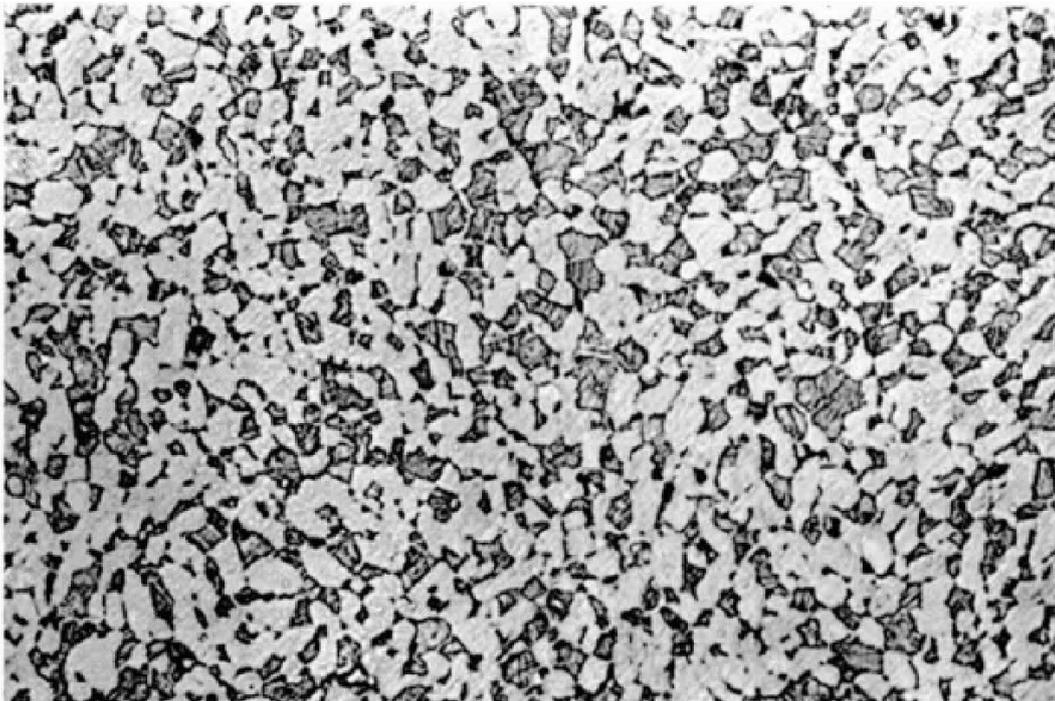


Figura 1.1: Estructura *mill annealed*

Cuando el tratamiento térmico supera la temperatura de β -transus (1030 °C), la estructura que se genera es totalmente β , produciéndose un rápido crecimiento del grano.

Esta aleación es susceptible de transformar martensíticamente, si el enfriamiento desde la fase β es rápido, en este caso se obtienen morfologías aciculares de martensita α' . Esta martensita puede sufrir tratamientos de revenido ($\alpha' + \beta$) que provocan una fina precipitación de fase α alrededor de las placas martensíticas aumentando así de forma considerable la dureza de la aleación [5].

1.1.4 PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y MECÁNICAS

En las siguientes tablas 1.3, 1.4 y 1.5 se detallan las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las aleaciones de Ti-6Al-4V grado 5 y grado 23, respectivamente.

Tabla 1.3: Propiedades físicas [6]

Composición nominal %	Coefficiente de expansión térmica 20-100°C $\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$	Resistividad eléctrica ($\mu\Omega\cdot\text{m}$) ^(a)	Conductividad térmica (W/m.K) ^(a)	Densidad (g/cm^3) ^(a)
Ti6Al4V Grado 5	8,6	1,71	6,6-6,8	4,43
Ti6Al4V ELI grado 23	8,6	1,71	6,6-6,8	4,43

(a) Valores a temperatura ambiente

Tabla 1.4: Composición químicas

Aleación	Tipo	Composición química nominal (wt%)						
		Al	C máx	Fe	H máx	N	O máx	V
Ti-6Al-4V	α - β	6	0,1	0,2	0,015	0,03	0,2	4
Ti-6Al-4V ELI	α - β	5,5 - 6,75	0,08	0,25	0,0125	0,05	0,13	3,5 - 4

Tabla 1.5: Propiedades mecánicas

Aleación	Estado	Propiedades mecánicas			
		Módulo de Young [GPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Límite elástico 0,2% [MPa]	Alargamiento %
Ti-6Al-4V	recocido	88 - 116	931	862	15
Ti-6Al-4V ELI	recocido	117	885	827	14
Hueso cortical		18	140	130	1



1.2 INTERACCIÓN DE LA SUPERFICIE DE TI CON TEJIDOS BIOLÓGICOS

El éxito o fracaso en la integración ósea de un implante depende fuertemente de las interacciones físico-químicas que existen entre la superficie del implante y el medio biológico circundante.

El proceso de osteointegración comienza con el contacto de la superficie del implante con los fluidos corporales. El volumen de fluidos que entran en contacto puede variar, dependiendo del diseño del implante y de la técnica de implantación. En los siguientes estadios, el implante comprime al hueso y entra en contacto con la sangre y una variedad de células, y en la siguiente etapa, lo hace con la médula ósea, el hueso cortical y el hueso trabecular. Para una sana osteointegración, en todas las instancias se debe generar la formación de tejido óseo alrededor del material de implante. Entonces, tanto la superficie como el medio circundante revisten de una gran importancia para el correcto funcionamiento de un biomaterial.

A partir de diversos estudios se ha demostrado que los sistemas biológicos tienen la capacidad de reconocer cualquier detalle a nivel molecular. La energía superficial, mojabilidad (hidrofobicidad o hidrofiliidad), composición química, carga superficial y topográfica, entre otros factores, tiene una fuerte influencia en la estabilidad a largo plazo del implante.

Si bien la energía superficial de los biomateriales tiene una influencia en la adhesión y proliferación celular, en términos de orientación celular juegan un papel más relevante la textura, morfología y rugosidad de la superficie.

Debido a que las células no responden en forma directa a las condiciones superficiales, sino que lo hacen a través de las moléculas adsorbidas en la superficie del implante, es importante conocer la influencia de la composición química, topografía superficial y propiedades físicas superficiales de los implantes. [7]



1.2.1 INTERACCIÓN CÉLULA- MATERIAL

La interacción célula- material se resume en una serie de eventos en forma cronológica que comienzan al colocar el implante dentro del cuerpo humano.

1. Para empezar, las primeras bio-moléculas que alcanzan la superficie son las moléculas de agua (Figura x a) que se adhieren a la superficie formando una monocapa o una bicapa (este suceso ocurre en nanosegundos). El agua interacciona de manera diferente con las superficies de acuerdo a las propiedades de mojabilidad que éstas presentan: en una superficie hidrofílica pueden disociarse formando una superficie terminada en grupos $-OH$ o bien se adhieren fuertemente en forma de H_2O , mientras que en una superficie hidrofóbica, las moléculas de H_2O sin disociarse se adhieren débilmente a la superficie.

2. Posteriormente, se incorporan los iones hidratados presentes en el medio biológico (Figura xb), tales como Na^+ y Cl^- formando una doble-capa cuya extensión depende de las propiedades electrostáticas entre la solución y la superficie del implante.

3. Luego, las proteínas y otras moléculas se acercan a la superficie donde se adsorben y/o de-sorben siguiendo la concentración relativa en la solución, su tamaño y las propiedades electrostáticas establecidas entre las biomoléculas y la capa de agua (Figura 1.2 c).

El equilibrio termodinámico entre ambas capas interfaciales es el que determina la configuración final de las proteínas. Los procesos de adsorción-desorción están controlados por el efecto Vroman, que relaciona las propiedades superficiales del material (energía y carga superficial) con la capa adsorbida de proteínas (concentración, conformación y tamaño). La capa de proteínas adsorbidas será una mezcla de diferentes proteínas en diferentes estados de conformación cuya composición depende en gran parte de las propiedades superficiales del implante, particularmente de la adsorción previa de las moléculas de agua (Figura 1.2 d).

4. Al acercarse las células a la superficie lo que “observan” es una superficie cubierta de una capa de proteínas cuya composición y conformación varía según las propiedades físico-químicas superficiales. Las células son mucho más complejas (en estructura y funciones) y grandes (100 a 10.000 veces mayores) que las proteínas e interaccionan con ellas a través de extensiones celulares, de la membrana celular, y de proteínas y receptores celulares (figura 1.2 e). De modo que la respuesta implante-células dependerá, en gran parte, del tipo de proteínas y su conformación. El resultado de esta interacción puede ser la integración del implante o bien el encapsulamiento de éste en una capa fibrosa.

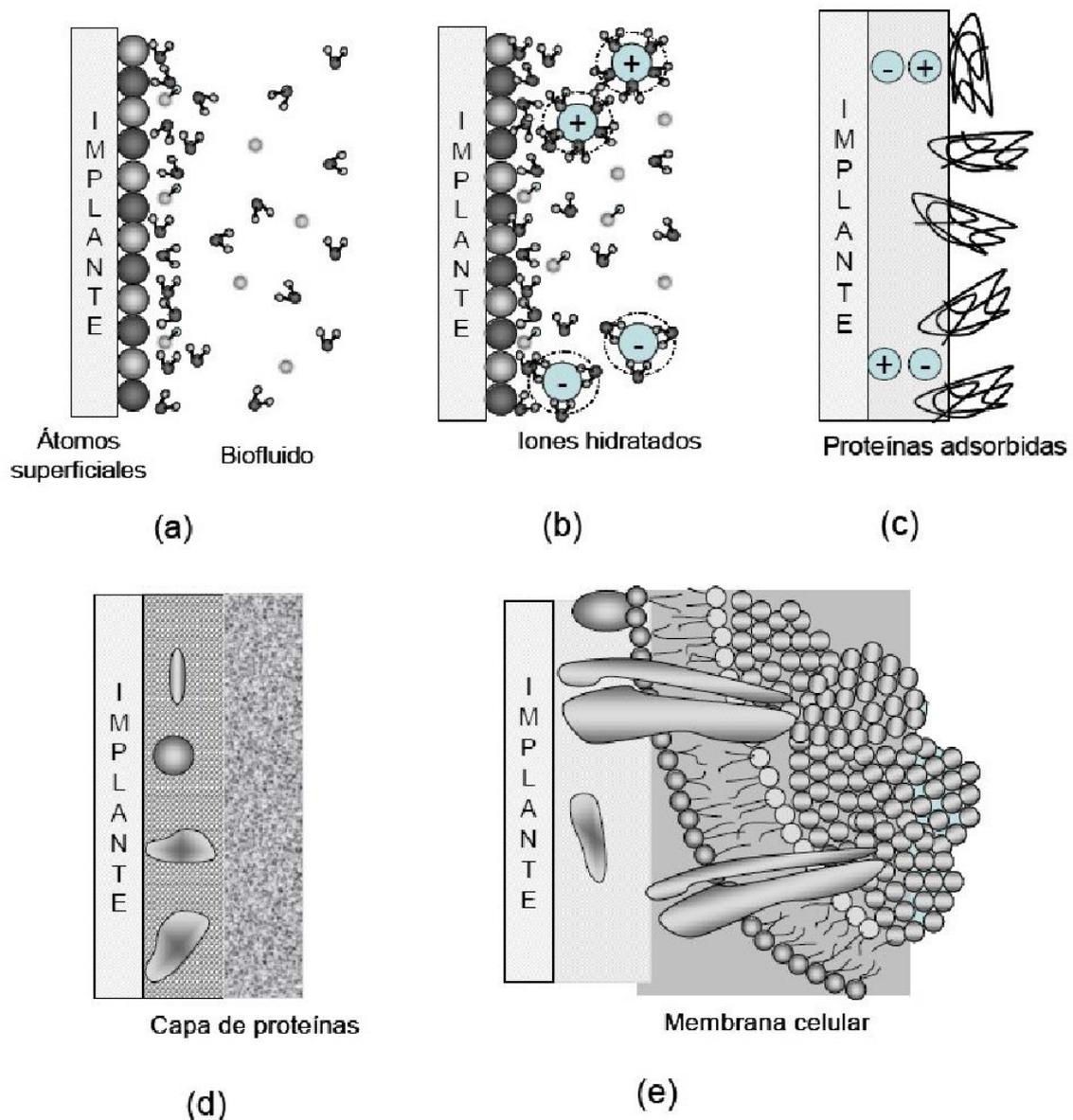


Figura 1.2: Interacción entre la superficie del implante con el medio biológico.



1.2.2 INTERACCIÓN ENTRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL Y EL AMBIENTE BIOLÓGICO.

Las reacciones entre una molécula y la superficie del material pueden dar lugar a la formación de un enlace permanente o temporal que puede ser débil (Van der Waals) o fuertes como enlaces puente de hidrógeno, iónico, o covalentes. También, es conocido que la adsorción de células depende tanto de la energía superficial como del signo y densidad de las cargas de superficie. Por ejemplo, los osteoblastos son sensibles a la composición de iones de la superficie, así como a la cristalinidad del material.

Por otro lado, la contaminación de la superficie del implante con elementos químicos como oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y carbono (en forma de hidrocarburo), se debe a los procesos de fabricación. Aunque no ha sido estudiado fehacientemente la influencia que poseen estos contaminantes en las reacciones biológicas, se ha reportado que otros contaminantes como Fe, Zn, Sn y Pb han contribuido a la falla de los implantes.

1.2.3 INTERACCIÓN ENTRE LA TOPOGRAFÍA SUPERFICIAL Y EL AMBIENTE BIOLÓGICO

La topografía de la superficie es probablemente el factor que más influye en la respuesta biológica y los efectos de la misma sobre la adhesión celular varían con el tipo de célula. Varias células similares a los osteoblastos demostraron niveles significativamente más altos de adhesión sobre superficies rugosas que con respecto a superficies lisas.

Inicialmente los implantes poseían una rugosidad mínima de entre 0,5 μm a 1 μm .
Numerosos estudios indican que un aumento de la rugosidad en torno a 1,5 μm generan una mejor respuesta con el tejido óseo.

Teniendo en cuenta la importancia de la topografía y de las propiedades físicas y químicas de los implantes, la industria busca la optimización de estas superficies y por diferentes métodos de tratamiento es posible alterar las interacciones interfaciales,

rugosidades, energía y capacidades de absorción de las moléculas pudiendo modificar la respuesta de los tejidos.

Actualmente, los procesos de fabricación se focalizan en implantes con rugosidad a escala nanométrica. La nanotopografía tiene una escala de 100 nm o menos, por lo que estas modificaciones pueden alterar las interacciones de superficie con iones, biomoléculas y células influenciando la adhesión y proliferación celular, diferenciación y adhesión de células específicas que pueden interferir en el proceso de osteointegración potenciando sus efectos.

Analizar y conocer microscópicamente la topografía y arquitectura de las diferentes superficies de implantes permite comprender mejor los mecanismos de osteointegración. Las superficies de implantes dentarios tienen **estructuras en diferentes** escalas, milímetros (mm), micrómetros (μm), y nanómetros (nm).

Superficies con rugosidad media entre 1,5 a 2 μm presentan mejores resultados; los estudios demuestran que los implantes de titanio con rugosidades adecuadas pueden mejorar el contacto óseo-implante, por otro lado, **aumentar rugosidades medias de superficie por encima de 2 μm puede acarrear una respuesta ósea perjudicial.**

A partir de la revisión bibliográfica se han encontrado 4 factores atribuidos al aumento de rugosidad de superficie: 1- **aumento** de superficie de contacto óseo-implante. 2- Aumento de la adhesión celular en la superficie. 3- Aumento de la densidad ósea en contacto con la superficie. 4- Aumento de la interacción biomecánica con el implante. [8]

1.2.4 INTERACCIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS SUPERFICIALES Y EL AMBIENTE BIOLÓGICO

La carga superficial influye en las propiedades de superficie de los biomateriales, por ejemplo en comparación con una superficie eléctricamente neutra, una superficie con carga eléctrica positiva o negativa, puede ser más o menos hidrofílica. Adquiere importancia para las células dependientes del anclaje, tales como los osteoblastos, donde la carga superficial



afecta a la unión, la morfología y la migración de las mismas. Se tiene conocimiento que con superficies de carga positiva los osteoblastos generan una extraordinaria adherencia, con un contacto muy íntimo entre la membrana celular y la superficie del biomaterial. Por otro lado, en superficies con carga negativa, los osteoblastos tienden a mostrar una morfología con puntos de fijación muy localizados.

El tipo y la conformación de las proteínas adsorbidas, influye en el comportamiento de los osteoblastos tal como la adhesión, la migración, la difusión, la proliferación y diferenciación de las células.

Actualmente, el objetivo principal es el desarrollo de técnicas eficaces y prácticas que permitan crear un campo eléctrico de larga duración sobre la superficie del implante, con el fin de promover la osteointegración del mismo, sin incurrir en los inconvenientes que presentan los métodos de tratamiento de superficie existentes.



Capítulo II



2. MÉTODOS DE MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES

En la presente sección, se revisarán los métodos de modificación de superficie de titanio y aleaciones de titanio, incluyendo métodos físicos, mecánicos y químicos que se utilizan tanto para modificaciones morfológicas (aumento de la rugosidad), como para la obtención de diferentes recubrimientos biocerámicos en la superficie del implante. El objetivo de dichas modificaciones es mejorar la bioactividad, biocompatibilidad, compatibilidad con la sangre, el desgaste y resistencia a la corrosión de titanio y aleaciones de titanio para sus respectivas aplicaciones.

Numerosos ensayos in vitro indican una correlación entre rugosidad de la superficie y la unión celular y actividad de los osteoblastos, así como **con** otros factores **influye** en la osteointegración del implante (adhesión selectiva de proteínas y síntesis de colágeno). Además, las superficies microestructuradas proporcionan un mayor contacto hueso-implante y una mejor fijación mecánica que aumentan la retención después de la implantación.

Sin embargo, la modificación de la rugosidad no altera la naturaleza bioinerte del titanio y sus aleaciones, y por esta razón, se desarrollaron otras modificaciones químicas para garantizar la osteointegración a mayor velocidad.

2.1 MÉTODOS QUÍMICOS DE MODIFICACIÓN DE SUPERFICIE

2.1.1 GRABADO ÁCIDO

Algunos ácidos pueden ser utilizados para la generación de porosidad en la superficie del titanio mediante la eliminación de una pequeña cantidad de material. El tratamiento de grabado ácido utiliza ácidos fuertes como HCl, H₂SO₄, HNO₃ y HF, los cuales en contacto con la superficie de titanio producen una microporosidad con una rugosidad media de 1,3µm.



Estas superficies, debido a que presentan una rugosidad en la escala micrométrica, demostraron tener una mejor osteointegración que los implantes mecanizados.

La técnica de grabado consiste en sumergir los implantes mecanizados en el ácido en su forma pura, o en solución, y se mantiene por un intervalo de tiempo de varios minutos, creando pequeñas crestas en la superficie como se puede observar visualiza en la Figura 2.1. El tiempo de aplicación, temperatura, junto con la concentración del ácido, determinan la profundidad de la rugosidad creada; sin embargo, en comparación con el crestas formadas por blastinizado, en esta técnica las cavidades son menos profundas y varían entre 0,5 a 3 μ m.

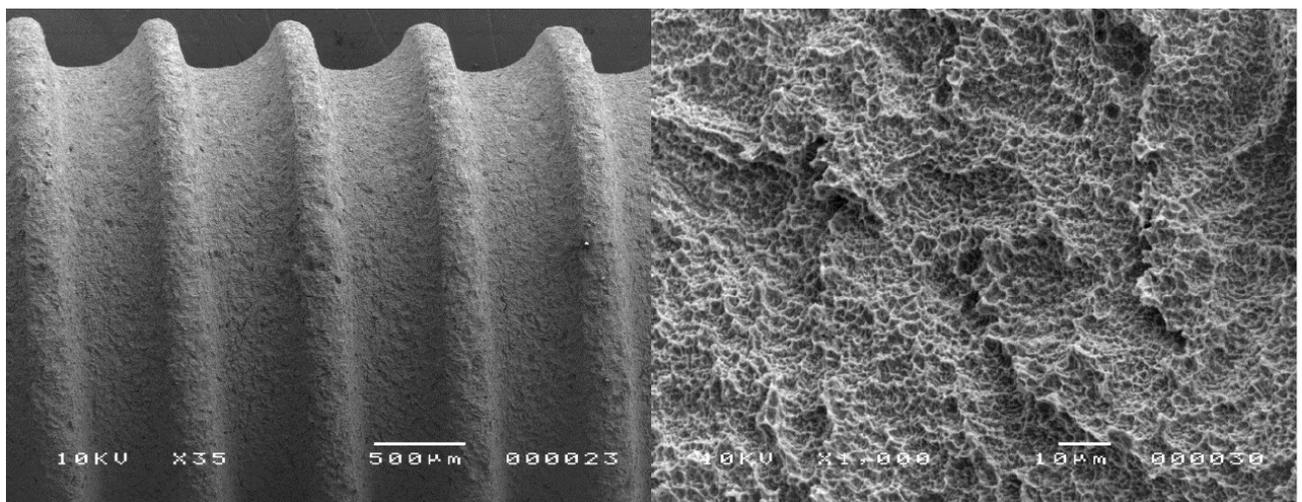


Figura 2.1: Implante con tratamiento superficial de grabado ácido

Recientemente, los métodos de grabado ácido se han mejorado con el fin de aumentar la adhesión celular y la formación de hueso en la superficie de los implantes. Un ejemplo es el grabado ácido realizado a elevadas temperaturas, el cual es capaz de generar una superficie con microporos homogéneos, lo que resulta en un área de mayor contacto óseo-implante.

Si bien el grabado ácido aumenta la capacidad de osteointegración, también presenta consecuencias desfavorables como el detrimento de las propiedades mecánicas de los implantes. Por ejemplo, puede conducir a la fragilización por hidrógeno, disminuir la



ductilidad del titanio u originar microfisuras en la superficie del implante que lleve a una disminución de la resistencia a la fatiga [9].

2.1.2 ANODIZADO

El anodizado es un tratamiento que permite aumentar el espesor de la capa espontánea de óxido de titanio de 5nm a 1 μ m.

Dicho tratamiento, también conocido como pasivación electroquímica, posibilita la formación de una capa de óxido continua, lisa y adherente sobre la superficie del metal bajo condiciones controladas. El objetivo de este tratamiento es que la película de óxido crezca y, de esta manera, se incrementa la resistencia a la corrosión y al desgaste del material. Este proceso se resume básicamente en la inmersión de piezas de metal en soluciones químicas de ácidos fuertes (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HF), o en un medio alcalino, mediante el control de la temperatura y el potencial (y/o corriente aplicada). Los valores de densidad de corriente o potencial utilizados son elevados (200A/m² y 100V, respectivamente). Dependiendo de las condiciones de anodizado (principalmente potenciales, electrolito, temperatura), la capa de óxido sólido puede ser ya sea compacta o nanotubular (nanoporoso).

Cuando se utilizan ácidos fuertes como electrolitos, la capa de óxido se disuelve y deposita a lo largo de las líneas de corriente, provocando la formación de micro y nano poros de la superficie de titanio. Por lo tanto, el proceso de anodizado cambia la microestructura y la cristalinidad de la capa de óxido de titanio.

Estudios demuestran que la superficie anodizada aumenta la formación de hueso en etapas tempranas de cicatrización. Esta diferencia puede atribuirse a la morfología, rugosidad, composición química y una capa de óxido más gruesa en la superficie [10].



2.1.3 DEPOSICIÓN CATÓDICA

Existe la posibilidad de producir recubrimientos cerámicos bioactivos por vía electroquímica sobre superficies metálicas. Cuando se sumerge una pieza de titanio en un electrolito y se la conecta al circuito eléctrico como cátodo, se producen reacciones electroquímicas en su superficie, que dependen del pH de la solución y del voltaje aplicado, que generan un recubrimiento cerámico microporoso. Las propiedades de la fase depositada dependen de la concentración y pH del electrolito, voltaje aplicado, fuerza iónica del electrolito, de su temperatura, de la agitación de la solución y de las especies iónicas en solución. Eventualmente, si se trata de un recubrimiento conformado por apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$) puede constituirse una capa delgada, uniforme y adherente de hidroxiapatita (HA) mediante un tratamiento hidrotérmico de calcinación.

2.1.4 OXIDACIÓN ANÓDICA

El proceso de oxidación anódica se utiliza para formar, por medio de la difusión de iones metálicos y de oxígeno, una película de óxido de considerable espesor sobre la superficie del ánodo. Se utiliza principalmente en el campo de los biomateriales para la protección contra la corrosión, disminución en la reducción por liberación de iones y también en modificaciones topográficas. Las propiedades químicas y estructurales pueden alterarse mediante el control de los parámetros del proceso. Se utilizan normalmente como electrolito ácido sulfúrico o fosfórico diluidos.

La oxidación anódica abarca reacciones en los electrodos donde se impulsan los iones metálicos a partir de un campo eléctrico y con la difusión de iones de oxígeno se produce la formación del óxido. Diferentes ácidos (H_2SO_4 , H_3PO_4 , ácidos acético y otros) pueden ser utilizados como electrolitos en el proceso. La química, estructura y propiedades de los óxidos anódicos pueden variar en una gama bastante amplia mediante la alteración de los parámetros del proceso, tales como: potencial del ánodo, composición de electrolito, la

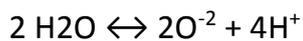


temperatura, y la corriente. Las principales reacciones que conducen a la oxidación en el ánodo son las siguientes:

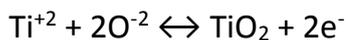
En la interfaz óxido de Ti / Ti:



Interface óxido de Ti/electrolito



En ambas interfaces



Los iones de titanio y de oxígeno formados en estas reacciones redox son conducidos a través del óxido por el campo eléctrico aplicado externamente dando como resultado la formación de la película de óxido.

La caída de tensión aplicada se produce principalmente a través de la película de óxido del ánodo. Mientras el campo eléctrico es lo suficientemente alto como para conducir a los iones a través del óxido, una corriente fluirá y el óxido seguirá creciendo. El espesor final del óxido, depende casi linealmente de la tensión aplicada, donde **a** es una constante que se encuentra dentro del intervalo 1,5 y 3 nm/V. Si el proceso de anodizado se lleva a cabo con potenciales por encima del límite de ruptura, el óxido ya no será lo suficientemente resistente como para evitar un mayor flujo de corriente. A tan altos potenciales, el proceso conducirá a un aumento de la producción de gas y, con frecuencia, de chispas. Este tipo de anodizado es a menudo  como el anodizado por plasma químico que, por lo general, conduce a películas de óxido más porosas.

Para electrolitos típicos, la ruptura dieléctrica se produce alrededor de los 100V. El proceso de anodizado puede llevarse a cabo de dos maneras: potenciales (potencial constante) o galvanostáticamente (corriente constante), dependiendo si se



trabaja a potencial constante o a corriente constante, respectivamente. Durante el proceso de oxidación anódica, la capa de óxido creciente incorpora cantidades menores de iones presentes en el electrolito, influenciando las propiedades finales del recubrimiento. Las películas de óxido anódico están compuestas generalmente por anatasa y óxido de titanio amorfo.

2.1.4.1 Anodizado por plasma químico (APQ)

EL anodizado por plasma químico (APQ) o microarc oxidation (MAO), es un proceso que permite generar recubrimientos de tipo cerámicos en la superficie de metales como: Al, Ti, Mg, Ta, W, Zn, Zr y sus aleaciones. Tales metales en su estado natural están protegidos por películas de óxido dieléctricas muy adherentes, que resisten al paso de la corriente en la dirección anódica. En el proceso APQ, el ánodo, de material metálico, es inmerso en una solución acuosa, y se aplica una diferencia de potencial o corriente constante, permitiendo la ruptura dieléctrica. Durante el APQ se incorporan a la capa cerámica los constituyentes del electrolito, que se compone de fases cristalinas y amorfas. Distintos autores sugieren que durante la ruptura de la capa de óxido, diversos complejos de iones metálicos, conocidos como “quelatos”, experimentan una hidrólisis quedando insolubles sobre la superficie del ánodo, e incorporándose al recubrimiento cerámico. Utilizando la técnica de APQ, se obtienen recubrimientos con alta microdureza, adhesión, fuerza y resistencia al desgaste. Las propiedades físicas, químicas y mecánicas del recubrimiento están determinadas por los parámetros de proceso, como la composición y temperatura del electrolito, composición de la aleación, el voltaje, la densidad de corriente, el tiempo, etc.

Descripción del proceso de deposición

Como se mencionó anteriormente, el APQ permite obtener un recubrimiento cerámico sobre algunos metales que forman óxidos en sus superficies. El proceso tiene lugar en una celda electrolítica y se puede obtener ya sea en condiciones galvanoestáticas o potencioestáticas. El proceso de APQ consta de tres fases:



- I. Fase de anodizado.
- II. Ruptura dieléctrica de la capa de óxido pasiva.
- III. Crecimiento del recubrimiento.

En la primer fase, usualmente dentro los primeros 10 a 30 segundos del proceso de anodizado, se forma una capa de óxido sobre la superficie del ánodo metálico que funciona como una barrera dieléctrica provocando una caída de tensión. Durante la formación del óxido, se incorporan aniones del electrolito y otros defectos como burbujas de gas. Generalmente, la intensidad del campo eléctrico en esta etapa es muy cercana a la intensidad límite de campo eléctrico y se produce la ruptura dieléctrica de la capa de óxido. Si durante el proceso de anodizado se mantiene constante la corriente, se puede notar un aumento casi lineal del voltaje (se verá el mismo aumento lineal en la corriente si se impone un voltaje constante). Durante el intervalo de tiempo que precede a la ruptura dieléctrica, los metales forman capas coloreadas (anodizado color) [11].

El recubrimiento obtenido por anodizado no es uniforme en su totalidad, sino que existen puntos donde la barrera dieléctrica es más débil, como consecuencia de la presencia de grietas, defectos, puntos de concentración de tensiones y variaciones de espesor. Al instante en que la corriente de electrones alcanza localmente una densidad de corriente crítica, superando la rigidez eléctrica, se produce la ruptura dieléctrica de la capa de óxido (Fase II) en dichos puntos débiles. El comienzo de la ruptura dieléctrica está caracterizado por un sonido de crujido, en conjunto con la aparición de chispas, cuya duración es de aproximadamente 10^{-4} segundos, y un número de chispas dado por una densidad de 10^5 chispas/cm². El número de chispas aumenta con el tiempo hasta que la superficie se cubre con una capa de óxido de aproximadamente 3 μm de espesor. Las chispas están acompañadas del desprendimiento de gas que deja la superficie del óxido con un color gris-marrón.



Cada punto donde ocurre la ruptura dieléctrica puede considerarse como un ánodo parcial, que consiste en un área muy pequeña que es atravesada por un flujo de densidad de corriente extremadamente elevado.

Durante el anodizado por plasma químico, se produce el ingreso de elementos constituyentes del electrolito al sitio donde ocurrió la ruptura dieléctrica, para reaccionar con metal base y con la capa de óxido anódica. La temperatura local del ánodo parcial puede variar entre 1750°C y 7700°C (en el origen de la chispa), temperaturas mucho más elevadas que la temperatura de fusión de los metales tratados generalmente con la técnica APQ. Como consecuencia de la energía liberada durante la ruptura dieléctrica, ocurre una fusión localizada y posterior oxidación, generando un nuevo óxido con un espesor de alrededor de un micrón.

Producto de la fusión y temple a la temperatura del electrolito en el punto donde ocurre la ruptura dieléctrica de la capa de óxido, se generan tensiones térmicas en la capa anodizada que debilitan la capa de óxido, permitiendo nuevas rupturas dieléctricas en zonas vecinas. Este proceso se repite espontáneamente hasta que la superficie está completamente cubierta con una nueva película de óxido (fase III), compuesta por óxido metálico, fases mixtas del sustrato y del electrolito o fases formadas exclusivamente a partir de constituyentes del electrolito. La resistencia a la corrosión del metal se mejora por la formación de la capa de óxido, en detrimento de las propiedades mecánicas.

Microestructura, porosidad y espesor

La microestructura del recubrimiento cerámico puede ser amorfa o cristalina, la formación de una u otra estructura dependerá de la velocidad del enfriamiento y las especies implicadas en la reacción de fusión. La zona interfacial entre la capa de óxido y el metal no suele presentar discontinuidad. La adhesión del revestimiento es mejorada por el gradiente de concentración de sus especies.

Una de las principales características que presentan los recubrimientos obtenidos por APQ es la porosidad, que se encuentra interconectada con una estructura en capas que se



solapan. La dimensión de los poros, suele variar entre 200 nm y 2-3 μm , dependiendo de los parámetros de proceso. Sobre una misma superficie anodizada, se puede presentar una extensa distribución con respecto al tamaño de los poros. La geometría de los poros puede ser circular, elipsoidal, alargada o irregular.

2.1.6 TRATAMIENTO ALCALINO

El tratamiento alcalino ha despertado un interés creciente debido a su simplicidad y eficiencia. La formación de un hidrogel de titanato de sodio amorfo sobre las superficies de titanio y sus aleaciones después de los tratamientos alcalinos puede inducir la formación de apatita después de la inmersión durante un cierto tiempo en un fluido corporal simulado (SBF). Diversos estudios indican que la formación de grupos Ti-OH en las superficies de titanio tratado con álcali es el principal factor que induce la formación de apatita. En consecuencia, la combinación del proceso de APQ con el tratamiento alcalino podría producir superficies altamente bioactivas. Por otra parte, tiene una aplicación prometedora en la perspectiva de la producción industrial debido a la simplicidad y bajo costo.

El tratamiento alcalino consiste en sumergir los implantes con o sin recubrimiento de APQ, en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 10M durante 24 hs en un baño termostático a 60 $^{\circ}\text{C}$, una vez finalizado el tratamiento los implantes se retiran de la solución, se lavan con agua bi-distilada y se los deja secar a temperatura ambiente. En la Figura 2.2 se puede observar la superficie antes y después del tratamiento alcalino.

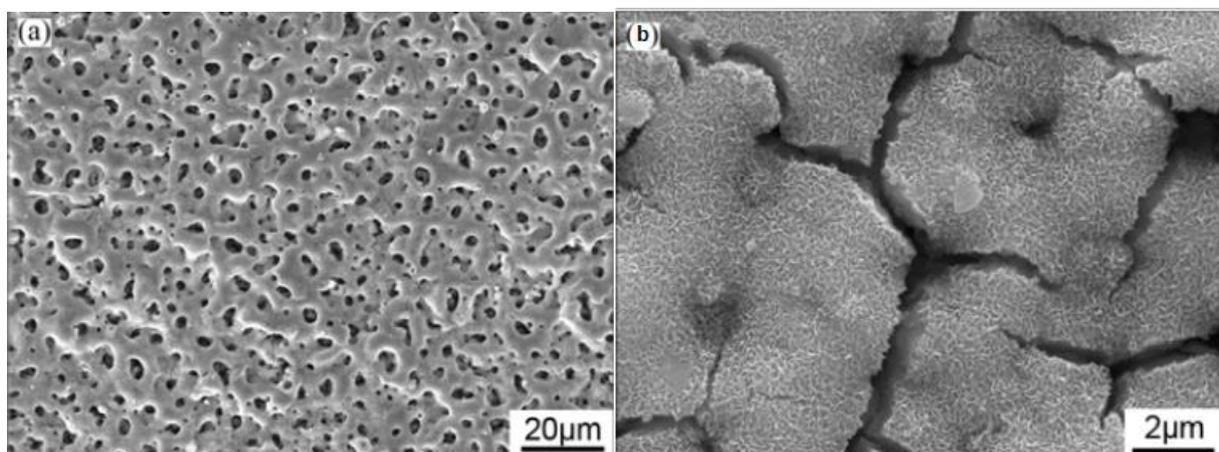


Figura 2.2 a) Superficie con APQ b) superficie con APQ y tratamiento alcalino.



Los cambios que se presentan en la superficie con APQ son el resultado de un ataque químico de las soluciones acuosas de NaOH. Después del tratamiento, la capa de hidrogel de titanato de sodio se forma en la superficie de la capa de óxido de titanio. Las grietas son el resultado de la deshidratación durante el secado de la capa de titanato de sodio. Con el aumento de la concentración del álcali, la cantidad de productos de corrosión aumenta y la capa de deposición se hace cada vez más gruesa, por lo tanto, las grietas formadas durante el proceso de secado son más grandes y más profundas.

Patrones de difracción realizados en tratamiento alcalino con superficie de APQ, revelan la presencia de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, provenientes de la reacción entre el óxido de titanio, en el revestimiento de APQ con NaOH durante proceso de tratamiento con álcali.

La bioactividad de los recubrimientos puede ser evaluada a través de la inmersión en SBF y el examen de la formación de apatita. Una explicación para la formación de apatita surge cuando los recubrimientos tratados con NaOH y posterior inmersión en SBF forman grupos Ti-OH en la superficie, generando un intercambio de iones entre el Na^+ del revestimiento y H_3O^+ de la solución de SBF. La energía potencial electrostática resultante de los grupos OH^- hacen que se adhieran los iones positivos de Ca^{+2} en la superficie, luego el Ca^{+2} absorbe PO_4^{-3} y CO_3^{-2} de la solución de SBF. Con el aumento del tiempo de inmersión, la sobresaturación de Ca^{+2} , PO_4^{-3} y CO_3^{-2} en torno a grupos Ti-OH, desencadena la nucleación de apatita. Una vez que los núcleos de apatita se formaron, los iones de Ca^{2+} , 3^-PO_4 y 2^-CO_3 se adhieren a la apatita ya formada por autosamblaje [12].



2.2 MÉTODOS FÍSICOS DE PRODUCCIÓN DE SUPERFICIES

2.2.1 TITANIUM PLASMA-SPRAYING (TPS)

El proceso consiste en la pulverización de polvos de titanio por medio de una antorcha de plasma a presión atmosférica. Debido a la alta temperatura y la velocidad de flujo del plasma, los polvos fundidos o parcialmente fundidos son acelerados hacia el sustrato a alta velocidad formando un recubrimiento con una estructura de laminillas con un espesor de 30 μm y una rugosidad promedio de 7 μm , incrementando el área superficial. Figura 2.3 [9][13].

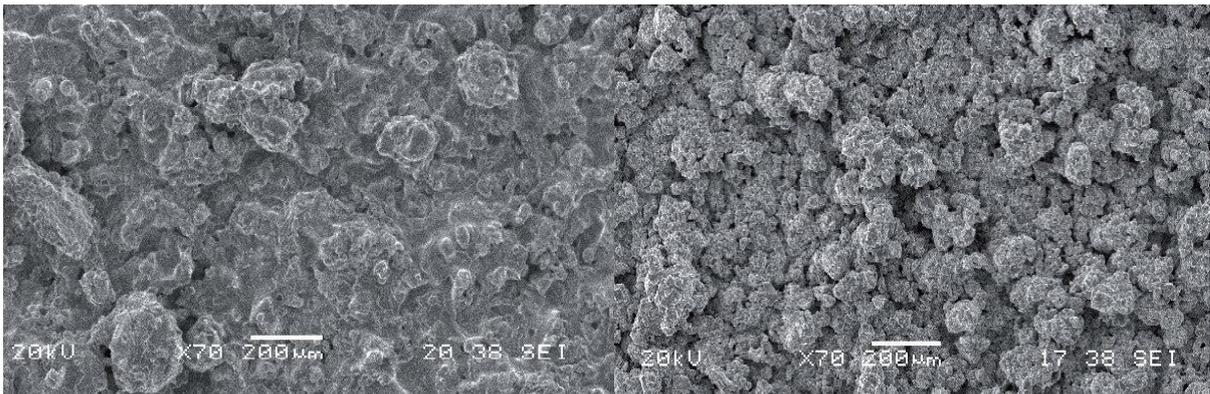


Figura 2.3: Micrografía SEM de superficies de titanio pulverizadas por plasma

La superficie porosa mejora la fijación a través del crecimiento del hueso en el revestimiento que forma un enclavamiento mecánico.

Como consecuencia de la disolución, desgaste y fricción al que son sometidas las superficies, se pueden producir desprendimientos de partículas durante o después de la colocación del implante poniendo en peligro la aplicación segura de estos recubrimientos. La liberación de los iones metálicos, aunque no se ha comprobado universalmente, se le atribuyen efectos carcinogénicos locales y sistémicos.



2.2.2 BLASTINIZADO

Otro método para aumentar la rugosidad de la superficie de los implantes de titanio, consiste en la proyección de partículas cerámicas, proceso denominado blastinizado.

Las partículas son proyectadas a través de una boquilla a alta velocidad utilizando como medio aire comprimido. Éstas pueden ser de óxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de titanio (TiO_2) y/o fosfato de calcio (CaP), y poseer un tamaño variable, creando una superficie con surcos irregulares, que depende del tamaño y forma de las partículas y también de las condiciones en las que se efectúe la proyección (Presión, distancia de la boquilla a la superficie del implante, tiempo de proceso), este método produce rugosidades que pueden oscilar entre 1,2 y 2,2 μm . Es importante que el material abrasivo sea químicamente estable, biocompatible y no debe poner en peligro la osteointegración del implante.

El blastinizado proyecta las partículas a alta velocidad por lo tanto la energía del impacto causa deformación plástica en la superficie del implante, aumentando así la rugosidad superficial. Debido a esta deformación, la región impactada adquiere tensiones residuales de compresión. Por lo tanto, se espera un aumento de la dureza de la superficie, lo que resulta en un aumento de un 35% la resistencia a la fatiga y la corrosión, que ayuda a mejorar la vida de implante. Desde el punto de vista mecánico, también proporciona un mejor acabado de la superficie del implante mediante la eliminación de pequeños defectos causados por mecanizado, tales como grietas y salientes.

Una consecuencia adversa del proceso radica en que el material proyectado queda adherido en la superficie del implante, hasta incluso después de la limpieza ultrasónica, tratamientos posteriores de modificación superficial y de esterilización. En algunos casos, estas partículas se liberan cuando entran en contacto con los tejidos biológicos que rodean el implante, interfiriendo con el proceso de osteointegración, y también pueden reducir la resistencia a la corrosión del material debido a esta heterogeneidad química en su superficie. Las partículas de fosfato cálcico, tales como (fosfato beta-tricálcico) hidroxiapatita y β -TCP



al ser compatible con los tejidos y osteoinductivas, también son bastante utilizadas en esta técnica de tratamiento de superficies [8].

2.2.3 RECUBRIMIENTO POR PULVERIZACIÓN TÉRMICA

Los recubrimientos obtenidos por pulverización térmica se basan en el calentamiento hasta fusión total o parcial de polvos inorgánicos para ser proyectados sobre un sustrato metálico, donde se condensan. El recubrimiento se conforma por sucesivas deposiciones de partículas recristalizadas. Como métodos más comunes se tienen: pulverización por plasma y pulverización por llama, donde su principal diferencia radica en la temperatura máxima alcanzada.

Pulverización por plasma de hidroxiapatita

Desde un punto de vista comercial, el método más utilizado para el revestimiento de implantes de titanio con fosfato de calcio (CaP) ha sido el plasma spray con hidroxiapatita. El proceso de pulverización por plasma utiliza un arco de corriente continua para generar una corriente de gas de plasma ionizado de alta temperatura. El material de recubrimiento en forma de polvo se inyecta en la corriente de gas de plasma inerte (mezclas Ar-N₂, Ar-H₂, N₂-H₂), (Figura 2.4).

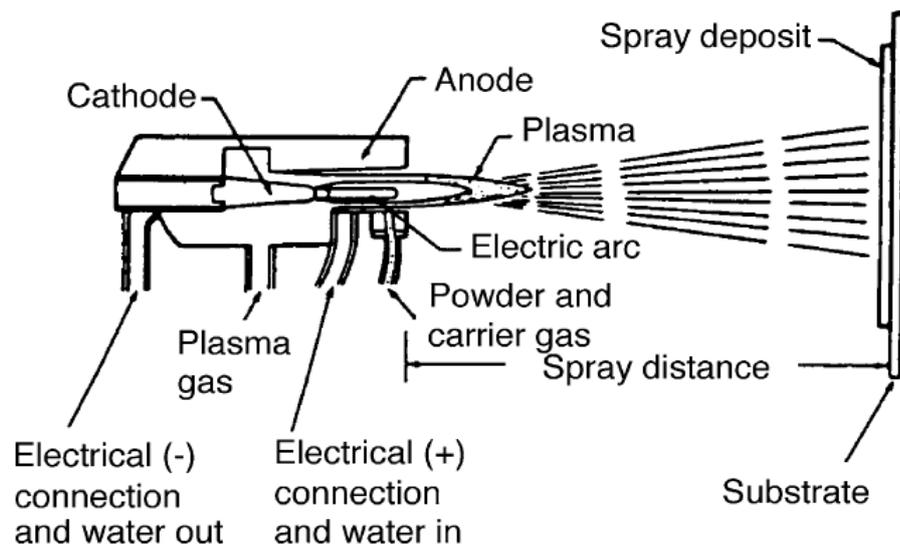


Figura 2.4: Torcha de plasma spray



Para evitar la reacción con el oxígeno, el proceso de pulverización se lleva a cabo bajo condiciones de vacío. El espesor del recubrimiento logrado (de entre 30 a 250 μm) resulta en un compromiso entre la resistencia a la adhesión (recubrimientos delgados) y entre la resistencia a la resorción/disolución (recubrimientos de mayor espesor).

La resorción y la degradabilidad de los recubrimientos de HA en un ambiente biológico, puede conducir a la desintegración del revestimiento resultando en la pérdida de la resistencia de la unión y la fijación del implante. También existe la amenaza de delaminación de revestimiento y la formación de partículas de desecho. Durante la pulverización por plasma, las partículas de HA fundidas depositadas sobre el sustrato de metal se enfrían a una alta velocidad lo que conduce a la formación de compuestos de fosfato de calcio amorfo y la reducción de la cristalinidad de la capa. Algunos compuestos metaestables, tales como la hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA), hidroxiapatita oxi (ODHA), óxido de calcio (CaO), un fosfato tricálcico (α -TCP), fosfato de β -tricálcico, y fosfato de tetra-calcio (TTCP) se han detectado en el recubrimiento. Ha sido reportado que los compuestos amorfos y metaestables son más solubles que la HA cristalina acelerando así la fijación del implante con el hueso y la promoción de la remodelación ósea y apego. Sin embargo, el recubrimiento con compuestos amorfos y metaestables causan disolución excesiva, que afecta a la fiabilidad a largo plazo de los implantes. Desde la perspectiva de rendimiento a largo plazo del implante, una alta cristalinidad en el recubrimiento por pulverización por plasma de HA es deseable.

La estructura, la composición y el rendimiento de los recubrimientos de pulverización por plasma de HA dependen en gran medida de los parámetros del proceso, incluyendo la atmósfera, tamaño de partícula, el gas de plasma y el flujo, la potencia de entrada, la distancia, el ángulo de sustrato, velocidad de enfriamiento, etc.

Pulverización por llama

Se define como la conformación de un recubrimiento por calentamiento, fusión y proyección de partículas sobre un sustrato metálico, por medio de la combustión de



hidrógeno, acetileno o propano. El polvo se inyecta axialmente en la llama en forma de suspensión por medio del gas portador, se quema en la cámara de combustión y fluye a través de la boquilla de la torcha. Los recubrimientos obtenidos son normalmente porosos y poseen una cantidad significativa de óxidos debido a la presencia de oxígeno.

2.2.4 DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR (PVD)

La tecnología PVD engloba un amplio conjunto de técnicas de modificación superficial que tienen en común el empleo de medios físicos para obtener el material que formará el recubrimiento en fase vapor. Los recubrimientos se depositan en cámaras de alto vacío para evitar la reacción de los elementos precursores del recubrimiento con la atmósfera, requieren temperaturas de proceso medias (400-500 °C) o bajas (<100 °C), obteniéndose capas finas (10µm) o muy finas (<1µm) de composición muy controlada.

Existen diferentes técnicas industriales para la deposición de recubrimientos PVD, diferenciándose entre ellas por el método utilizado para conseguir el material de deposición en fase vapor. Atendiendo a este criterio, se pueden clasificar en tres grupos: evaporación térmica (haz de electrones, arco eléctrico, etc.), técnicas de pulverización (sputtering) y técnicas combinadas de evaporación pulverización.

Por sus características, las más empleadas son:

- a) Técnicas de evaporación por haz de electrones.
- b) Técnicas de evaporación por arco eléctrico.
- c) Técnicas de magnetron sputtering.

La tecnología PVD permite generar recubrimientos sobre todos los tipos de materiales, ya sean, metálicos, cerámicos u orgánicos. Sin embargo, para que el recubrimiento depositado posea buenas propiedades se ha de prestar especial atención a la elección adecuada del sustrato, así como, a su preparación superficial para garantizar la adherencia del mismo



Evaporación mediante haz de electrones.

El calentamiento del sólido se produce mediante el bombardeo con electrones de alta energía generados en un cañón de electrones, Figura 2.5. Los electrones son acelerados y dirigidos hacia el crisol que contiene el material a evaporar mediante la aplicación de tensión. La focalización del haz de electrones en el crisol se consigue mediante la aplicación de un campo magnético, lo que permite, tanto focalizar el haz de electrones en un punto, como realizar un barrido de la superficie para evaporar todo el material que contiene el crisol.

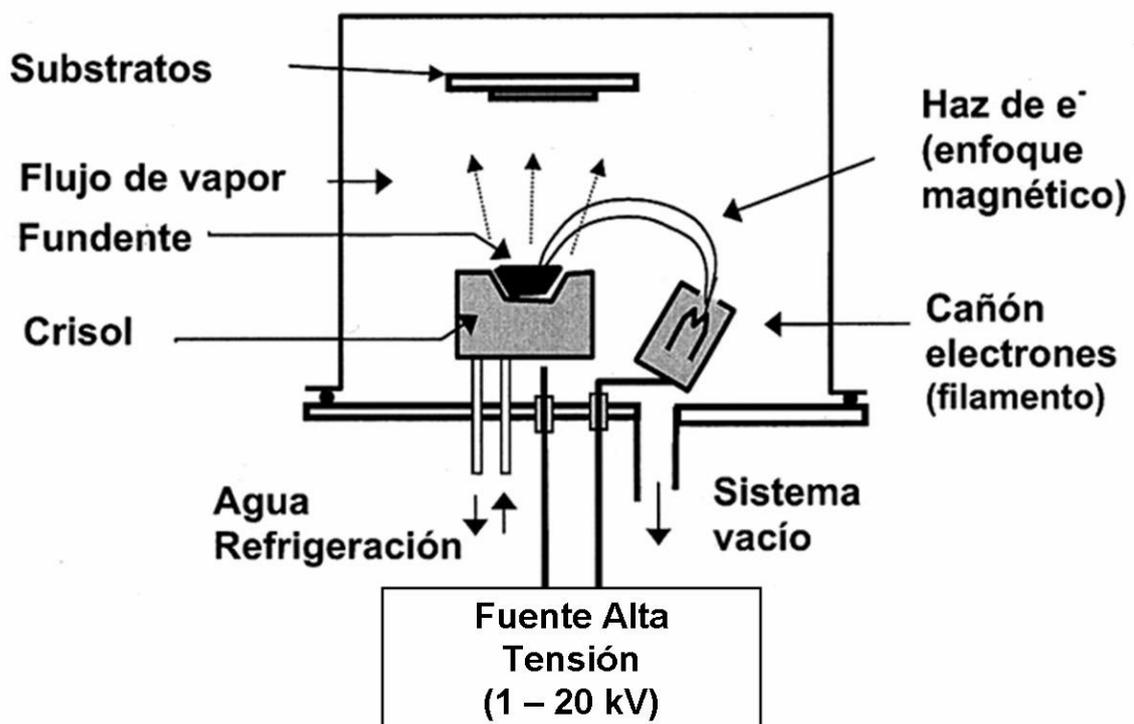


Figura 2.5: Esquema de un sistema de recubrimiento PVD de evaporación por haz de electrones.

Este método permite concentrar una gran potencia en un punto pequeño, por lo que es especialmente útil si la presión de vapor del metal a evaporar es muy alta. Sin embargo, si el punto de fusión del material es lo suficientemente bajo en vacío, como el del aluminio,

se pueden utilizar métodos convencionales de calentamiento, como resistencias, para evaporar el metal.

El principal inconveniente de la evaporación por haz de electrones es meramente económico, ya que requiere de equipos electrónicos de alimentación y control del haz de electrones muy sofisticados. Sin embargo, es uno de los métodos más adecuados para evaporar materiales que presentan un alto punto de fusión o presión de vapor.

Evaporación por arco eléctrico.

La Figura 2.6 muestra un esquema de un reactor PVD de arco eléctrico. La evaporación y obtención de los iones de metal se basa en el efecto que produce un arco voltaico de alto amperaje generado sobre la superficie del material a evaporar (cátodo). Los iones se focalizan por un campo magnético, se aceleran y proyectan sobre la pieza a recubrir aplicando una diferencia de potencial entre las muestras y la cámara del reactor. La energía cinética de los iones se transforma en calorífica al chocar contra la pieza y mantiene la temperatura durante la fase de recubrimiento.

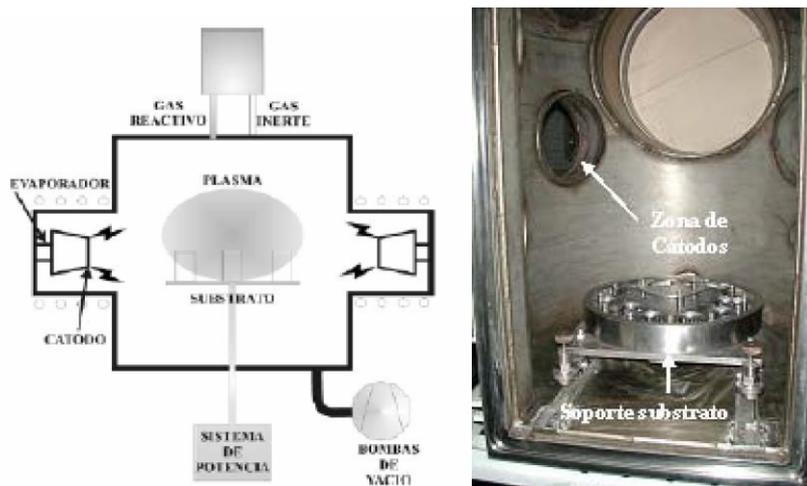


Figura 2.6 a) Esquema de un reactor de PVD por arco eléctrico, b) detalle del interior de la cámara de un equipo PVD por arco eléctrico.



La principal ventaja de este método de evaporación es la generación de una gran densidad de iones, lo que permite obtener espesores de capa considerables en tiempos relativamente cortos, haciendo de este método de evaporación el más atractivo desde un punto de vista industrial.

Magnetron sputtering

La Figura 2.7 muestra un esquema de un reactor PVD basado en un proceso de magnetron sputtering. A diferencia de los dos procesos descritos anteriormente, en el presente caso la fase vapor de los átomos que forman el recubrimiento se obtiene mediante el bombardeo del blanco con iones de un gas inerte (argón) a baja energía (500-1000 eV). Los iones del gas inerte se generan mediante una descarga eléctrica en forma de plasma. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del blanco hace que los átomos formadores del recubrimiento sean arrancados para pasar a fase vapor y ser depositados sobre el sustrato.

Este proceso presenta el inconveniente de ser más lento que el de evaporación por haz de electrones y arco eléctrico, dificultando su uso en aplicaciones industriales en los que se exija una producción en serie elevada.

Uno principal interés de este método radica en la baja temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de deposición, entre 100°C-250°C, lo que permite recubrir sustratos sin modificar su microestructura, y por tanto es el método idóneo para multitud de sustratos como aleaciones de aluminio, polímeros, etc [14].

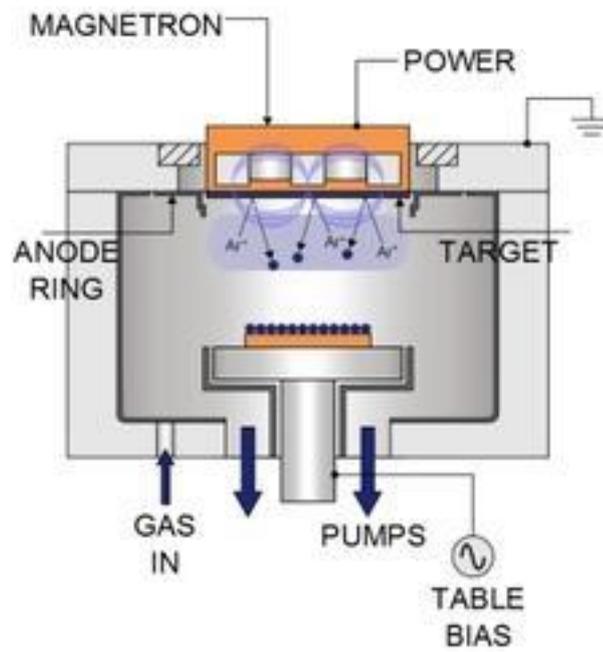


Figura 2.7: Esquema del reactor PVD basado en magnetron sputtering



Capítulo III



3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO

Las características físicas, químicas, mecánicas y topográficas de las superficies de un biomaterial cumplen un rol fundamental en su comportamiento en servicio, determinando si existirá una adecuada o inadecuada respuesta de los diferentes tipos de células presentes en el medio biológico. Diversos estudios in-vitro han demostrado que las superficies lisas favorecen el crecimiento de tejido blando, mientras que las superficies rugosas lo hacen para la fijación de osteoblastos y crecimiento óseo.

Una cuestión importante en la biocompatibilidad es cómo el dispositivo o material y sus superficies modificadas químicamente y topográficamente influyen en la respuesta de las proteínas, células, tejido y organismo. Las interacciones entre el material y el tejido ocurren en la superficie, por lo tanto, poder conocer la estructura superficial de biomateriales adquiere elevada importancia. Una caracterización completa de la superficie requiere el uso de muchas técnicas para recopilar toda la información necesaria.

Las modificaciones superficiales no inducen únicamente cambios topográficos, sino que además, conllevan a alteraciones en la composición química y en las propiedades físico-químicas de las superficies. El recubrimiento cerámico bioactivo obtenido producto del APQ, compuesto por elementos del ánodo metálico y del electrolito y en conjunto con la contaminación superficial producto de la acción abrasiva de las partículas cerámicas, se consideran causas responsables de la alteración en la composición química y físico-químicas de las superficies, como alteración de la carga superficial, y de la energía de superficie de los implantes. Por lo que estas nuevas superficies con características topográficas y químicas distintas a las originales, requieren una extensa caracterización para comprender su interacción con el entorno biológico.



3.1 CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA Y QUÍMICA MEDIANTE SEM-EDS

El microscopio electrónico de barrido o scanning electron microscopy SEM junto con la combinación del espectrómetro dispersivo en energías EDS (Energy Dispersive Spectrometer), es el equipo más utilizado para la caracterización química y topográfica de los materiales. A continuación se describe el principio básico de funcionamiento de estas dos técnicas.

3.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un filamento de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 1.10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es focalizado por una serie de lentes electromagnéticas desde unos 25.000-50.000 nm hasta unos 10 nm.

Existen señales que se producen por la interacción entre el haz electrones y la muestra que son, en definitiva, las que darán lugar a la formación de la imagen. Estas señales pueden ser clasificadas en tres grupos: a) Señales como los rayos X y catodoluminiscencia. b) Señales compuestas por e^- , que incluyen e^- retrodispersados ("backscattered"), e^- secundarios, transmitidos y absorbidos. e) Solamente en el caso de especímenes semiconductores, señales de fuerza electromotriz (f.e.m.). De estos tres tipos de señales solamente interesan aquellas compuestas por e^- y, en particular, las debidas a los e^- secundarios y a los retrodispersados ya que son éstos los que serán recogidos por el detector y, finalmente, expresadas en términos de diferentes niveles de grises sobre la pantalla.

3.1.2 ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA EN ENERGÍAS (EDS)

Cuando un haz de electrones finamente colimado incide sobre la superficie de una muestra sólida, en el interior de ésta se producen diversos tipos de interacciones; en particular se generan rayos x característicos de los elementos presentes en la muestra,



superpuestos sobre un espectro continuo de radiación de frenado (Bremsstrahlung). La longitud de onda y la intensidad de las líneas características permite identificar los elementos presentes en la muestra (análisis cualitativo) y determinar sus concentraciones (análisis cuantitativo). El uso de un haz muy colimado proporciona para esta técnica la particular la ventaja de permitir análisis químicos en volúmenes muy pequeños (del orden de unos pocos μm). Los electrones incidentes tienen energías que típicamente oscilan entre los 10 y los 30 keV y penetran dentro de la muestra hasta una distancia de alrededor de 1 μm , difundiéndose lateralmente una distancia similar. Esta dispersión constituye un límite para la resolución espacial de la técnica.

En microanálisis cuantitativo con sonda de electrones usualmente se comparan las intensidades características medidas para cada elemento presente en la muestra incógnita con las correspondientes a un estándar de composición conocida, las cuales son obtenidas generalmente bajo las mismas condiciones experimentales. Además, como cada línea característica está montada sobre el espectro continuo de rayos x, para realizar estos análisis es necesario sustraer a la intensidad total medida la parte correspondiente al continuo. Otros métodos permiten realizar un análisis cuantitativo sin estándares, algunos de los cuales requieren de la predicción teórica del espectro. Tanto para sustraer el fondo como para realizar análisis sin estándares y para separar picos parcialmente superpuestos es imprescindible un cabal conocimiento teórico (y por consiguiente una buena descripción) del espectro [15].

3.2 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA, ENSAYO DE ADHESIÓN

La prueba de indentación Rockwell C, según la norma VDI 3198 [16], consiste en un ensayo de calidad destructivo para compuestos recubiertos. El principio de este método se visualiza en la Figura 3.1. un indentador de diamante cónico penetra en la superficie, induciendo una deformación plástica masiva en el material de sustrato y posterior fractura del recubrimiento. Como condición, el espesor de la muestra a ensayar debe ser al menos 10 veces mayor que la profundidad de penetración.

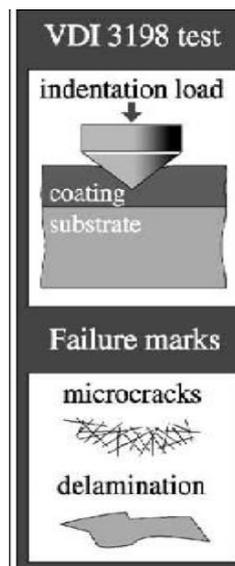


Figura 3.1: Indentador para ensayo de adhesión

Las características y el volumen de la zona de fractura exhiben la adhesión y la fragilidad de la película. La evaluación de las muestras puede llevarse a cabo de manera adecuada mediante microscopía óptica convencional. Sin embargo, el método específico de control de calidad más específico requiere la utilización de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia. La combinación de la geometría de contacto con la carga transferida conduce a tensiones de corte en los extremos de la interfaz. Los recubrimientos bien adheridos al sustrato resisten dichas tensiones de corte y evitan la delaminación circunferencial producto de la indentación. En cambio, una delaminación marcada en las inmediaciones de la impresión indica una pobre adhesión del recubrimiento al sustrato. La presencia de grietas radiales acompañada por una pobre delaminación, revela la existencia de un recubrimiento fuertemente adherido al sustrato, aunque quebradizo.

3.3 ENSAYO EN SIMULACIÓN DE FLUIDOS CORPORALES (SBF)

La simulación de fluidos corporales (SBF) puede ser utilizado como un método de ensayo “in vitro” para estudiar la formación de la capa de apatita en la superficie de los implantes; con el fin de predecir su bioactividad en el hueso vivo. El consumo de los iones de calcio y fósforo presentes en una solución de SBF, supone el crecimiento espontáneo de hueso como núcleo de apatita en la superficie de los biomateriales. La concentración de los



iones son muy parecidos a los del plasma humano, y por lo tanto la apatita formada es similar al mineral óseo en su composición y estructura. Por consiguiente, la formación de apatita en la superficie de los biomateriales luego de la inmersión en SBF se considera como un éxito.

El ensayo de SBF responde a la norma ISO 23317:2012 (E) [17], y consiste en la inmersión del material en una solución durante 7 días o más, a 37° C con intercambio diario de la solución. La composición química del SBF se detalla en la Tabla 3.1.

La apatita formada en el SBF es, similar a la apatita ósea en las siguientes maneras.

- Ca- tipo apatita deficiente
- Baja relación atómica Ca / P de apatita estequiométrica
- Con algunas impurezas tales como Mg^{+2} , Na^+ , Cl^- , HCO_3^-
- Baja cristalinidad

Tabla 3.1: Concentración de iones en SBF y el plasma sanguíneo

Ion	Concentración (10^{-3} mol/l)	
	SBF (pH 7,4)	Plasma sanguíneo (pH 7,2 a 7,4)
Na^+	142,0	142,0
K^+	5,0	5,0
Mg^{+2}	1,5	1,5
Ca^{+2}	2,5	2,5
Cl^-	147,8	103,0
HCO_3^-	4,2	27,0
HPO_4^{-2}	1,0	1,0
SO_4^{-2}	0,5	0,5



Capítulo IV



4. EXPERIMENTAL

4.1 MATERIALES

Se utilizó como material de estudio la aleación de Titanio-6Aluminio-4Vanadio ELI (Extra Low Interstitial) para aplicación quirúrgica (UNSR56401) ASTM F 136-02 a [18]. La composición química de la aleación se detalla en la tabla 4.1.

Se utilizaron probetas cilíndricas con una superficie total de 250 mm², con un diámetro de 8mm y 3mm de espesor. Las condiciones de partida fueron: mecanizado y/o blastinizado. En la Figura 4.1 se observan ambas superficies en detalle.

Tabla 4.1: Composición química Ti-6Al-4V, Norma ASTM F136-02a

Elemento	Composición %
Nitrógeno, máx	0,05
Carbono, máx	0,08
Hidrógeno, máx	0,012
Hierro, máx	0,25
Oxígeno, máx	0,13
Aluminio	5,5 – 6,5
Vanadio	3,5 – 4,5
Titanio	Balance

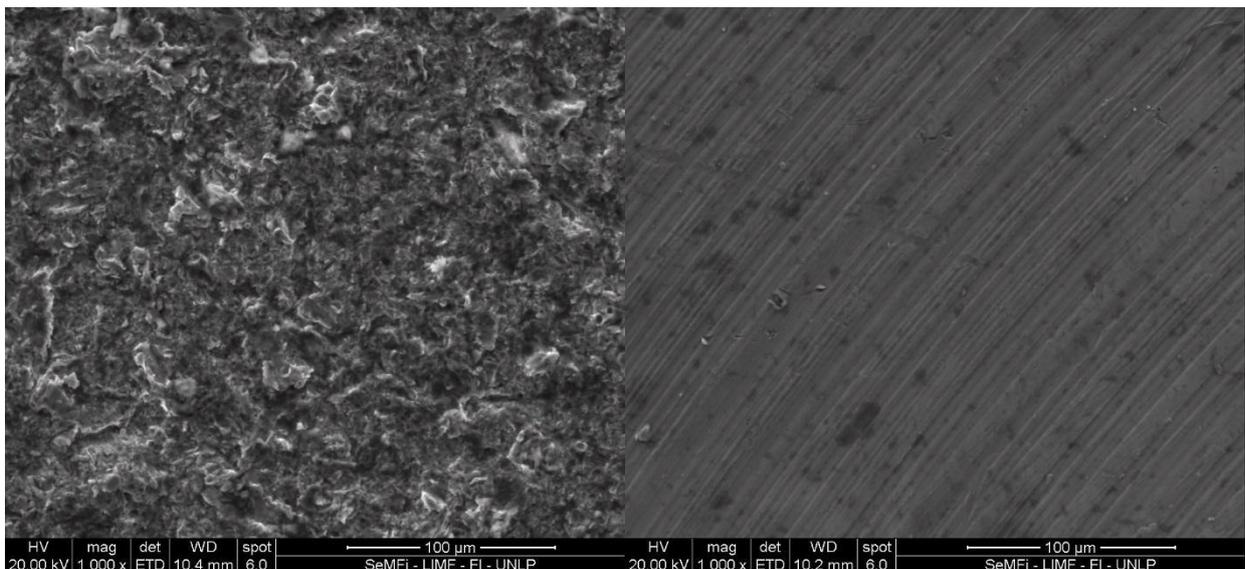


Figura 4.1: Imagen izquierda superficie blastinizada, imagen derecha superficie mecanizada.



En el proceso de anodizado por plasma químico se utilizaron tres soluciones electrolíticas, denominadas, BioCap, Fosfórico/sulfúrico, Fosfato bi-ácido de potasio.

- La solución de BioCap, está compuesta por fosfato de calcio anhidro (CaHPO_4), acetato de calcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), un agente quelante (ácido etilendiaminotetraacético, EDTA) y un compuesto tensioactivo aniónico (lauril sulfato de sodio). Para realizar el ajuste del pH de la solución electrolítica se utilizó hidróxido de sodio 2N hasta pH 7.
- Electrolito Fosfórico/Sulfúrico, se compone 0,25M de H_2SO_4 y 0,25M de H_3PO_4 , con un pH de 1,5 – 1,6.
- Electrolito Fosfato bi-acido de potasio: 0,15M Acetato de calcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$); 0,15M de etilendiaminotetraacético, EDTA; 0,05M de Fosfato dihidrógeno de potasio (KH_2PO_4), pH 4,7

4.2 INSTRUMENTAL

Todos los insumos necesarios para realizar los ensayos así como las instalaciones fueron provistas por la empresa de fabricación de implantes, Kinetical SRL. La producción de las muestras se realizó mediante la utilización de un torno CNC modelo TORNOS Gamma 20/5, Figura 4.2.



Figura 4.2: Torno CNC TORNOS Gamma 20/5. (Kinetical SRL, Berazategui, Argentina).

En las siguientes Figuras 4.3 y 4.4 se visualizan la cuba electrolítica en la que se llevó a cabo el anodizado por plasma químico y la fuente de corriente continua utilizada respectivamente.

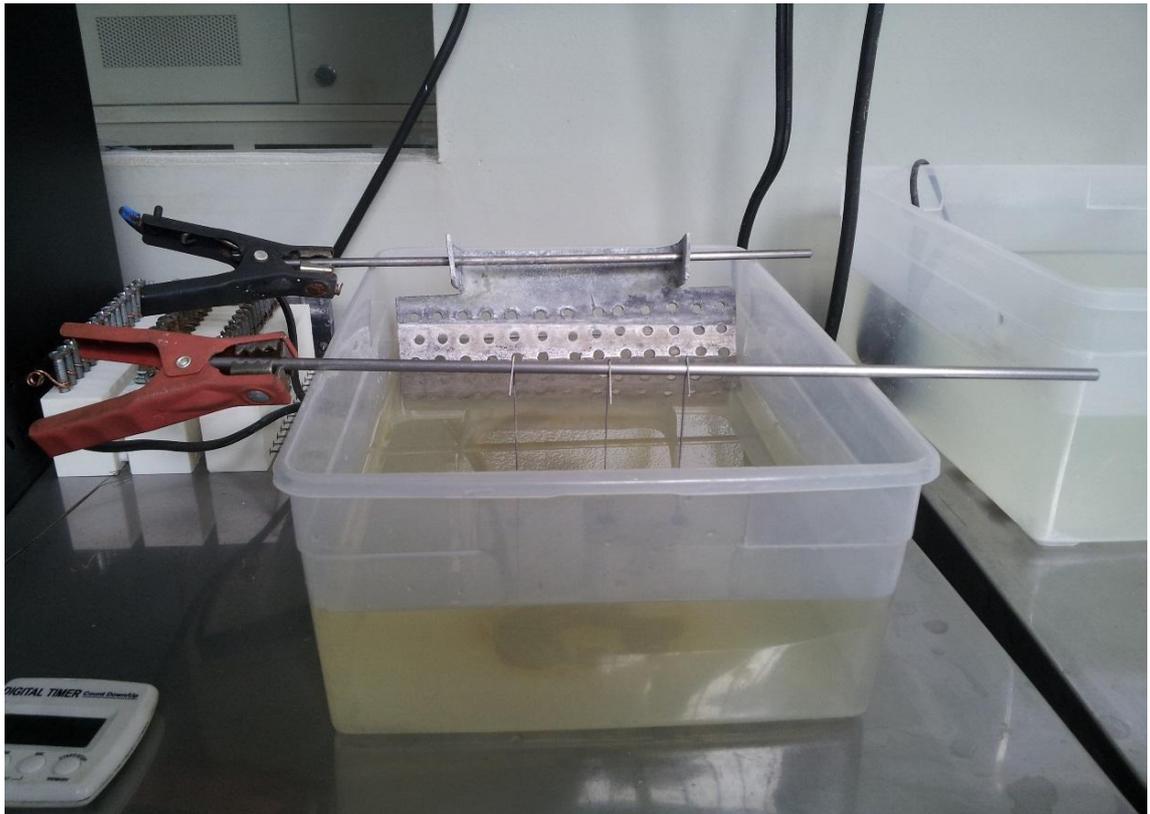


Figura 4.3: Cuba electrolítica utilizada en el proceso de anodizado por plasma químico. (Kinetical SRL, Berazategui, Argentina)



Figura 4.4: Fuente de corriente continua Sorensen DLM 3 & 4 kW Series (Kinetical SRL, Berazategui, Argentina)



El blastinizado de las muestras se llevó a cabo en una granalladora modelo Vaninan SandStorm Expert mostrada en la Figura 4.5.



Figura 4.5: Granalladora Sand Storm, Vaiman. (Kinetical SRL, Berazategui, Argentina)

Para la limpieza de las muestras se utilizó una lavadora ultrasónica modelo TB04
TESTLAB, mostrada en la Figura 4.6.



Figura 4.6: Lavadora ultrasónica TB04 TESTLAB. (Kinetical SRL, Berazategui, Argentina)

Tanto el tratamiento alcalino como el ensayo de SBF se mantuvieron a la temperatura necesaria mediante un baño termostático marca Vicking modelo Masson figura 4.7).



Figura 4.7: Baño termostático Vicking modelo Masson, perteneciente al Laboratorio en Investigaciones en Metalurgia Física (LIMF), La Plata, Argentina.

Todas las micrografías y análisis químicos semicuantitativos, se obtuvieron mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB) ambiental FEI Quanta 200, instalado en el Laboratorio de Investigaciones en Metalurgia Física (LIMF), Figura 4.8.

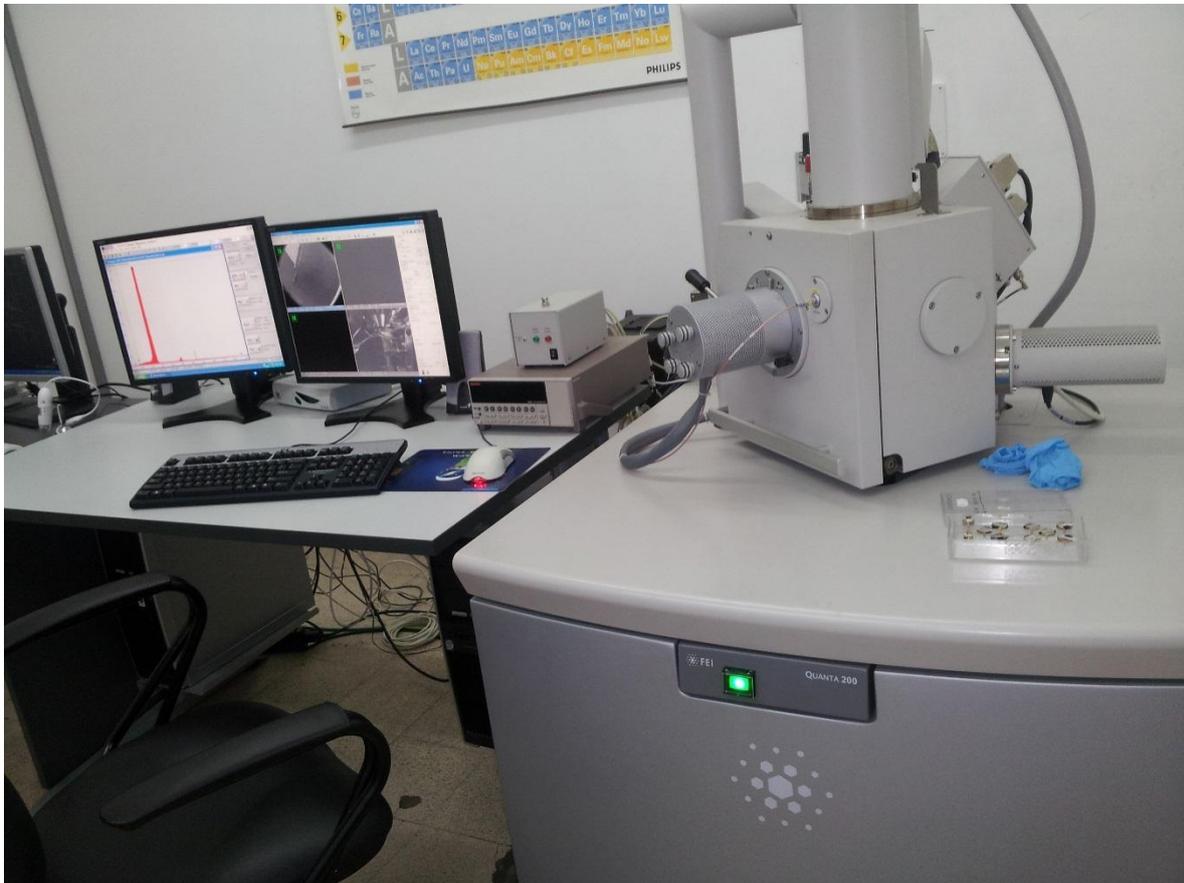


Figura 4.8: Microscopio electrónico de barrido ambiental FEI Quanta 200, perteneciente al Laboratorio en Investigaciones en Metalurgia Física (LIMF), La Plata, Argentina.

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se tomó como referencia, en una primera instancia, los parámetros de proceso que se utilizaron en el paper, Effect of electrolytic solution concentrations of surface Hydrophilicity of micro-Arc Oxidation ceramic film based on Ti6Al4V Titanium alloy, realizado por Tang Wanxia, Yan Jikang y Yang Gang [20], tales como la composición química del electrolito y la densidad de corriente.



Procedimiento general para anodizado por plasma químico

En primer lugar, se lavaron las probetas con agua destilada en la lavadora ultrasónica durante 5 minutos. Luego se procedió al dekapado de los alambres con una solución de ácido nítrico 0,2 M y ácido fluorhídrico 0,1 M durante 1 minuto y se repitió el dekapado con las probetas ya montadas como se visualiza en la figura 4.9.

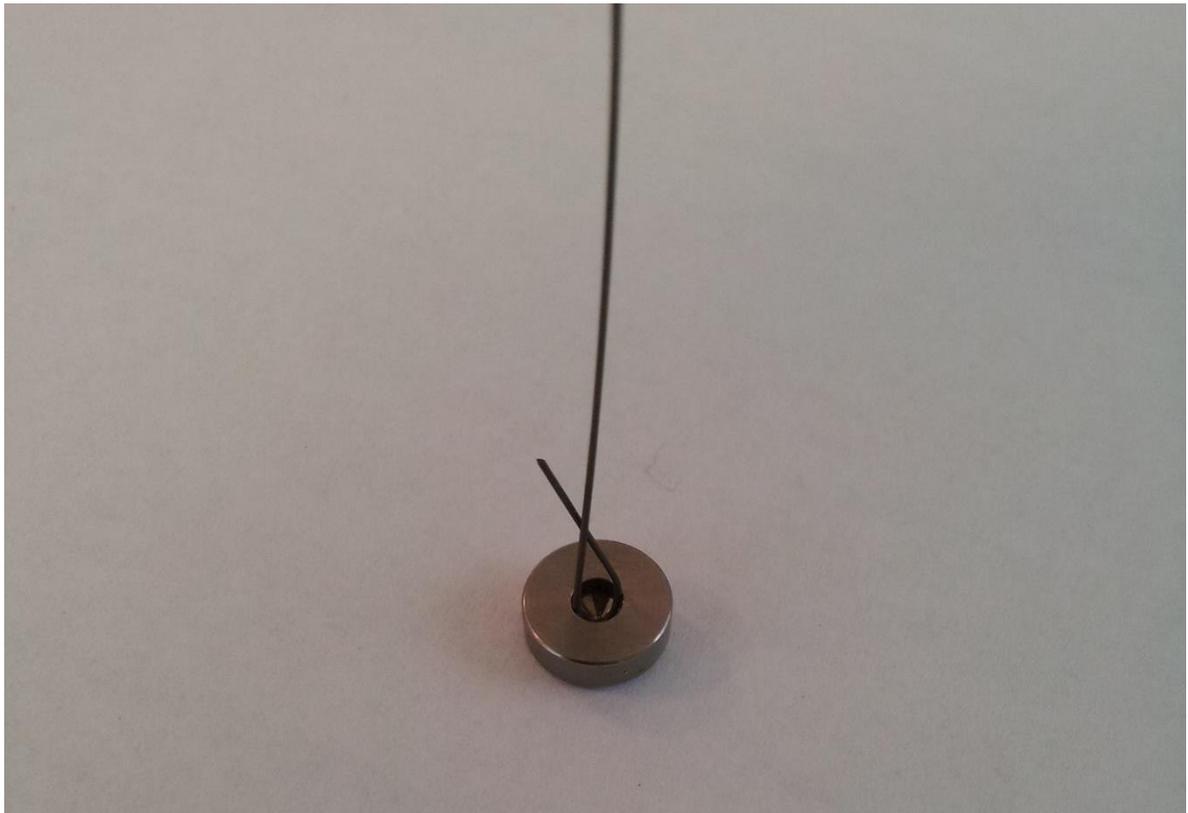


Figura 4.9: Probeta de Ti-6Al-4V montada en el alambre conductor.

Se llena la cuba con el electrolito correspondiente al ensayo a realizar, se conecta la barra de titanio al ánodo, la placa de plomo a cátodo y se colocan las probetas ya montadas. En la Figura 4.10 se observa con detalle la conexión eléctrica entre la probeta y la fuente.

Se regula la fuente con los parámetros deseados, como se mencionó anteriormente, se puede operar galvanostáticamente o pontesiostáticamente, para los ensayos del presente trabajo se efectuaron en forma galvanostática. Finalmente se enciende la fuente y se la deja operar el tiempo determinado para cada ensayo, se desconecta la fuente y se retiran las probetas. Las probetas pasan por dos enjuagues con agua destilada, se las seca al aire y se envasan individualmente en film de polietileno para su posterior caracterización.

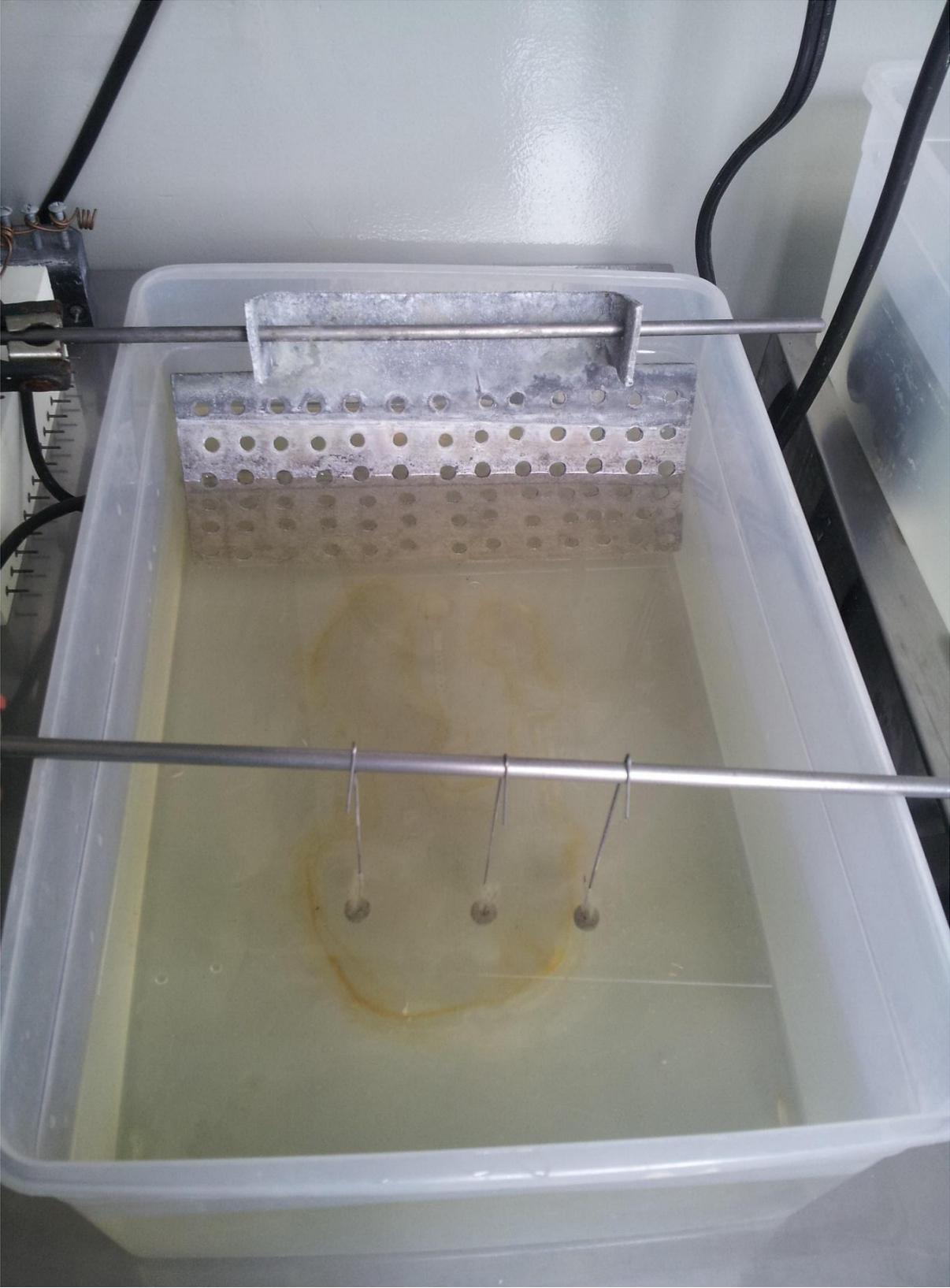


Figura 4.10: Detalle de la conexión eléctrica de las probetas con las terminales de la fuente.



4.3.1 PRIMER ENSAYO

En el primer ensayo de anodizado por plasma químico se seleccionan los parámetros descritos en la Tabla 4.2. Todas las probetas tienen como condición de partida el mecanizado.

Tabla 4.2: Parámetros de proceso para anodizado por plasma químico

Probeta	Electrolito	pH	Tiempo (min)	j (mA/cm ²)	Amperaje fuente	Superficie expuesta mm ²	Temperatura del electrolito
M102T3	Fosfato biácido de potasio	4,3	3	25	0,2	750	21
M202T6	Fosfato biácido de potasio	4,3	6	25	0,2	750	21
M304T3	Fosfato biácido de potasio	4,3	3	50	0,4	750	21
M404T6	Fosfato biácido de potasio	4,3	6	50	0,4	750	21
M506T3	Fosfato biácido de potasio	4,3	3	75	0,6	750	21
M606T6	Fosfato biácido de potasio	4,3	6	75	0,6	750	21

Durante el ensayo surgieron algunos inconvenientes: por el aumento localizado de la temperatura en la interface entre el electrolito y el aire, los alambres que sostienen las muestras se partieron y el ensayo finalizó súbitamente. Tres de las condiciones planteadas sufrieron los inconveniente mencionados, por lo que, las condiciones finales fueron las indicadas en la Tabla 4.3.

Por último, se obtuvieron las micrografías de las distintas superficies y se efectuó el ensayo de adhesión para evaluar la calidad del recubrimiento generado.



Tabla 4.3: Condiciones de ensayo reales, primer ensayo.

Probeta	Electrolito	pH	Tiempo (min)	j (mA/cm ²)	Amperaje fuente	Superficie expuesta mm ²	Temperatura del electrolito
M102T3	Fosfato biácido de potasio	4,3	3	25	0,2	750	21
M202T6	Fosfato biácido de potasio	4,3	6	25	0,2	750	21
M304T245	Fosfato biácido de potasio	4,3	2,45	50	0,4	750	21
M404T245	Fosfato biácido de potasio	4,3	2,45	50	0,4	750	21
M506T25	Fosfato biácido de potasio	4,3	2,5	75	0,6	750	21
M603T3	Fosfato biácido de potasio	4,3	3	40	0,3	750	21

4.3.2 SEGUNDO ENSAYO

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el primer ensayo, se decide mantener la densidad de corriente de 25 mA/cm² como parámetro constante y se modifica el tiempo de proceso (1; 2; 2,5 y 3 min) y el electrolito utilizado: fosfato biácido de potasio, fosfórico sulfúrico y BioCap. La elección de estos dos últimos electrolitos se debe a que tanto la empresa Kinetical SRL (BioCap) como Nobel Biocare (fosfórico sulfúrico) actualmente lo utilizan en sus implantes de Ti Gr 4 y se considera de importancia analizar su interacción con la aleación Ti-6Al-4V.

Se repite el ensayo con el fosfato biácido de potasio con el fin de poder comparar los recubrimientos generados con los distintos electrolitos. Los parámetros del ensayo se describen en la Tabla 4.4. Las muestras parten de la condición de mecanizado.



Tabla 4.4: Parámetros de ensayo de anodizado por plasma químico, segundo ensayo.

Nº	Electrolito	pH	Tiempo (min)	$j(\text{mA}/\text{cm}^2)$	Ampere fuente	Temperatura electrolito
1	BioCap	6,7	1'	25	0,2	26
2	BioCap	6,7	2'	25	0,2	26
3	BioCap	6,7	2'30"	25	0,2	26
4	BioCap	6,7	3'	25	0,2	26
5	BioCap	6,7	1'	75	0,6	26
6	Fosfórico/sulfúrico	1,6	1'	25	0,2	25
7	Fosfórico/sulfúrico	1,6	2'	25	0,2	25
8	Fosfórico/sulfúrico	1,6	2'30"	25	0,2	25
9	Fosfórico/sulfúrico	1,6	3'	25	0,2	25
10	Fosfato biácido de potasio	4,6	1'	25	0,2	25
11	Fosfato biácido de potasio	4,6	2'	25	0,2	25
12	Fosfato biácido de potasio	4,6	2'30"	25	0,2	25
13	Fosfato biácido de potasio	4,6	3'	25	0,2	25

Nuevamente se realizan ensayos de adhesión al recubrimiento y micrografías mediante el microscopio electrónico de barrido.

4.3.3 TERCER ENSAYO

La caracterización mediante SEM del segundo ensayo reveló que en las condiciones de 1; 2; 2,5 minutos, el recubrimiento no cubría homogéneamente toda la pieza, por lo tanto, el tercer ensayo se realiza en las mismas condiciones de electrolito y densidad de corriente del segundo ensayo pero se aumenta el tiempo de proceso a 4 minutos.

Por otro lado, con el fin de analizar la influencia, en la adhesión del recubrimiento, de la superficie de partida, se realiza el proceso en dos tipos de superficies: mecanizado y blastinizado. En la Tabla 4.5 se detallan los parámetros de proceso.



Tabla 4.5: Parámetros de proceso en anodizado por plasma químico, tercer ensayo

Nº	Electrolito	CB(con blasting) SB(sin blasting)	pH	Tiempo (min)	j (mA/cm ²)	Ampere fuente	Temperatura electrolito
1	BioCap	CB	7,6	3'	25	0,31	23
2	BioCap	SB	7,6	3'	25	0,31	23
3	BioCap	CB	7,6	4'	25	0,31	23
4	BioCap	SB	7,6	4'	25	0,31	23
5	Fosfórico/sulfúrico	CB	7,6	3'	75	0,31	23
6	Fosfórico/sulfúrico	SB	1,6	3'	25	0,31	24
7	Fosfórico/sulfúrico	CB	1,6	4'	25	0,31	24
8	Fosfórico/sulfúrico	SB	1,6	4'	25	0,31	24
9	Fosfato biácido de potasio	CB	1,6	3'	25	0,31	24
10	Fosfato biácido de potasio	SB	4,7	3'	25	0,31	24
11	Fosfato biácido de potasio	CB	4,7	4'	25	0,31	24
12	Fosfato biácido de potasio	SB	4,7	4'	25	0,31	24

4.3.4 TRATAMIENTO ALCALINO Y SBF

De la caracterización de las muestras del tercer ensayo, se determina que las probetas con mejor rendimiento en adhesión y homogeneidad superficial fueron las muestras con y sin blastinizado a 4 minutos de los electrolitos de fosfórico- sulfúrico y fosfato biácido de potasio, por lo tanto, se eligieron dichas probetas para estudiar su comportamiento in vitro.

Con el objetivo de evaluar la respuesta bioactivas de las superficies a partir de la simulación en fluidos corporales (SBF), de las muestras antes mencionadas, un grupo de éstas se le realiza el tratamiento alcalino previo a la inmersión en SBF

El tratamiento alcalino consiste en sumergir las probetas en una solución 10M de Na(OH) durante 24hs a 60°C. Las muestras se enjuagan con agua bidestilada y se dejan secar al aire.

El ensayo de simulación de fluidos corporales (SBF) se realizó según la norma ISO 23317:2012 (E). Las muestras se sumergieron en la solución de SBF durante 7 días a una temperatura constante de 37°C. La solución se recambio diariamente con previo filtrado de la misma.



Capítulo V



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ANODIZADO POR PLASMA QUÍMICO

Como se mencionó con anterioridad (capítulo II), el anodizado por plasma químico es un método de modificación superficial que genera un recubrimiento cerámico bioactivo. Dentro de sus cualidades, se destacan una buena resistencia al desgaste acompañada por una adecuada adherencia al Ti base; siendo esta última una de las propiedades vitales para un buen desempeño funcional de un conjunto recubrimiento-sustrato.

La calidad y la resistencia adhesiva de los sistemas en estudio se evaluaron mediante el ensayo de indentación Rockwell C, según la norma VDI 3198 [16].

Se realizaron dos indentaciones en cada muestra bajo estudio aplicando una carga de 150 Kg. Luego de cada indentación se verificó la integridad de la punta de diamante.

Posteriormente se observaron las indentaciones mediante microscopía electrónica de barrido. La calidad de la adhesión del recubrimiento cerámico de las muestras en estudio se comparó con la clasificación suministrada por la norma nombrada anteriormente (Figura 5.1).

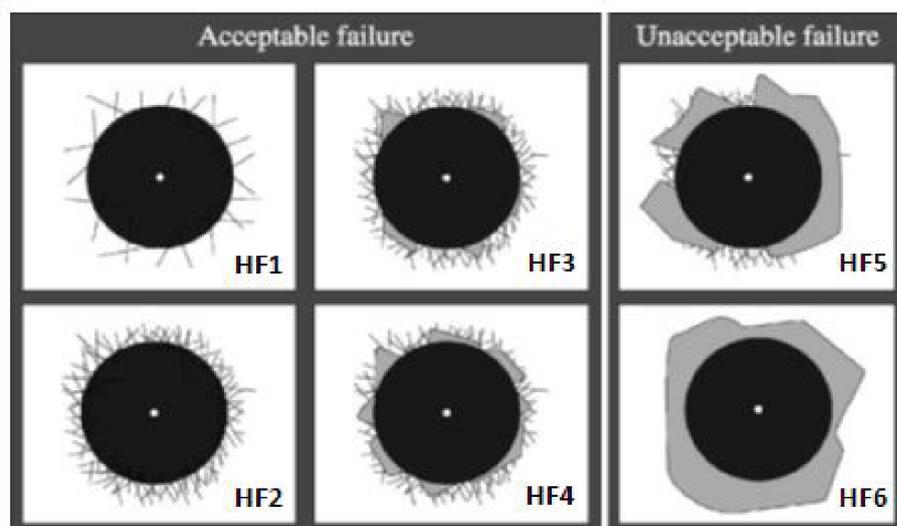
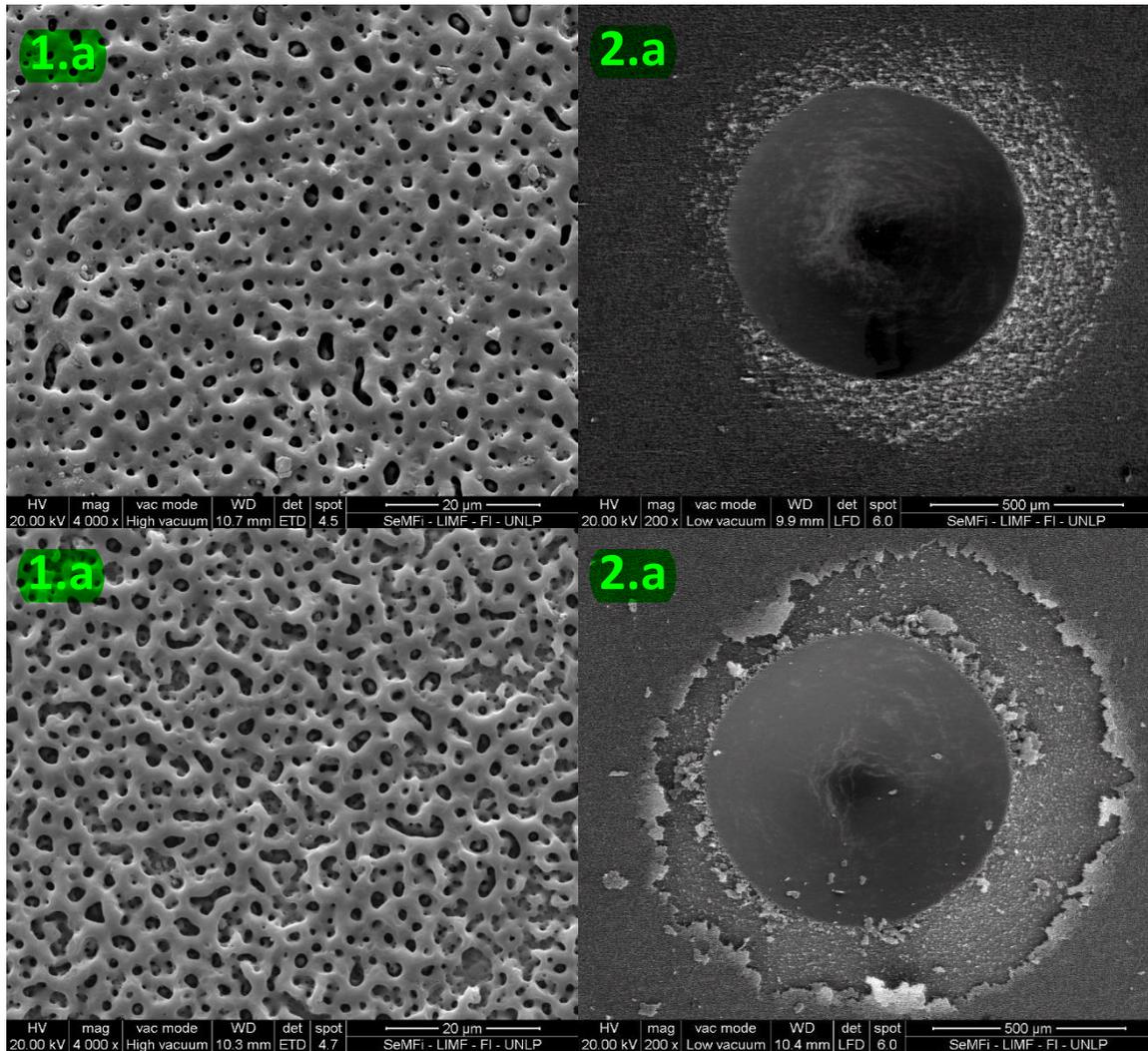


Figura 5.1: Clasificación de la norma VDI 3198



En las Figuras 5.2.1-5.2.2 se observan las imágenes obtenidas por SEM del primer ensayo de anodizado por plasma químico. Las imágenes a la izquierda corresponde a la morfología obtenida en APQ, y las imágenes a la derecha pertenecen a las indentaciones del ensayo de adhesión.



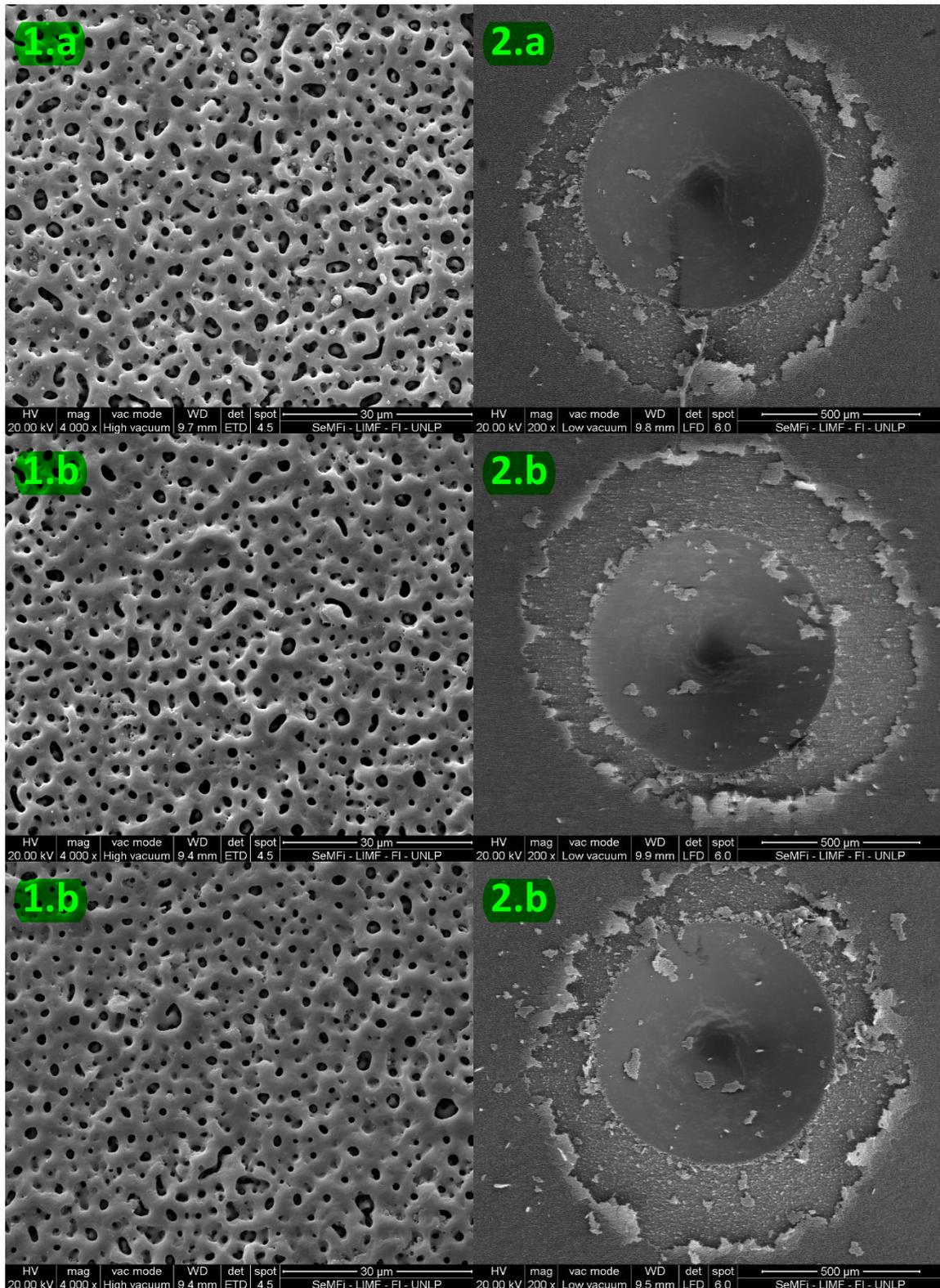


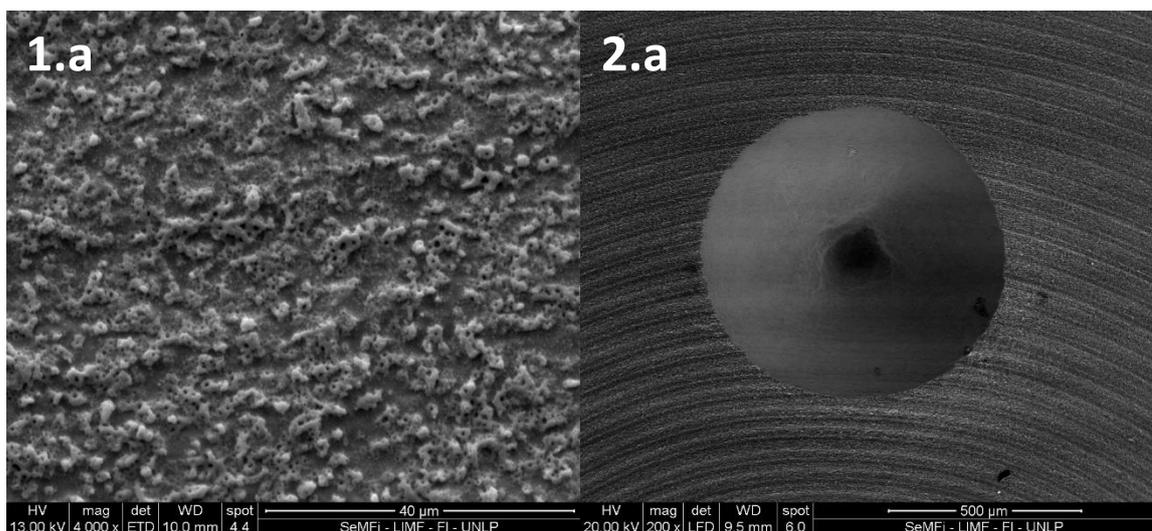
Figura 5.2.1: Superficies APQ, Electrolito de fosfato biácido de potasio. a) 25mA/cm², 3'; b) 25mA/cm², 6'; c) 40mA/cm², 3'; d) 50 mA/cm²; 2' 45''; e) 75mA/cm² 2' 50''.

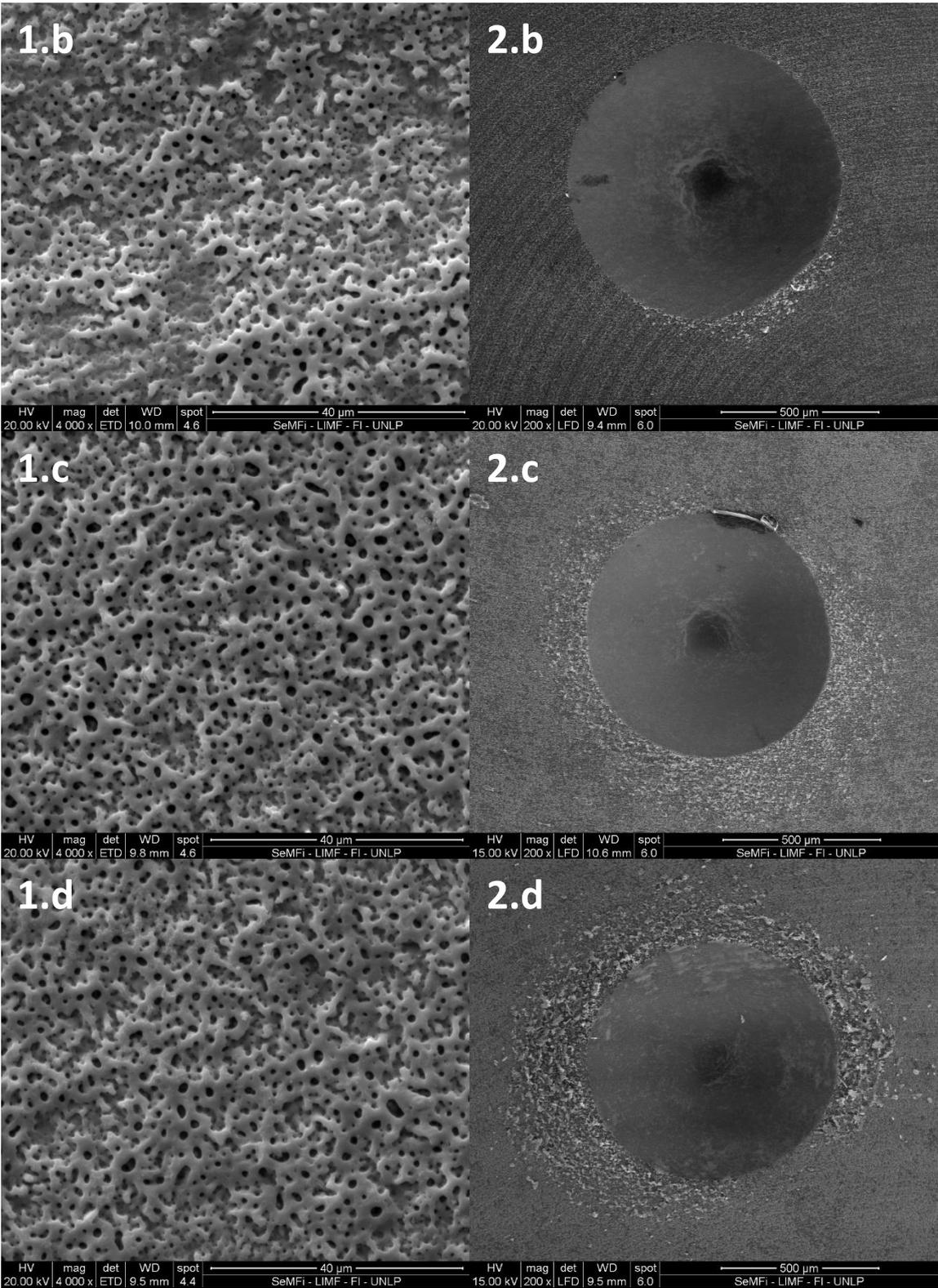


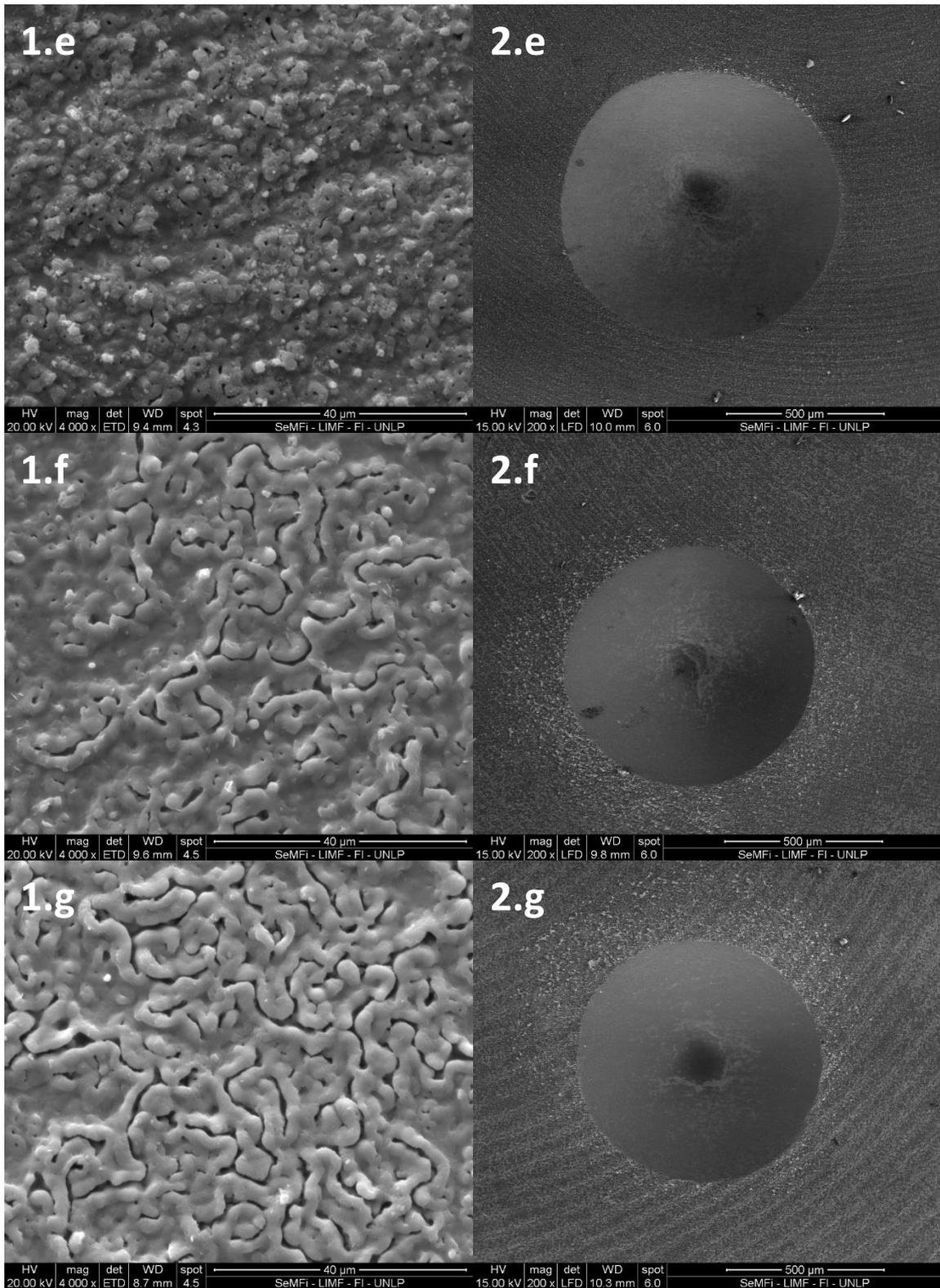
Figura 5.2.2: Ensayo de adhesión Electrolyte de fosfato biácido de potasio. a) 25mA/cm², 3'; b) 25mA/cm², 6'; c) 40mA/cm², 3'; d) 50 mA/cm², 2' 45"; e) 75mA/cm², 2' 50".

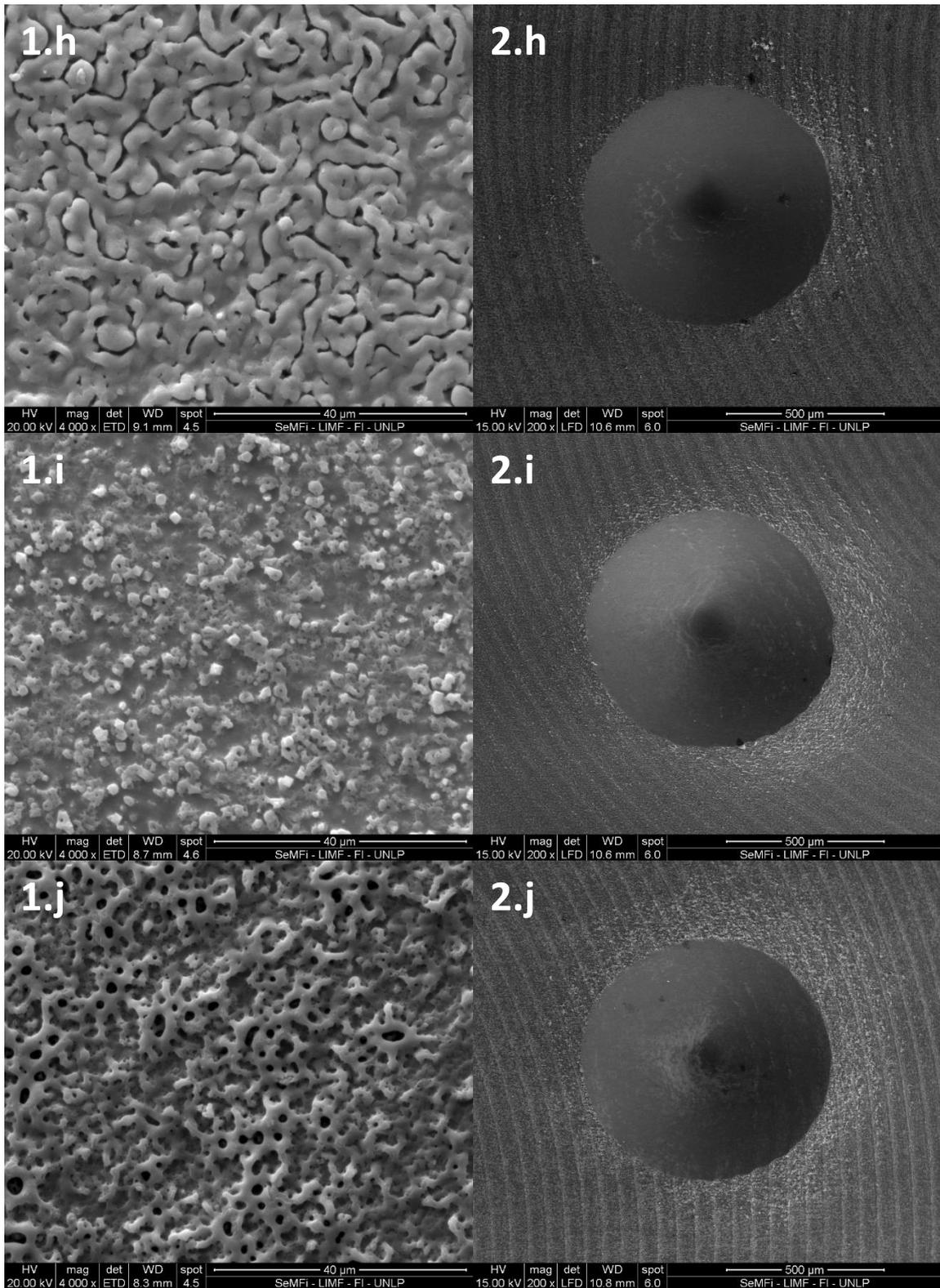
Del análisis de los resultados obtenidos en el ensayo de adhesión (Figura 5.2.2) y de la comparación con la clasificación brindada por la norma VDI 3198 (Figura 5.1), se puede apreciar que los recubrimientos generados con densidades de corriente mayores a 40mA/cm² con tiempos de ensayos de 3 minutos , como así también recubrimientos generados con densidades de corriente de 25 mA/cm² y 6 minutos de ensayo no cumplen con la especificación de la norma. La única condición que cumple con los parámetros establecidos es la muestra con densidad de corriente de 25mA/cm² con un tiempo de 3 minutos.

Tomando en cuenta este resultado, se decidió efectuar un segundo ensayo de APQ, manteniendo la densidad de corriente constante a 25 mA/cm². Las Figuras 5.3 (a-d) pertenecen a las muestras obtenidas con el electrolito de BioCap con tiempos de 1', 2', 2' 30" y 3' respectivamente, las figuras 5.3 (e-h) corresponden al electrolito de fosfórico/sulfúrico con iguales condiciones de tiempo que las antes mencionadas. Las figuras 5.3 (i-l) corresponden al electrolito de fosfato biácido de potasio con iguales tiempos de ensayo.









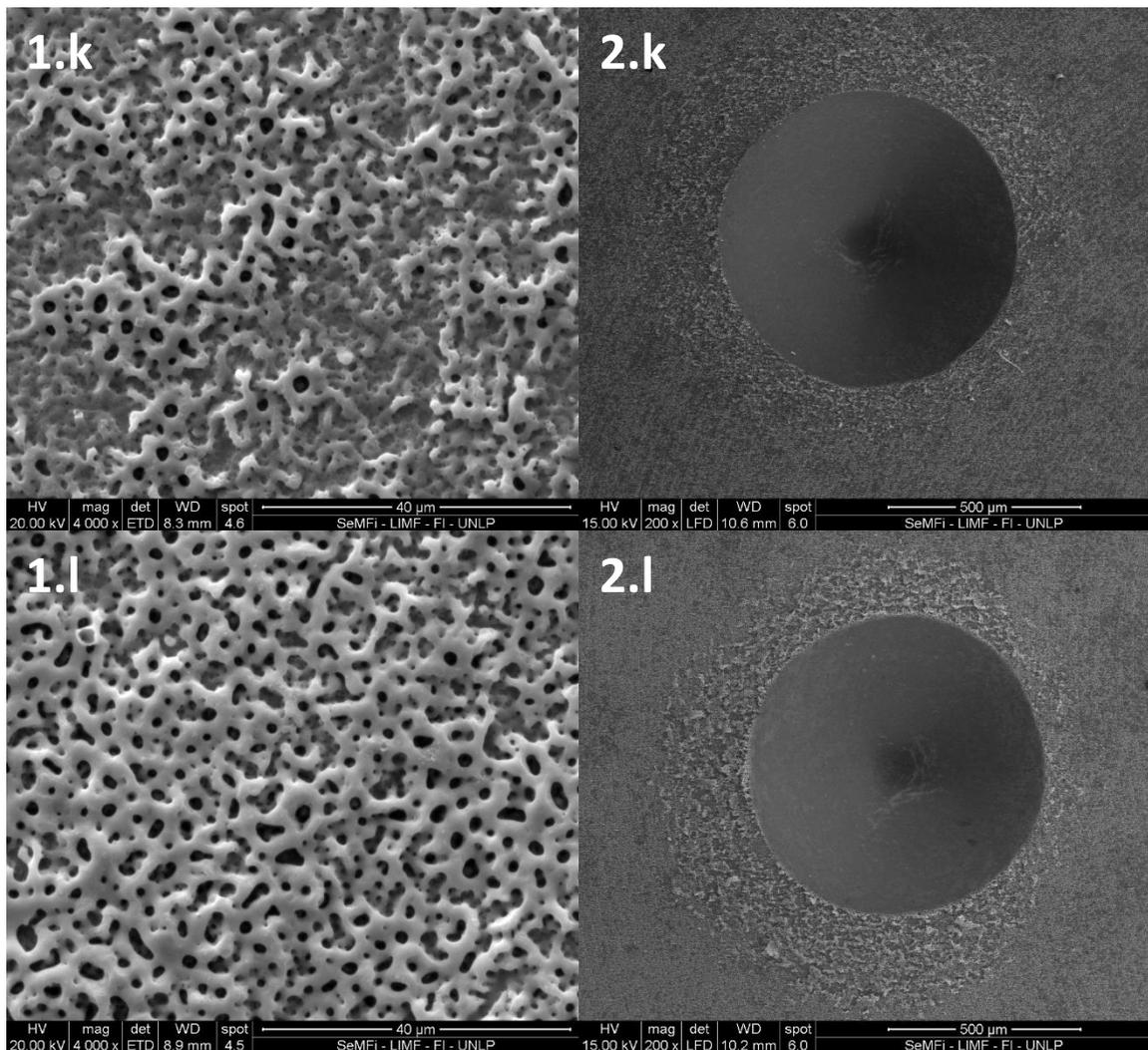


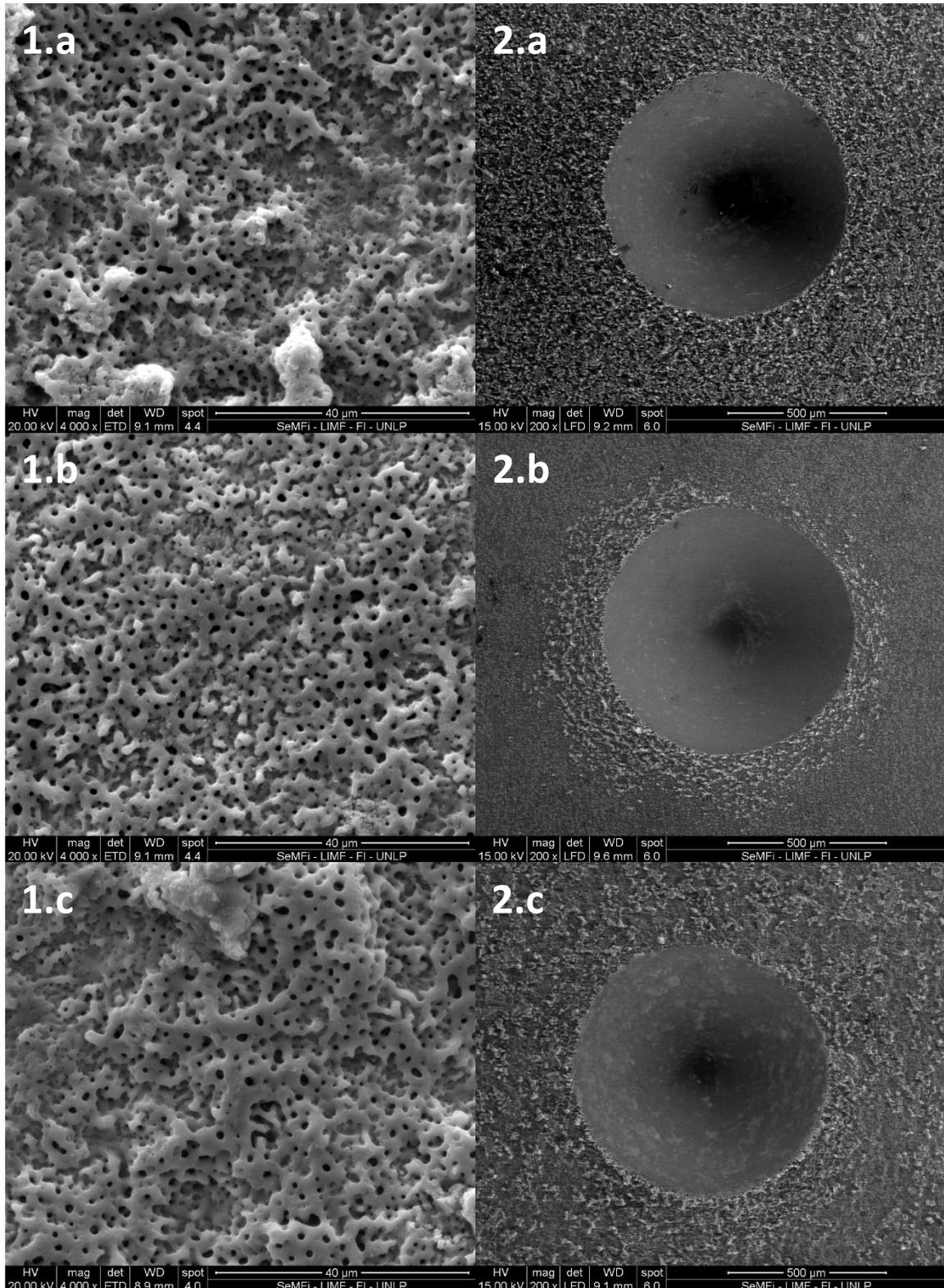
Figura 5.3.1: Morfología APQ. Electrolito BioCap a) 1'; b) 2'; c) 2' 30"; d) 3'; Electrolito fosfórico/sulfúrico e) 1'; f) 2'; g) 2' 30"; h) 3'; Electrolito de fosfato biácido de potasio i) 1'; j) 2'; k) 2' 30"; l) 3'

Figura 5.3.2: Indentaciones de adhesión. Electrolito BioCap a) 1'; b) 2'; c) 2' 30"; d) 3'; Electrolito fosfórico/sulfúrico e) 1'; f) 2'; g) 2' 30"; h) 3'; Electrolito de fosfato biácido de potasio i) 1'; j) 2'; k) 2' 30"; l) 3'

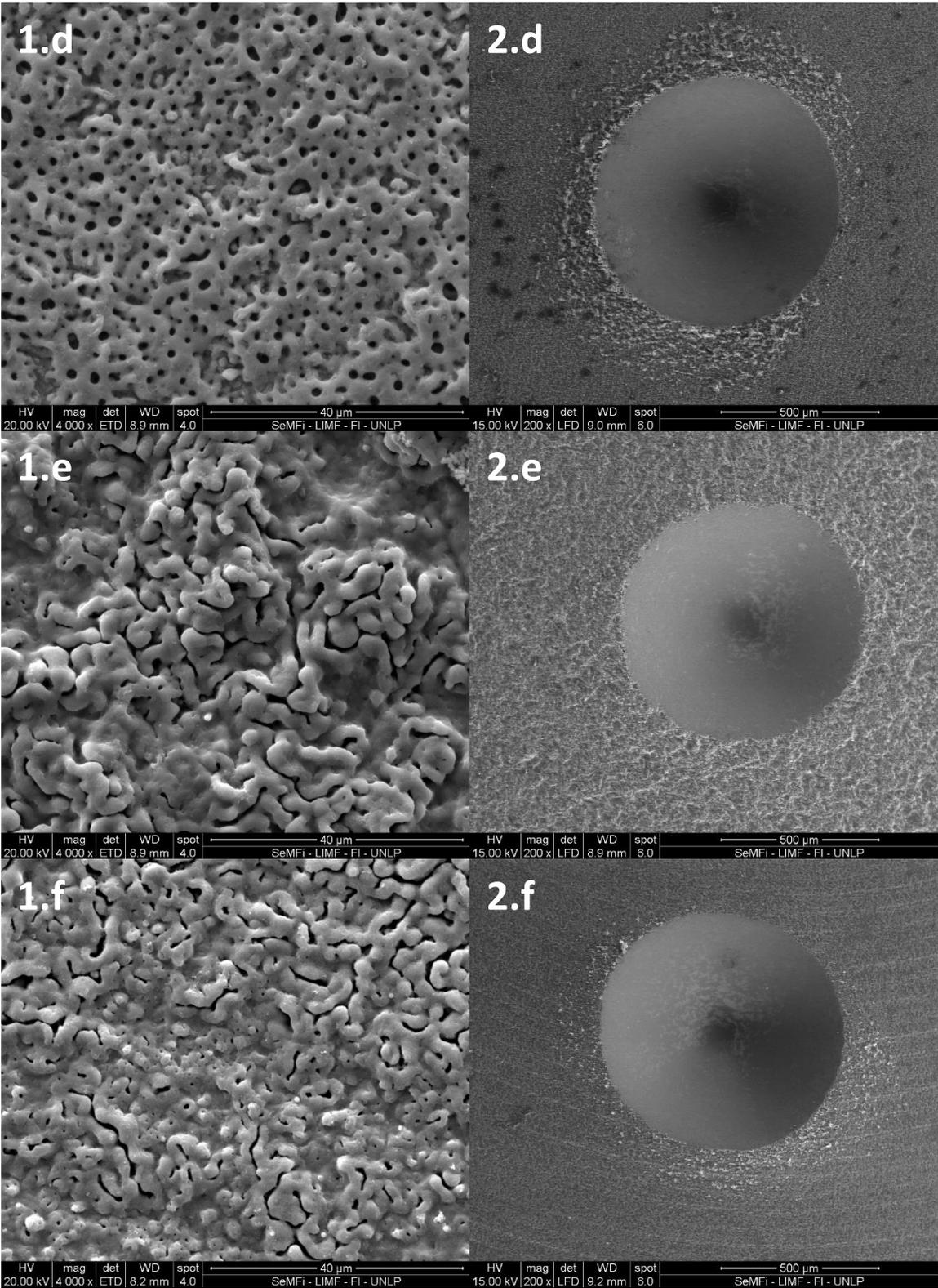
Los resultados obtenidos de las muestras (Figura 5.3.2), mediante el ensayo de adhesión cumplen con las norma VDI 3198, es necesario destacar que el recubrimiento cerámico no presenta homogeneidad en la superficie de las muestras para tiempos menores a 3 minutos. De acuerdo a lo expuesto anteriormente, se decide realizar un tercer ensayo incrementando el tiempo de tratamiento a 4 minutos, manteniendo los demás parámetros en las mismas condiciones que el segundo ensayo. Con el fin de evaluar la influencia de la topografía en las superficies de partida, se realizó el mismo tratamiento **en muestras blastinizadas¹**.

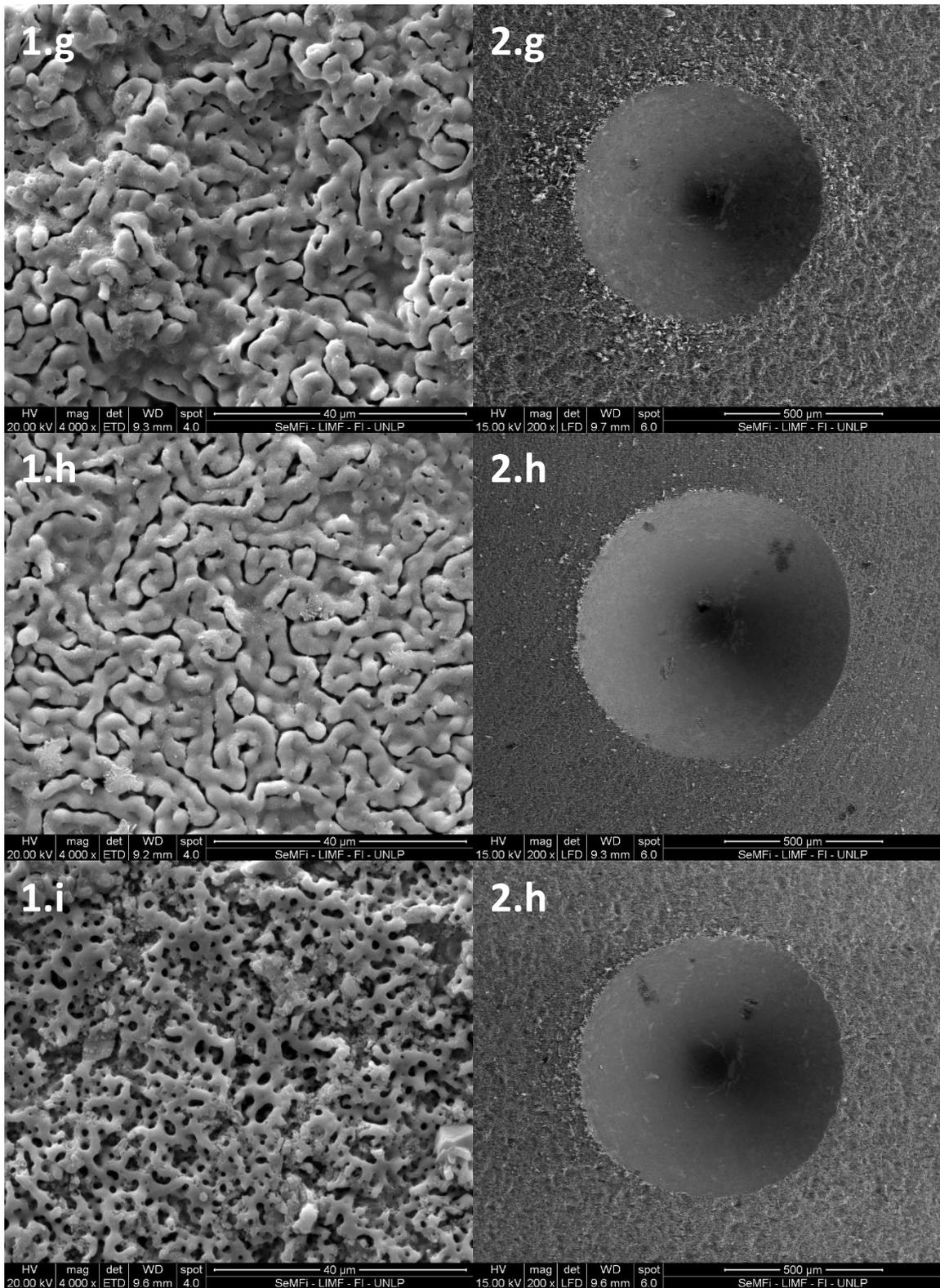


En la figura 5.4.1 se visualiza la topografía resultante del tratamiento de APQ y la Figura 5.4.2 las indentaciones del ensayo de adhesión. **Ambas figuras corresponden al tercer ensayo¹.**



1 Nomenclatura de las Muestras con blastinizado (CB), muestras sin blastinizado (SB)





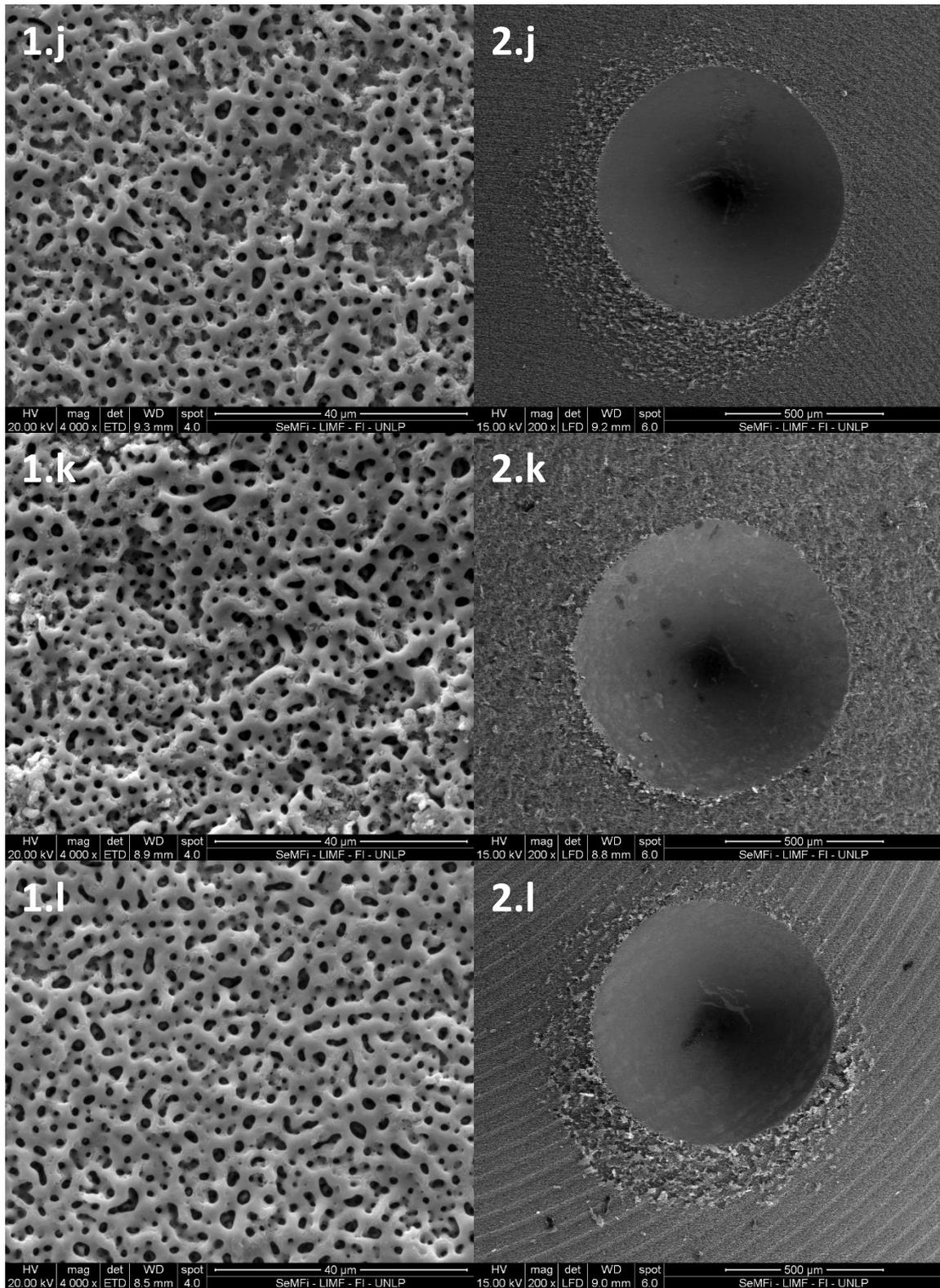


Figura 5.4.1: Topografía. Electrolito BioCap a) 3' CB; b) 3' SB; c) 4' CB; d) 4' SB; Electrolito fosfórico/sulfúrico e) 3' CB; f) 3'SB; g) 4' CB; h) 4' SB; Electrolito de fosfato biácido de potasio i) 3' CB; j) 3' SB; k) 4' CB; l) 4'SB.

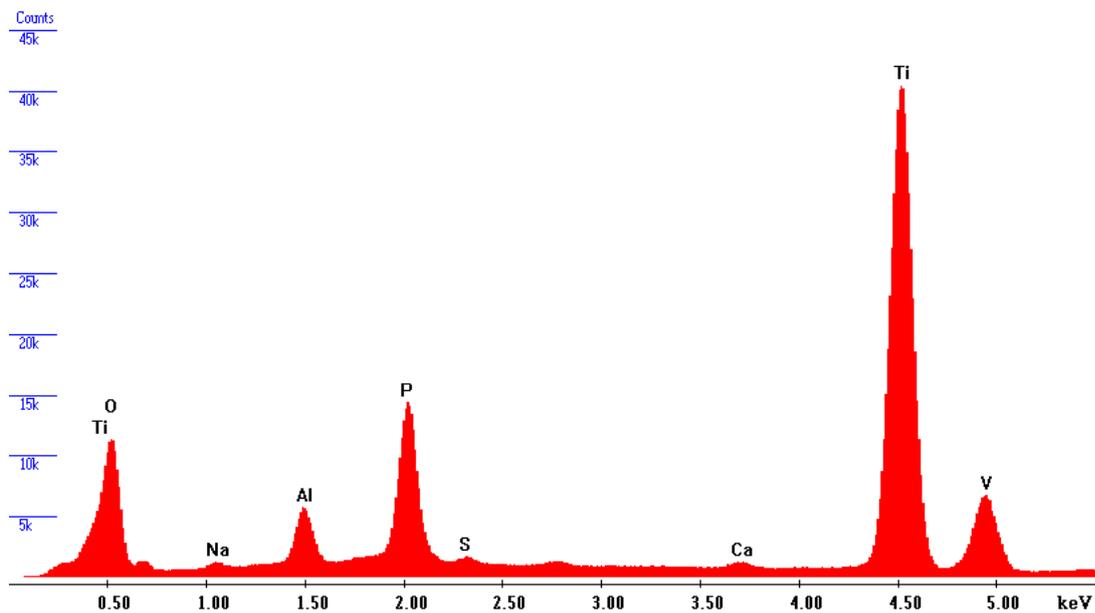
Figura 5.4.2: Indentaciones de adhesión. Electrolito BioCap a) 3' CB; b) 3' SB; c) 4'CB; d) 4' SB; Electrolito fosfórico/sulfúrico e) 3' CB; f) 3'SB; g) 4' CB; h) 4' SB; Electrolito de fosfato biácido de potasio i) 3' CB; j) 3' SB; k) 4' CB; l) 4'SB.



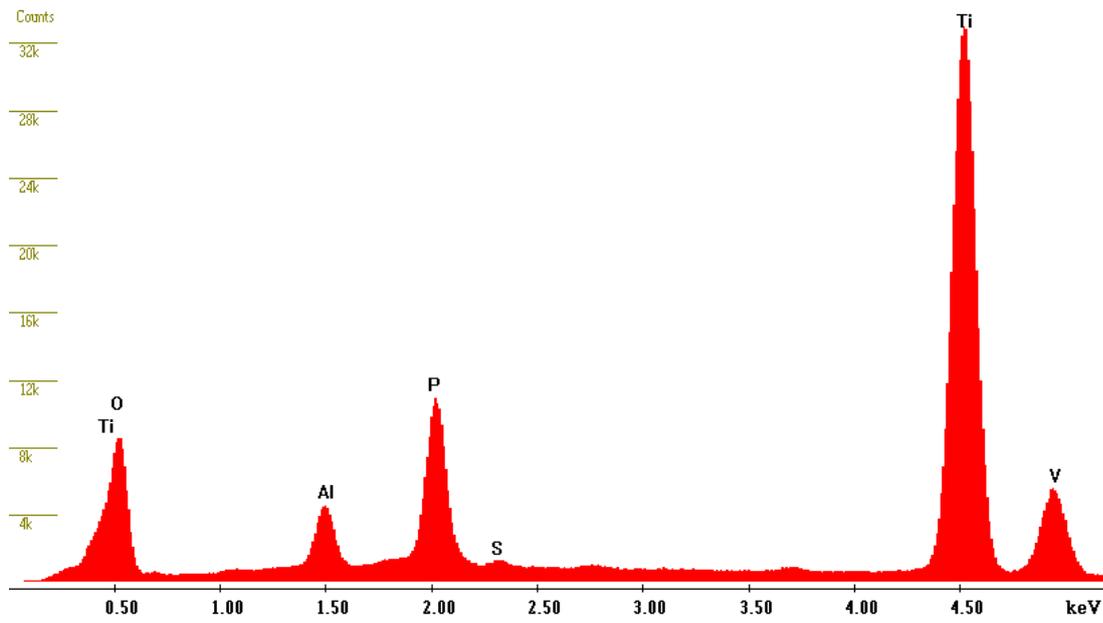
Las micrografías SEM del ensayo de adhesión (Figura 5.4.2), muestran que las superficies previamente blastinizadas presentan una mejor adherencia sustrato-recubrimiento.

Las muestras **mecanizadas** y/o **blastinizadas** ensayadas con el electrolito de BioCap presentaron un recubrimiento inhomogéneo. Es necesario destacar, que el tratamiento de blastinado aumenta la inhomogeneidad de la superficie.

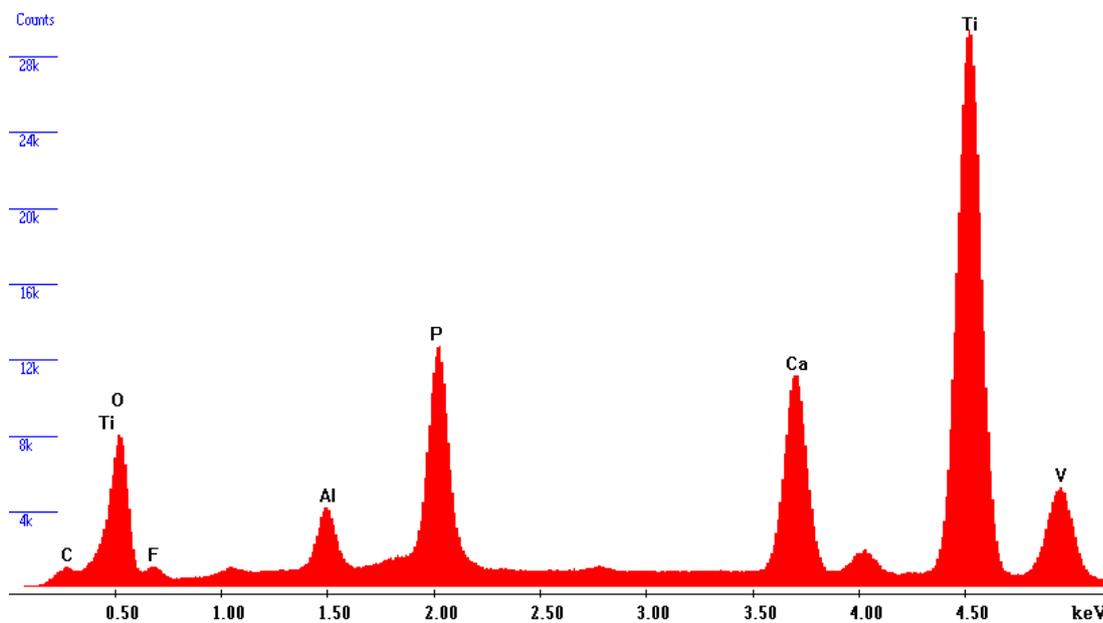
Además, se pudo establecer que las muestras anodizadas en los electrolitos de fosfórico/sulfúrico y fosfato biácido de potasio, con y sin blastinado a 4 minutos, presentaron un recubrimiento cerámico homogéneo y el mejor comportamiento en adhesión. En la Figura 5.5 se observan los espectros de composición química de las condiciones **mencionadas**.



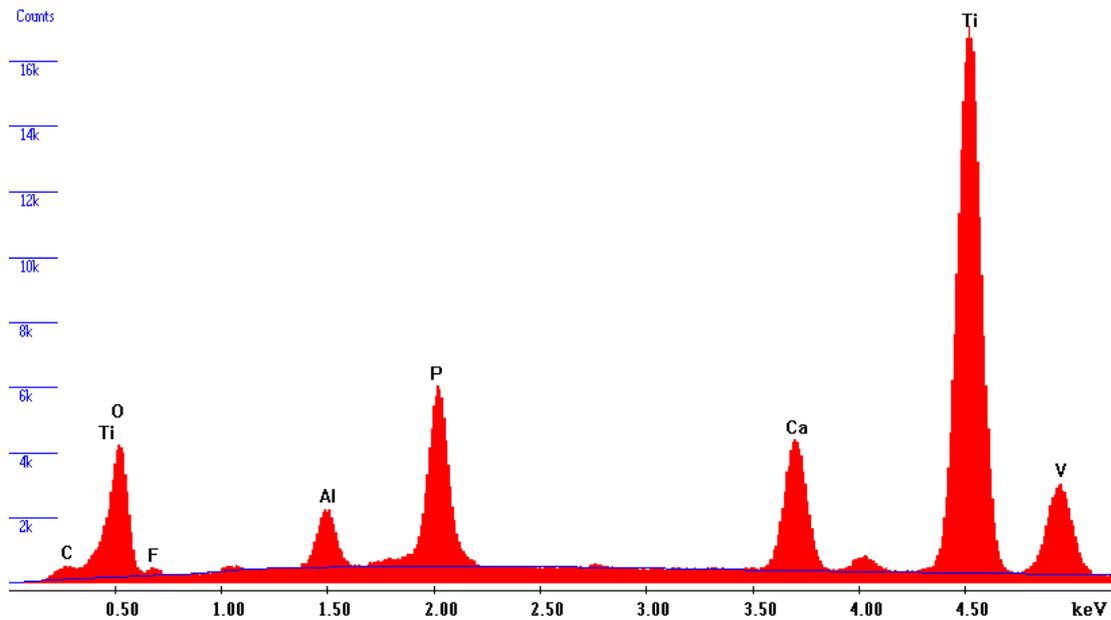
5.5 a) EDS 20Kv, Electrolito Fosforico/sulfurico, 4' con blastinado



5.5 b)EDS 20 Kv, Electrolito Fosforico/sulfurico, 4' sin blastinizado.



5.5 c)EDS 20Kv, Electrolito Fosfato biácido de potasio, 4' con blastinizado.



5.5 d)EDS 20 Kv, Electrolito Fosfato biácido de potasio, 4' sin blastinizado.

5.2 TRATAMIENTO ALCALINO Y SIMULACIÓN EN SBF

La simulación en fluidos corporales (SBF), según la norma ISO 23317:2012 (E) permite estudiar *in vitro* la formación de apatita en la superficie de las probetas y predecir la bioactividad de las mismas.

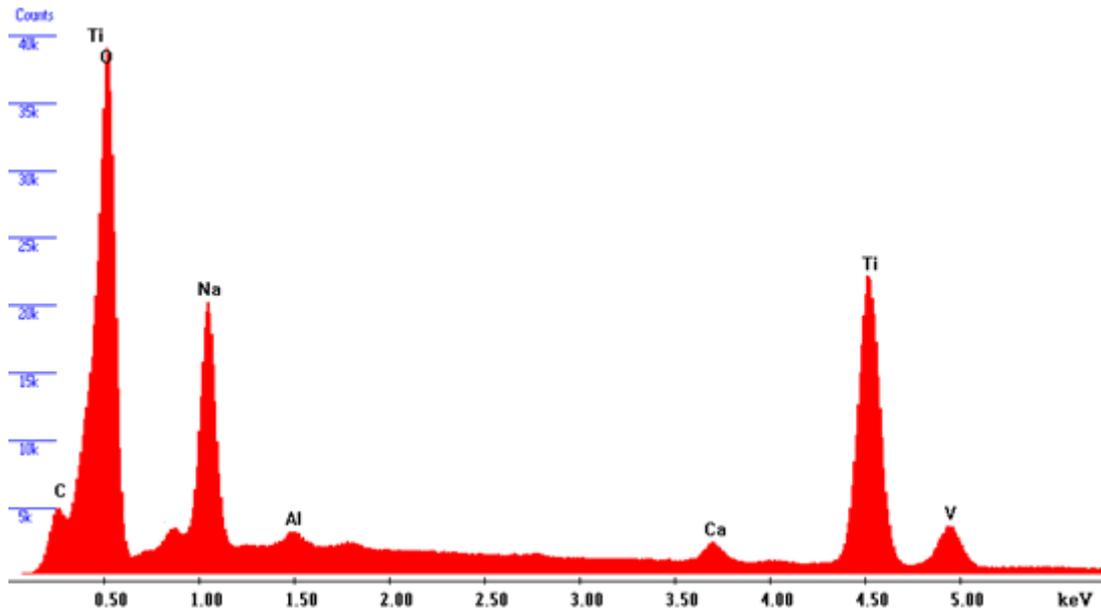
Numerosos estudios [12][19] demuestran que funcionalizar las superficies con un tratamiento alcalino antes del ensayo en SBF ayuda a la precipitación de apatita en menores tiempos de exposición.

Se evaluó la bioactividad en SBF de las muestras del tercer ensayo que presentaron el mejor comportamiento en adhesión y homogeneidad del recubrimiento. A un grupo de estas muestras se les realizó un tratamiento alcalino previo al ensayo de SBF.

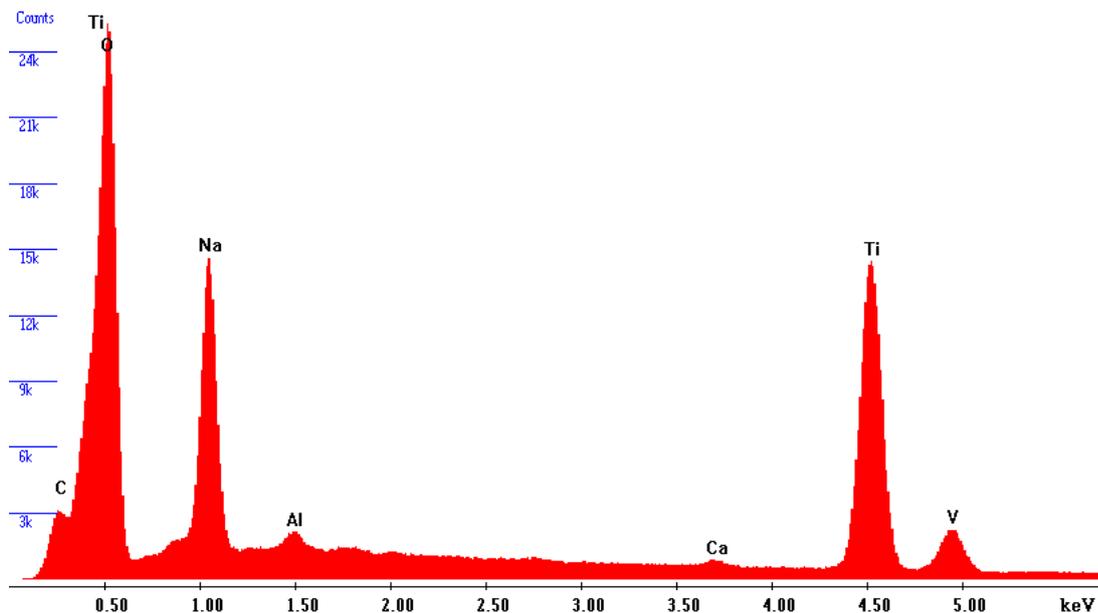
En las figuras 5.6 se observan los espectros de composición química de las muestras con tratamiento alcalino. La técnica de EDS se efectuó con menor voltaje de aceleración



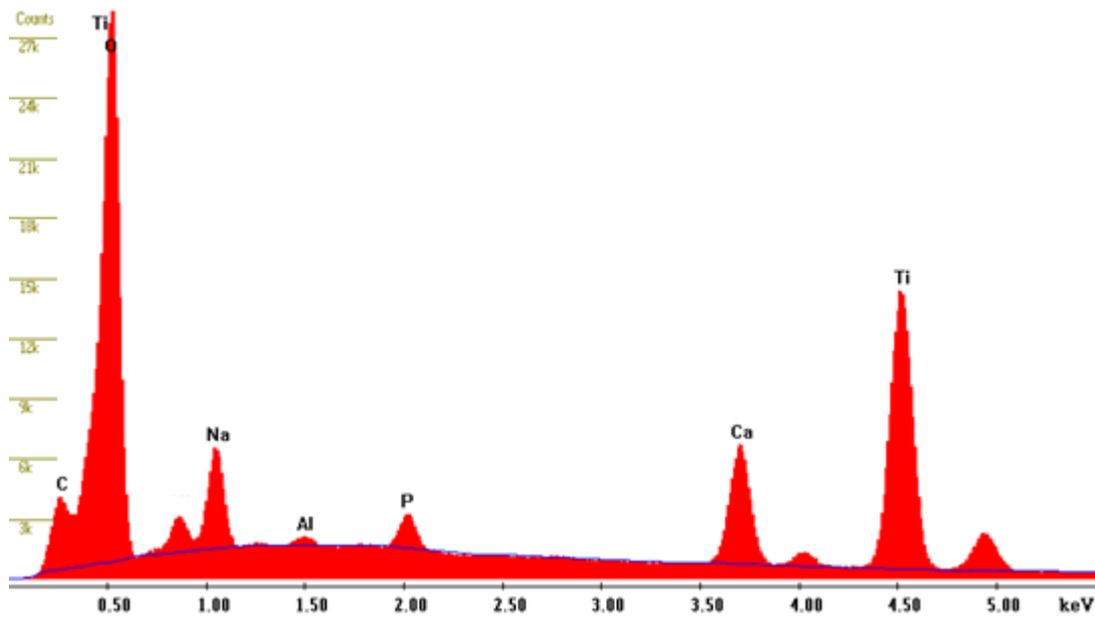
(10KV) con respecto a los espectros anteriores, de forma que el volumen de la gota interacción sea menor y el análisis más superficial.



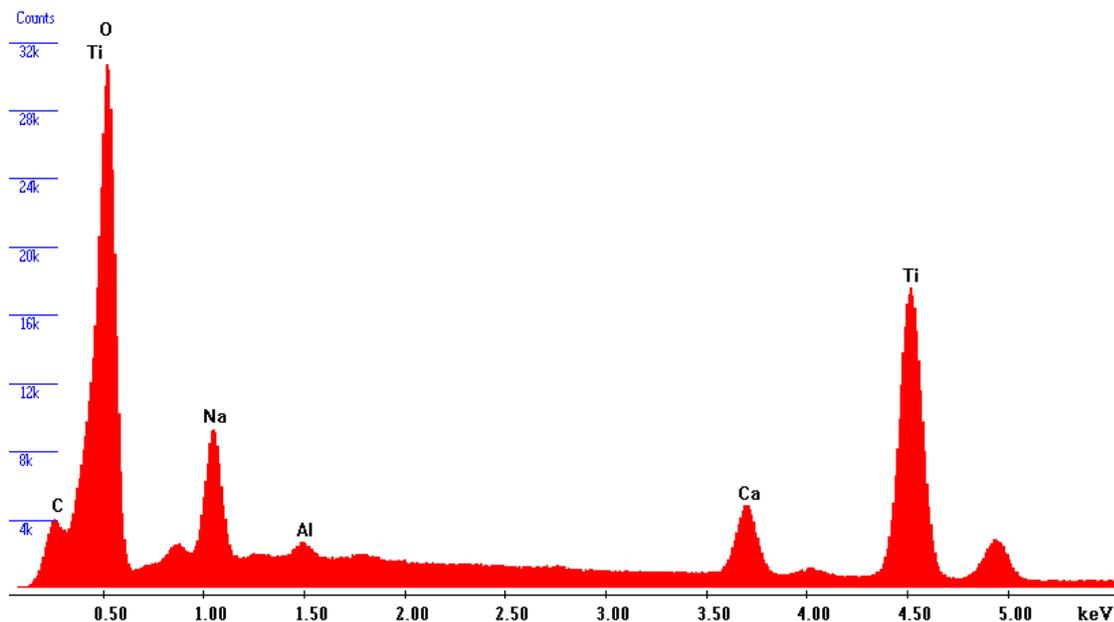
5.6 a) EDS, 10Kv, Electrolito Fosforico/sulfurico, 4' con blastinizado, más tratamiento alcalino.



5.6 b) EDS 10 Kv, Electrolito Fosforico/sulfurico, 4' sin blastinizado, más tratamiento alcalino.



5.6 c) EDS 10 Kv, Electrolito Fosfato biácido de potasio, 4' con blastinizado, más tratamiento alcalino.



5.6 d) EDS 10Kv, Electrolito Fosfato biácido de potasio, 4' sin blastinizado, más tratamiento alcalino.

En la figura 5.7 se pueden observar las superficies luego de llevar a cabo el tratamiento alcalino: se considera que la formación de grietas se debe a la deshidratación de hidrogel formado en el tratamiento.

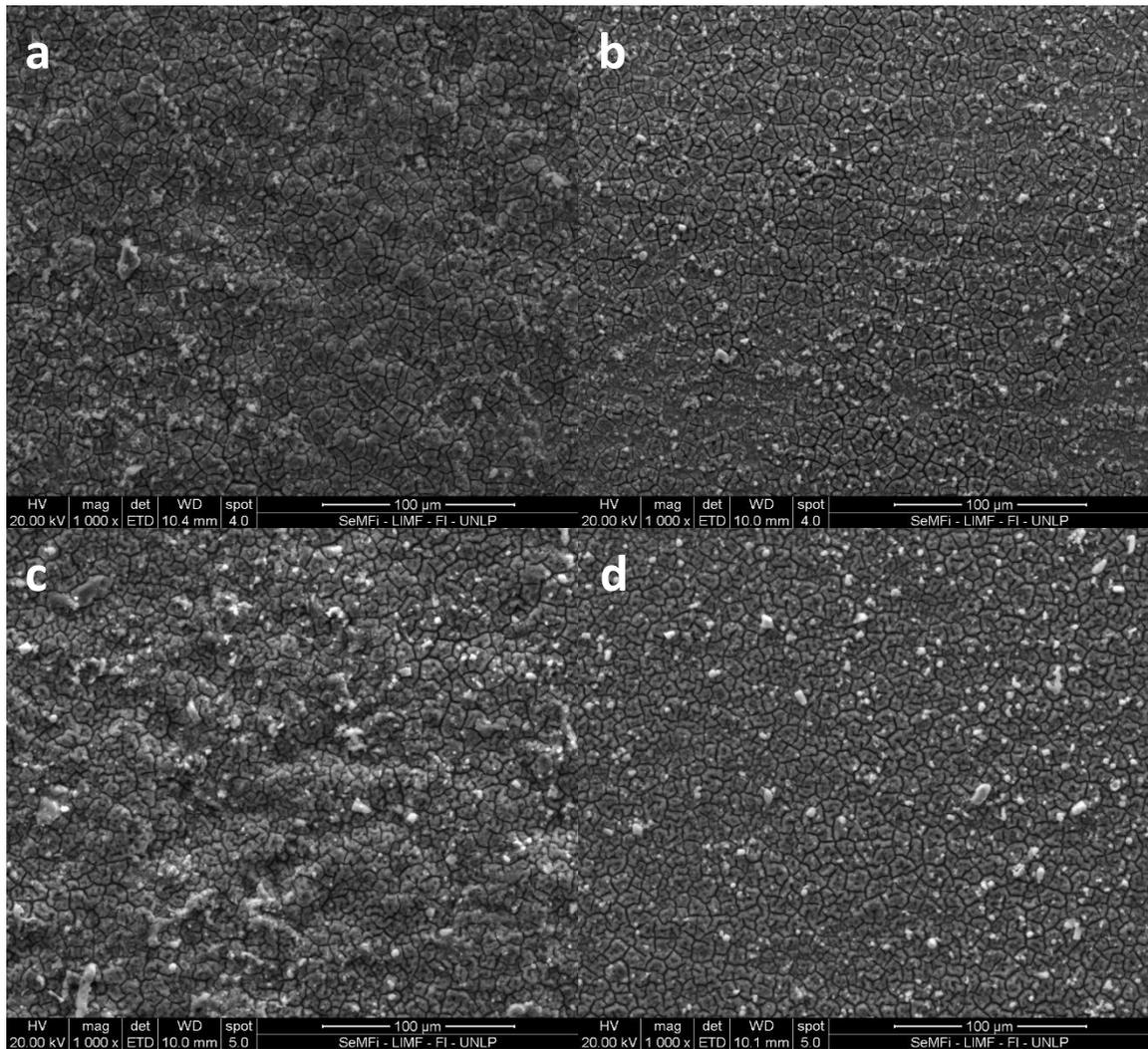
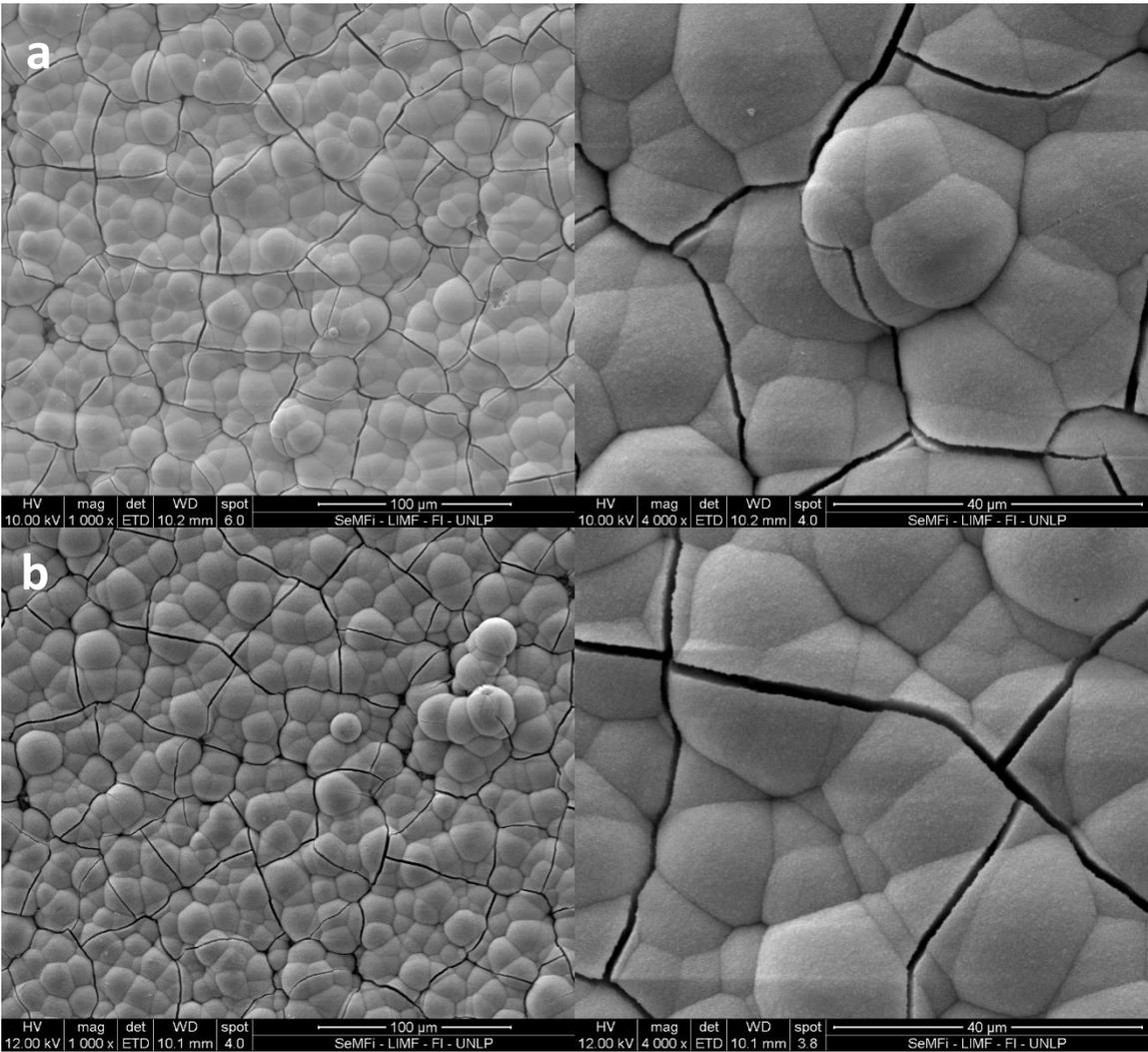


Figura 5.7: Tratamiento alcalino, electrolio fosfórico/sulfurico a 4', a) CB b) SB; con electrolito de fosfati biácido de potasio a 4', c) CB d) SB.

En la figura 5.8 se **vizuliza** que las muestras con tratamiento alcalino presentan un precipitado bioactivo después de 7 días de inmersión en SBF. **En la siguiente figura no se incluyen las imágenes de las muestras sin tratamiento alcalino, debido a que no se generó la precipitación.**



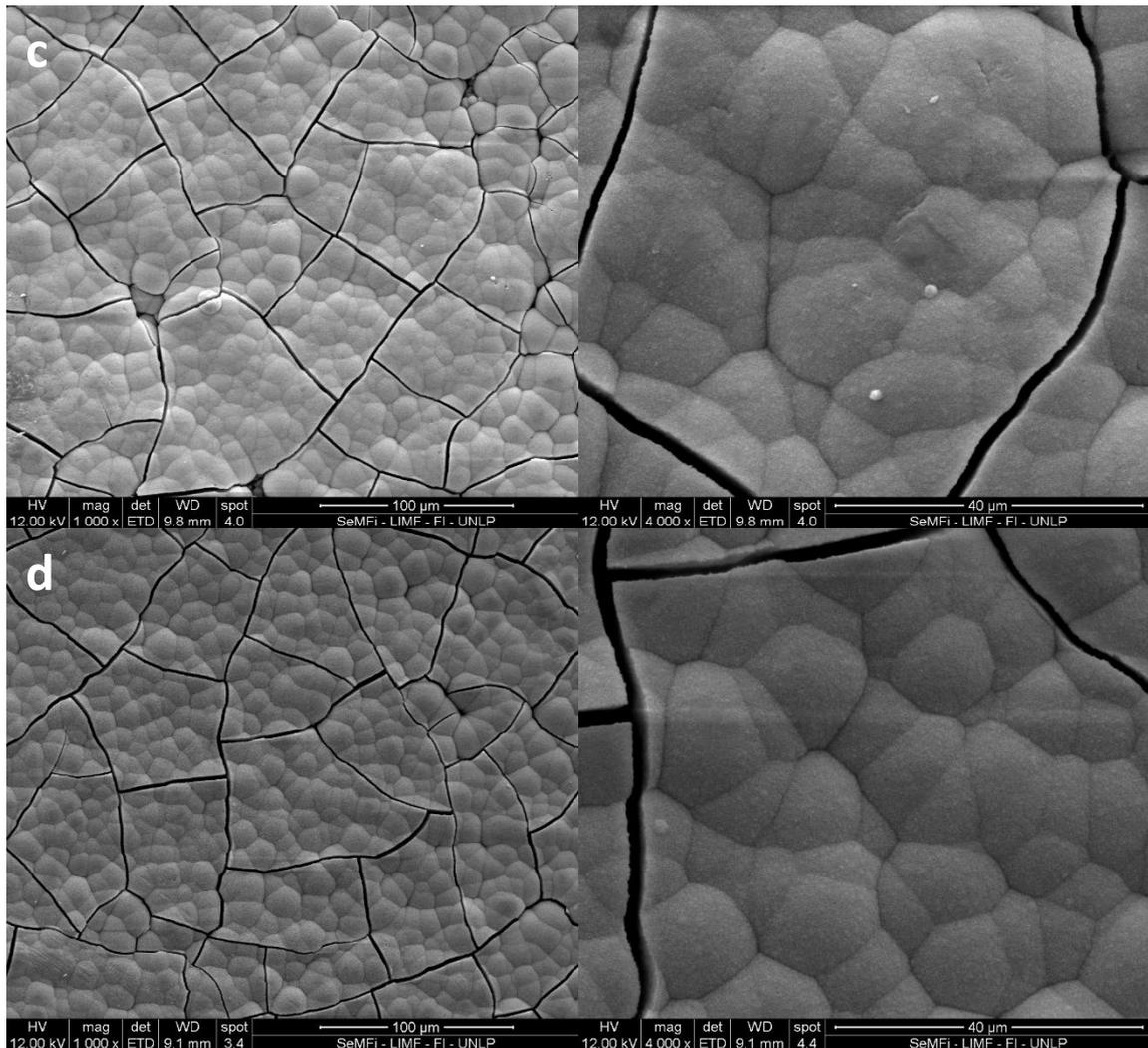
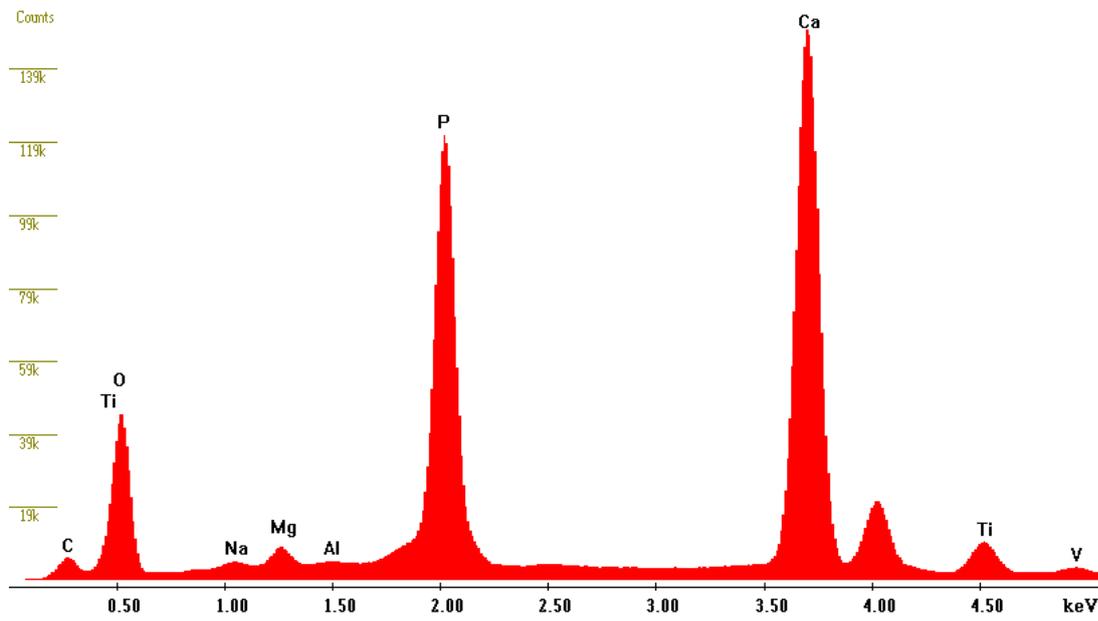


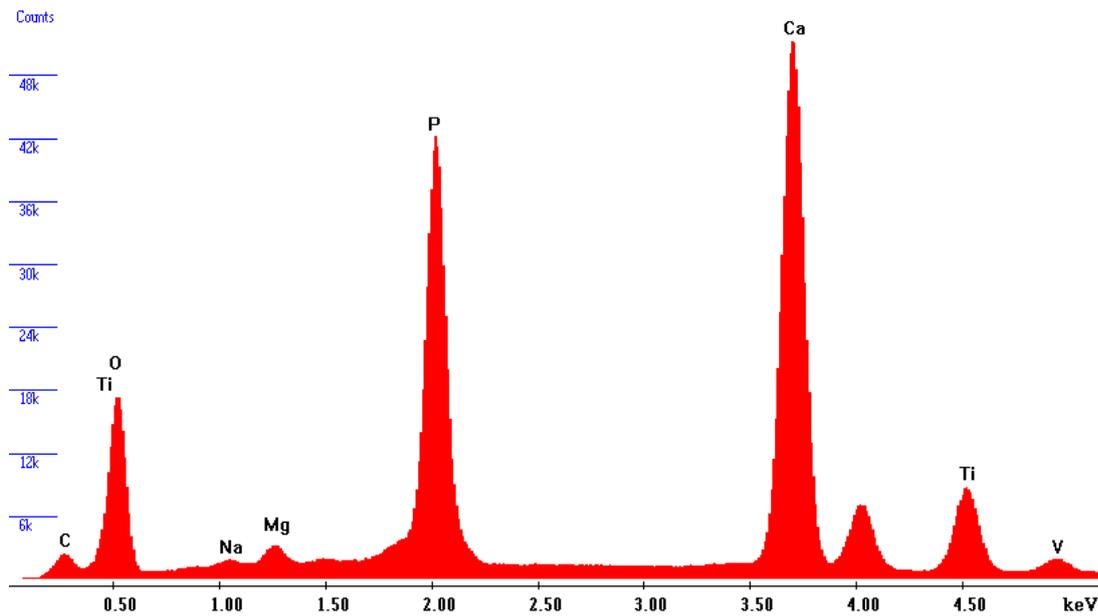
Figura 5.8: SBF más tratamiento alcalino en los Electrolito Fosfórico/sulfúrico: a) CB 4'; b) SB 4'; Electrolito Fosfato biácido de potasio: c) CB 4'; d) SB 4'.

El análisis por EDS del precipitado bioactivo formado en SBF muestra una relación $Ca/P = 2$, se estima que la elevada relación de Ca/P (según bibliografía dicha relación debería ser 1,7) se debe, entre otras cuestiones, a que la señal de fotones proveniente tanto del precipitado formado como del recubrimiento cerámico. En este trabajo no se realizará una estadística para la estimación del error de la técnica en los valores de Ca/P obtenidos. En la Figura 5.9 se observan los espectros de composición química de la capa formada en SBF.

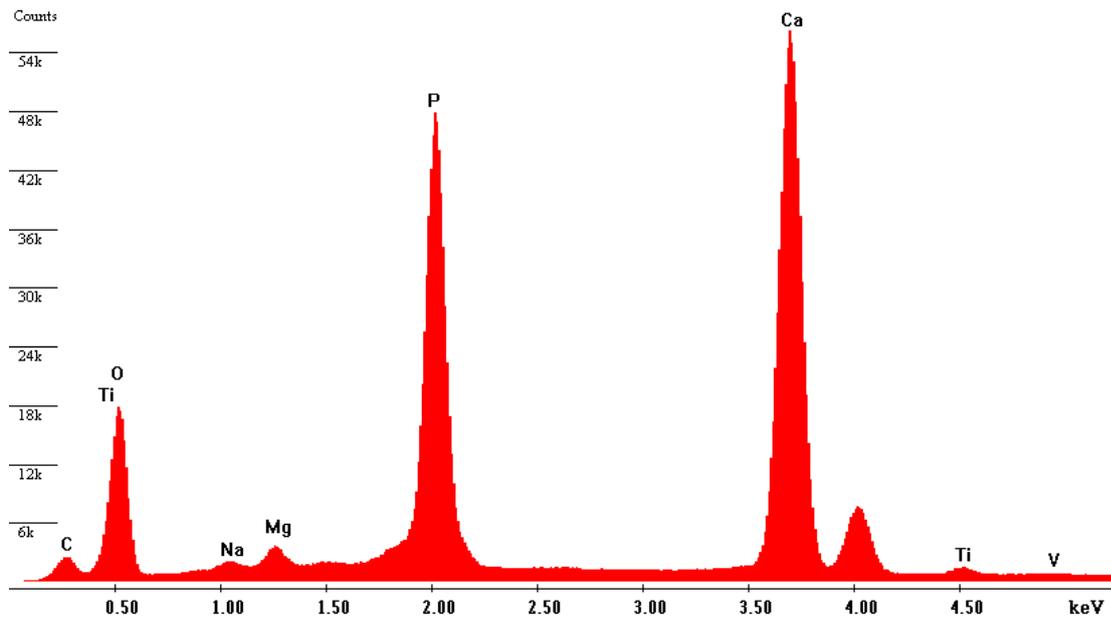




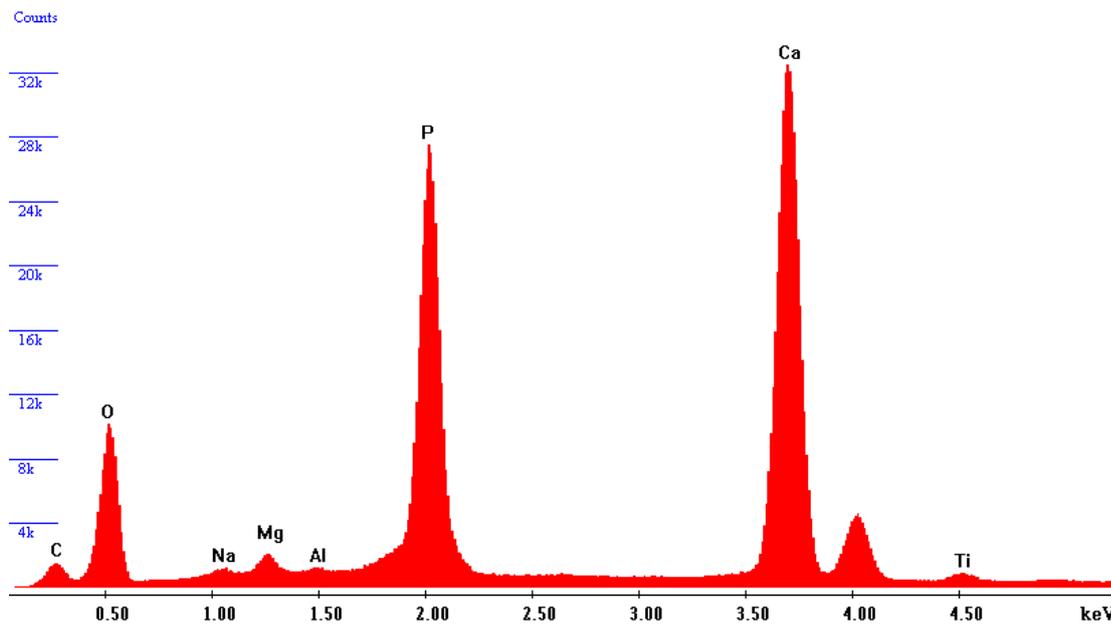
5.9 a) EDS 20 Kv, Electrolito Fosforico/sulfurico, 4' con blastinizado, más tratamiento alcalino y SBF.



5.9 b) EDS 20Kv, Electrolito Fosforico/sulfurico, 4' sin blastinizado, más tratamiento alcalino y SBF.



5.9 c) EDS 20Kv, Electrolito Fosfato biácido de potasio, 4' con blastinizado, más tratamiento alcalino y SBF.



5.9 d) EDS 20Kv, Electrolito Fosfato biácido de potasio, 4' sin blastinizado, más tratamiento alcalino y SBF.



6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS.

A partir de las micrografías SEM de las distintas muestras estudiadas en el presente trabajo, se puede considerar que las superficies que presentan un recubrimiento cerámico uniforme corresponde a las muestras, con y sin blastinado, en las siguientes condiciones de tratamiento: densidad de corriente de 25 mA/cm^2 , a 4 minutos y con los electrolitos de fosfórico/sulfúrico y fosfato biácido de potasio.

Según lo dispuesto en la norma VDI 3198, las condiciones de APQ que presentan una densidad de corriente mayor a 25 mA/cm^2 , exponen un comportamiento deficiente en la adhesión del recubrimiento con el metal base. Por otro lado, la incorporación de un tratamiento de blastinado previo, favorece la respuesta en adhesión.

Las micrografías y espectros de EDS de las muestras con SBF, demuestran que la formación de un recubrimiento bioactivo está sumamente ligada con la configuración previa de grupos TI-OH proveniente de la reacción del Na(OH) con las superficies.

Una de las principales cuestiones a abordar en el futuro es la caracterización de las distintas superficies de APQ mediante técnicas como XRD y XPS, así como el estudio de la reacción del álcali con las superficies cerámicas y el tipo de apatita que se desarrolla en las mismas.

Por otra parte, se propone como continuación del presente trabajo, realizar el estudio, con adhesión y SBF, de otros tratamientos de APQ con electrolitos como el glicerofosfato- acetato de calcio, y fosfato de sodio-acetato de calcio.



7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Maragall J, Infinita L., “La osteointegración en la implantología dental: perspectiva histórica”, 8192864-1, 2006.
- [2] Lemos A., Cerleani A., “Caracterización superficial y transversal de implantes dentales de titanio blastinizados y anodizados por plasma químico”, Universidad Nacional de La Plata, Laboratorio de Investigaciones en Metalurgia Física, 2013.
- [3] Vallet Regi M., Munuera L., Biomateriales aquí y ahora. Madrid: Editorial DYKINSON, 2000.267p. ISBN: 84-8155-675-0.
- [4] Freese H, “ Metallurgy and technological properties of titanium and titanium alloys”, Brunette DM, Tengvall P, Textor M, ThomsenP, eds. Titanium in Medicin, Springer-Verlag; 25-52,1,2001.
- [5] Planell J., Gil F., “Aplicaciones biomédicas del titanio v sus aleaciones”, Dpto. Ciencia de los materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad Politécnica de Cataluña.
- [6] Reidenbach F., “ASM Handbook Volumen 5”, ASM International Handbook Committee, 1996.
- [7] Sandra E. Rodil “Modificación superficial de biomateriales metálicos”, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; 29 (2): 67-83.
- [8] Lívia alves corrêa Moretti, “Microtopografia de implantes de titânio com diferentes tratamentos de superfícies à microscopia eletrônica de varredura e de força atômica”, Departamento de Cirurgia e Traumatologia Buco-Maxilo-Facial e Periodontia, 2012.
- [9] Liu X., Chu P., Ding C., “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications”, Shanghai Institute of Ceramics, Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, 2004.

[10] Eliasa C., Oshidab Y., Cavalcanti Limad J., Mullere C., "Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque", Biomaterials Laboratory, Instituto Militar de Engenharia, 2007.

[11] Espinosa Rativa D., Jaimes Garcia M., "Anodizado de aleaciones de titanio (ti6al4v), eli, utilizados en la fabricación de implantes", Facultad de Ingenierias fisico-quimicas escuela de ingenieria metalurgica y ciencia de materiales Bucaramanga, 2006.

[12] Zhao G., Xia L., Zhong B., Song L., Wen G., "Effect of alkali treatments on apatite formation of microarc-oxidized coating on titanium alloy Surface" School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology at Weihai, 2014.

[13] P.K. Chu, J.Y. Chen, L.P. Wang, N. Huang, "Plasma-surface modification of biomaterials", Department of Physics & Materials Science, City University of Hong Kong, R 36 (2002) 143–206.

[14] Rozas A., Arenas Vara M., Damborenea González J., "Tribocorrosión de biomateriales metálicos modificados superficialmente mediante técnicas de vacío", Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de ciencia, Departamento de Química-Física Aplicada, 2010.

[15] Silvina Paola Limandri, "Estudio de parámetros atómicos y moleculares en espectroscopía de rayos x. Aplicación a la cuantificación sin estándares", Universidad Nacional de Córdoba, 2011.

[16] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis, The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, Journal of Materials Processing Technology, 143-144, 481-481, 2003.

[17] Implants for surgery -- In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials, ISO 23317:2012

[18] ASTM F 136 – 02 a "Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)", 2002.

[19] María Vallet Regí - Antonio Luis Doadrio Villarejo, "Liberación de fármacos en matrices biocerámicas: Avances y perspectivas", Instituto de España, Real Academia nacional de Farmacia, 2005.

[20] Tang Wanxia, Yan Jikang, Yang Gang, Gan Guoyou, "Effect of Electrolytic Solution Concentrations on Surface Hydrophilicity of Micro-Arc Oxidation Ceramic Film Based on Ti6Al4V Titanium Alloy" Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(12): 2883-2888.