

## RECUBRIMIENTOS SOL-GEL CON PARTÍCULAS DE WOLLASTONITA SOBRE ACERO INOXIDABLE 316L

### Sol-Gel coatings containing wollastonite particles on stainless steel 316L

#### RESUMEN

El acero inoxidable AISI 316L es el biomaterial más utilizado para la fabricación de implantes temporales, pero estos presentan limitaciones para implantes permanentes, debido a la liberación de iones metálicos. Una estrategia para minimizar la liberación de iones, es la modificación superficial de los implantes metálicos por medio de recubrimientos inorgánicos cerámicos o vítreos aplicados por el método sol-gel. En el presente trabajo, se depositaron recubrimientos con partículas de wollastonita producidos por la técnica sol-gel sobre acero inoxidable. Se evaluaron la estabilidad de las suspensiones y la biocompatibilidad de los recubrimientos mediante ensayos *in Vitro* en fluido fisiológico simulado (SBF).

**PALABRAS CLAVES:** Acero inoxidable, Biomaterial, Recubrimiento, Sol-Gel, Wollastonita,

#### ABSTRACT

*The stainless steel AISI 316L is the more used biomaterial for the implants production but it presents limitations for permanent implant, due to the liberation of metallic ions. A strategy used to minimize the liberation of ions, is the superficial modification by means of ceramic or glass inorganic coatings applied by the method sol-gel. In this work, were deposit coatings with wollastonite particles by sol-gel. The stability of the suspensions and the biocompatibilidad of the coatings were evaluated by means of in Vitro test in a simulated body fluid (SBF).*

**KEYWORDS:** Biomaterials, Coating, stainless steel, Sol-Gel, Wollastonite

#### EMIGDIO MENDOZA

Ingeniero Físico.  
Estudiante Maestría en física.  
Universidad Nacional de Colombia  
Sede Medellín  
ejmendoz@unal.edu.co

#### CLAUDIA GARCÍA

Doctora en Ciencias Químicas  
Profesora Asociada  
Universidad Nacional de Colombia  
Sede Medellín  
cpgarcia@unalmed.edu.co

## 1. INTRODUCCIÓN

Implantes metálicos de acero inoxidable 316L, son comúnmente utilizados en la reconstrucción de estructuras óseas deterioradas, pero estas aleaciones metálicas no muestran un comportamiento bioactivo que permita que los tejidos que se encuentran en los alrededores del implante, puedan crecer en forma natural, generándose de esta forma problemas de fijación del implante y además un alto grado de deterioro de los tejidos circundantes [1-3]. Muchos investigadores en busca de solucionar esta problemática, han desarrollado diferentes tipos de recubrimientos bioactivos con el fin de promover la fijación de los tejidos que están en contacto con el implante, además de proteger contra la corrosión a los sustratos metálicos en contacto con los fluidos fisiológicos, dado que dichos fluidos son altamente corrosivos y promueven la liberación de iones metálicos, que generan muerte de tejidos y minimizan la formación de las fases bioactivas en la interfase [4, 5].

En la actualidad existen diferentes métodos para la obtención de recubrimientos cerámicos. Algunas de las técnicas más usadas son la deposición por spray térmico [6], electrodeposición [7], y esmaltado [8], pero durante estos procesos están involucradas altas temperaturas las cuales promueven reducción en las propiedades anticorrosivos de los aceros inoxidables, generando diferentes tipos de problemas en las prótesis metálicas implantadas. En los últimos años, con el fin de obtener recubrimientos cerámicos que permitan proteger contra los procesos de corrosión a las aleaciones metálicas, se ha venido implementando la técnica sol-gel para la obtención de recubrimientos, ya que esta técnica involucra temperaturas de proceso relativamente bajas, las cuales no modifican las características inoxidables del acero 316L [4, 5, 9-11].

En el presente trabajo, se obtuvieron recubrimientos doble capa mediante el método sol-gel. La primera capa es un recubrimiento vítreo de sílice y la segunda capa

está compuesta por un vidrio de sílice que contiene partículas de wollastonita. Para aplicar los recubrimientos se aplicó la técnica de inmersión-extracción, obteniéndose recubrimientos con espesores entre 0.5 $\mu$ m a 1,1 $\mu$ m por capa. Ensayos de bioactividad *in Vitro* permitieron observar que después de 5 días de exposición, las partículas de wollastonita reaccionan con el fluido fisiológico para formar fases apatíticas en su superficie, pudiendo catalogar los recubrimientos como bioactivos en alto grado [12, 13].

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Preparación del sol.

El sol de sílice se preparó a partir de una reacción de catálisis ácida utilizando alcóxidos de sílice. Como precursores de sílice se utilizaron tetraetoxisilano (TEOS, ABCR), y metitrietoxisilano (MTES, ABCR) en proporción molar 40:60, los cuales se disolvieron en etanol absoluto (Panreac), y se catalizaron con ácido acético y ácido nítrico diluido (0,1N). La reacción se llevó a cabo a una temperatura constante de 40°C y agitación constante durante un tiempo de 3 horas, obteniéndose un sol con un pH entre 1 y 2, que mostró ser estable y altamente translucido [14, 15].

### 2.2. Suspensiones.

Las suspensiones fueron preparadas adicionando al sol de sílice, diferentes porcentajes de partículas de wollastonita comercial (NYAD 1250), producida por MINERA NYCO S.A. (USA) con un tamaño medio de 3.5 $\mu$ m. Para determinar el porcentaje óptimo de partículas se prepararon suspensiones con concentración variable de partículas en un rango del 3% al 15% en peso. Luego se realizó un proceso de homogenizado de la suspensión con un agitador Silverson L2R UK, durante un tiempo de 4 minutos y en el intermedio del homogenizado se adicionó éster de fosfato en un 3% peso de con respecto a la masa de partículas para estabilizar las suspensiones [16-19]. La estabilidad de las suspensiones, se determinó por medio de ensayos de sedimentación, realizando medidas de cantidad de masa sedimentada sobre un área constante por unidad de tiempo, pudiendo así establecer el porcentaje de partículas y de dispersante óptimo para preparar las suspensiones.

### 2.3. Recubrimientos.

Para realizar la deposición de los recubrimientos se utilizaron como sustratos portaobjetos de vidrio y platinas de acero inoxidable 316L de 3x2x0.2cm pulidas

a espejo. Sobre estos sustratos se depositaron recubrimientos doble capa por medio de la inmersión del sustrato en la suspensión y una posterior extracción a una velocidad constante de 4.1cm/min. La primera capa es una capa protectora de sílice libre de partículas, y la segunda, una capa de vidrio de sílice que contiene 10% de partículas. Cada una de las capas se sometieron a tratamiento térmico de densificación a 450°C durante 30 minutos. Con ayuda de un microscopio óptico Olympus BX41 se evaluó la integridad de las capas depositadas. Para la determinación del espesor de las capas se utilizó una técnica de microscopía holográfica digital experimental [20, 21].

### 2.4. Ensayo de biocompatibilidad *In Vitro*.

Un material bioactivo tiene la capacidad de inducir en su superficie la formación de un tejido conectivo que a su vez facilita la unión al tejido vivo. La creación del tejido conectivo se produce a través de una capa de composición apatítica que se forma en la superficie de los materiales cuando están en contacto con fluidos fisiológicos. La formación de esta capa apatítica puede obtenerse mediante ensayos *in vitro*, sumergiendo el material en soluciones que simulen el plasma humano, a través de un mecanismo que involucra el intercambio iónico entre los componentes del material y la solución [13, 22-25]. En este trabajo se estudió el comportamiento *in vitro* de los materiales sumergidos en fluido fisiológico simulado (SBF) [7]. Para ello, 33 probetas de vidrio y 4 de acero inoxidable 316L recubiertas con doble capa con partículas de wollastonita, se suspendieron independientemente en recipientes de polietileno sellados que contenían 16 ml de SBF, con una relación área expuesta de la muestra/volumen del fluido de 0.3 cm<sup>2</sup>/ml, por períodos de hasta 60 días. Después de los distintos tiempos de inmersión, las muestras se retiraron, se lavaron con agua destilada y se secaron a temperatura ambiente. El monitoreo de la formación de las fases apatíticas a diferentes tiempos de inmersión, se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM5910V.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 3.1. Caracterización de las suspensiones.

La figura 1, muestra las gráficas de sedimentación de las partículas de wollastonita obtenidas a partir de la medida de masa sedimentada de partículas por unidad de tiempo, para porcentajes en peso de partículas de 3, 5 y 10%. Se observó que al aumentar el porcentaje de partículas incrementa la velocidad de sedimentación, pero cuando el porcentaje de partículas alcanza un 10 % se genera un fenómeno de gelación, que se manifiesta por el comportamiento no asintótico de la gráfica de sedimentación.

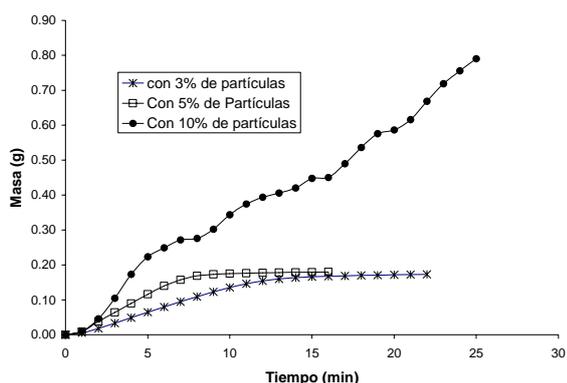


Figura 1. Curvas de sedimentación de partículas de wollastonita en el sol de sílice para 3, 5, y 10% en peso de partículas con respecto al sol de sílice.

Con el fin de preparar suspensiones con mayor porcentaje de partículas, se usó éster de fosfato como agente dispersante, en un porcentaje del 3% con respecto a la masa de partículas. Este dispersante de fosfato actúa sobre las partículas generando efectos de repulsión electrostática e impedimento estérico entre las partículas lo que permite disminuir las velocidades de sedimentación en las suspensiones [16-18]. A través de la adición del agente dispersante, se logró aumentar hasta un 15% el porcentaje de partículas que lograba soportar el sol sin mostrar gelificación de la suspensión, ya que el dispersante logra disminuir la viscosidad de dicha suspensión. Además se observó que el dispersante permite reducir la velocidad de sedimentación de las partículas, obteniéndose de esta forma suspensiones más estables, como lo muestra la figura 2. Con el fin de garantizar la estabilidad de las suspensiones conteniendo una apropiada cantidad de partículas, se tomó como porcentaje óptimo 10% de partículas de wollastonita, utilizando 3% de éster de fosfato respecto a la masa de las partículas.

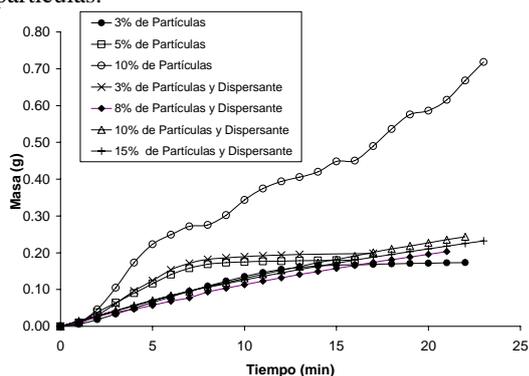


Figura 2. Efecto del dispersante durante la sedimentación para porcentajes de partículas wollastonita entre 3 y 15%.

### 3.2. Caracterización de los recubrimientos.

La observación de los recubrimientos obtenidos a través del microscopio óptico, permite concluir, que tanto la primera capa de sílice como la segunda capa de sílice que contiene las partículas de wollastonita se encuentran

libres de defectos y grietas. Los recubrimientos presentan buena cantidad de partículas homogéneamente distribuidas, como se ilustra en la figura 3, evidenciando el efecto del éster de fosfato como dispersante.

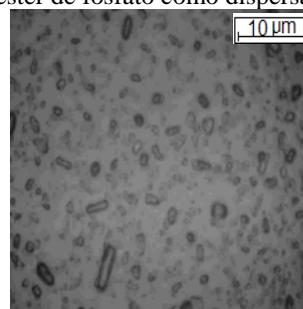
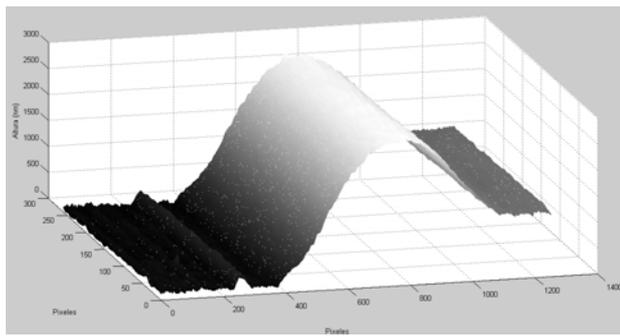


Figura 3. Fotomicrografía óptica del recubrimiento con un 10% de partículas de wollastonita dispersas.

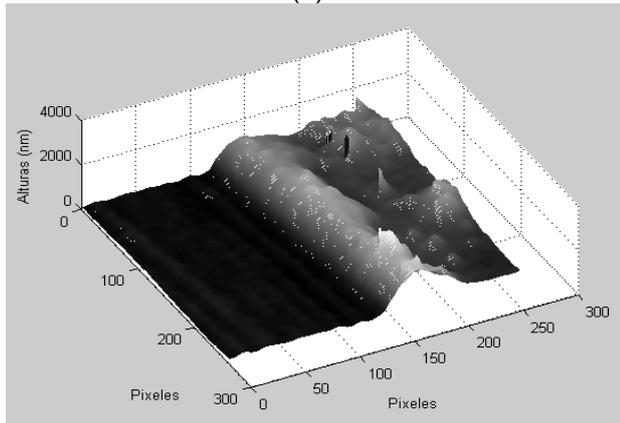
La determinación del espesor de los recubrimientos con y sin partículas, depositados a diferentes velocidades de extracción, se realizó utilizando microscopía holográfica digital y se resumen en la tabla 1. En todos los casos, el sol de sílice, recubre las partículas en forma uniforme. El espesor del recubrimiento es constante en las áreas entre partículas y aumenta en los puntos donde se ubican las partículas (figura 4). La disminución en el espesor del recubrimiento con partículas, en las zonas ubicadas entre las partículas, se debe principalmente a que el éster de fosfato disminuye la viscosidad de la suspensión generando así un mayor drenaje de la solución durante la extracción del sustrato cuando se realiza el proceso de deposición.

Velocidad (cm/min)	Espesor sin partículas (µm)	Espesor con partículas (µm)
4.1	0.50±0.02	0.42±0.02
8.8	0.58±0.02	0.51±0.02
11.1	0.88±0.02	0.80±0.02
15.6	1.05±0.02	0.94±0.02
18.1	1.10±0.02	1.00±0.02

Tabla 1. Espesores de los recubrimientos con y sin partículas, para velocidades de extracción entre 4.1cm/min y 18.1 cm/min.



(a)



(b)

Figura 4. Reconstrucción de perfiles por medio de la técnica holográfica digital (a) recubrimiento sin partículas a 18.1cm/min, (b) recubrimiento con partículas a 4.1cm/min.

### 3.3. Bioactividad de los recubrimientos.

Se detectaron fases apatíticas en la superficie de los recubrimientos después de 5 días de inmersión en SBF. En este periodo de tiempo, la formación de las fases apatíticas se limita a la parte superior y alrededor de las partículas de wollastonita, quienes a su vez aportan el calcio necesario para la reacción. Después de 33 días de inmersión en SBF, la capa apatítica se presenta sólida y homogénea y ocupa mayor área en la probeta. Las fases apatíticas se presentan por el intercambio iónico generado entre la solución fisiológica simulada y el recubrimiento, lo cual promueve un enriquecimiento en calcio y fósforo en la superficie de las muestras permitiendo la solidificación de dichas fases [14, 26, 27].

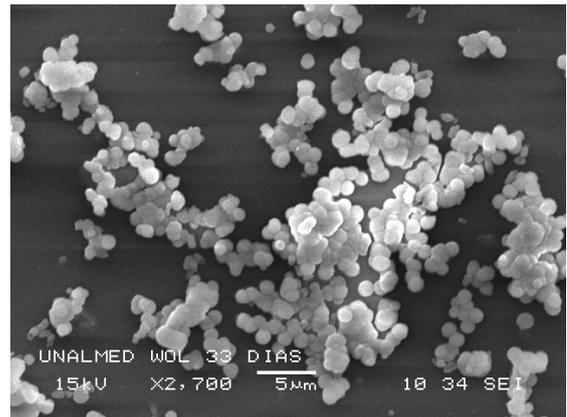


Figura 3. Fases apatíticas formadas en el recubrimiento doble capa con 10% de partículas de wollastonita dispersas después de 33 días de inmersión en SBF.

### 3. CONCLUSIONES.

Los resultados obtenidos demuestran la posibilidad de poder bioactivar recubrimientos de sílice obtenidos por sol-gel y depositados sobre acero inoxidable 316L, a través de la incorporación de partículas de wollastonita homogéneamente distribuidas en la matriz de sílice, dichas partículas de wollastonita actúan como puntos de nucleación y crecimiento de las fases bioactivas a partir de los primeros 5 días de inmersión de las muestras en un fluido fisiológico simulado, pero estas fases apatíticas se solo a los 33 días de inmersión logran crecer en forma homogénea sobre la superficie del sustrato recubierto.

El análisis de los espesores y la estabilidad de las suspensiones permiten concluir que el éster de fosfato como dispersante actúa en forma eficaz, ya que genera una buena dispersión y disminuye la velocidad de sedimentación de las partículas de wollastonita en los soles de sílice, pero al disminuir la viscosidad de la suspensión, disminuyen el espesor de los recubrimientos con partículas.

### 4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Truyen, et al., "Catalytic Coatings on Stainless Steel prepared by sol-gel route," *Thin Solid Films*, Vol. 495, pp. 251-261, 2006.
- [2] A. Balamurugan, G. Balossier, and S. Kannan, "Elaboration of sol-gel derived apatite films on surgical grade stainless steel for biomedical applications," *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 2288-2293, 2006.
- [3] C. X. Shen, Y. C. Chen, and C. J. Lin, "Corrosion Protection of 316L stainless steel by a TiO<sub>2</sub> nanoparticle coating prepared by sol-gel method," *Thin Solid Films*, Vol. 489, pp. 130-136, 2005.

- [4] M. Atik, et al., "Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO<sub>2</sub> coatings," *Materials Science Letters*, Vol. 13, pp. 1081-1085, 1994.
- [5] P. Galliano, et al., "Sol-Gel coating on 316L for Clinical Applications," *Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 13, pp. 723-727, 1998.
- [6] C. S. Yip, et al., "Thermal spraying of Ti-6Al-4V hydroxyapatite composites coatings: powder processing and post-spray treatment " *Materials Processing Technol*, Vol. 65, pp. 73-79, 1997.
- [7] H. H. Rodríguez, G. Varga, and D. A. Cortés, "Electrophoretic deposition of bioactive wollastonite and porcelain-wollastonite coatings on 316L stainless steel " *Ceramics international*, Vol. In press corrected proof 2007.
- [8] A. Conde and J. J. De Damborenea, "Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings " *Corrosion Science* Vol. 44, pp. 1555-1567, 2002.
- [9] A. Balmurgan, S. Kannan, and S. Rajeswari, "Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless steel in simulated body fluid environment," *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 4202-4205, 2003.
- [10] M. Atik and J. Zarzycki, "Protective TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> coatings on stainless steel sheets prepared by dip-coating," *Materials Science Letters*, Vol. 13, pp. 1301-1304, 1994.
- [11] T. L. Metroke, R. L. Parhill, and E. T. Knobbe, "Passivation of metal alloys using sol-gel derived materials - a review," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 41, pp. 233-238, 2001.
- [12] T. Kokubo, H. M. Kim, and M. Kawashita, "Novel bioactive materials with different mechanical properties," *Biomaterials* Vol. 24, pp. 2161-2175, 2003.
- [13] C. Ohtsuki, T. Kokubo, and T. Yamamuro, "Mechanism of apatite formation on CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses in a simulated body fluid.," *Non Crystalline*, Vol. 143, pp. 84-92, 1992.
- [14] C. Garcia, S. Ceré, and A. Durán, "Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L," *Non-Crystalline Solids*, Vol. 348, pp. 218-224, 2004.
- [15] C. García, Silvia Ceré, and Alicia Durán, "Recubrimientos bioactivos sobre aleaciones de titanio depositados por la técnica sol-gel," *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, Vol. 037, pp. 129-140, 2006.
- [16] A.K. Maiti and B. Rajender, "Terpineol as a dispersant for tape casting yttria stabilized zirconia powder," *Materials Science and Engineering*, Vol. A333, pp. 35-40, 2002.
- [17] R. E. Becker and W. R. Cannon, "Source of water and its effect on tape casting barium titanate," *American Ceramic Society*, Vol. 73, pp. 1312-1317, 1990.
- [18] E. Roncari, et al., "Tape casting of AlN-SiC-MoSi<sub>2</sub> composites," *European Ceramic Society*, Vol. 24, pp. 2303-2311, 2004.
- [19] H. Ging, W. Li, and I. Linc, "Optimized phosphate ester structure for the dispersion of nano-sized barium titanate in proper non-aqueous media," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 294, pp. 212-220, 2007.
- [20] J. García and D. Velásquez, "Three-dimensional contouring with digital holography," *Revista de la Sociedad Colombiana de Física*, Vol. 38, pp. 177-180, 2006.
- [21] J. Garcia, J. Herrera, and D. Velásquez, "Improvement of the signal-to-noise ratio in digital holography," *Revista Mexicana de Física*, Vol. 51, pp. 76-81, 2005.
- [22] T. Kokubo, et al., "Chemical reaction of bioactive glass and ceramics with a simulated body fluid," *Materials science: Materials in medicine*, Vol. 3, pp. 79-81, 1992.
- [23] A. Rámila and M. Vallet-Regí, "Static and dynamic in vitro study of a sol-gel glass bioactivity," *BIOMATERIALS*, Vol. 22, pp. 2301-2306, 2001.
- [24] T. Kasuga, et al., "Compositional dependence of formation of an apatite layer on glass-ceramics in simulated physiological solution," *Materials science*, Vol. 22, pp. 3721-3724, 1987.
- [25] C.Y. Kim, A.E. Clark, and L.L. Hench, "Early stages of calcium-phosphate layer formation in bioglasses," *Non Crystalline solids*, Vol. 113, pp. 195-202, 1989.
- [26] G. W. Hastings, "Biomedical engineering and materials for orthopaedic implants," *Phys E: Sci. Instrum.*, Vol. 13, pp. 599 - 607, 1980.
- [27] Y. Zhang, et al., "Bioactive behaviors of porous apatite- and wollastonite-containing glass-ceramic in two kinds of simulated body fluid," *Materials Research Society*, Vol. 18 pp. 433-441, 2003.