

## OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATOS DE CALCIO SOBRE Ti6Al4V ELI MEDIANTE ELECTRODEPOSICIÓN CATÓDICA

### Obtaining of calcium phosphate coatings on Ti6Al4V ELI by cathodic electrodeposition

#### RESUMEN

En este estudio se obtuvo recubrimientos de fosfatos de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V ELI ASTM F-136, los cuales fueron previamente tratados a partir de una mezcla de ácidos HCl: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O (1:1:1), con el fin de obtener una mayor rugosidad y así mejorar la adherencia del depósito. Las variables estudiadas fueron agitación (600 y 800 rpm), temperatura (25 y 60°C) y voltaje (-9 y -15 V). Los depósitos obtenidos se caracterizaron por SEM-EDS y TF-IR. se pudo concluir que a temperatura ambiente no hay precipitación de fosfatos, y a 60°C se obtuvieron relaciones Ca/P entre 1.35 y 2.3.

**PALABRAS CLAVES:** Biomaterial, Bioactividad, Fosfato de calcio, Electrodeposición.

#### ABSTRACT

*In this study calcium phosphate coatings was deposited on substrates of Ti6Al4V ELI ASTM F-136, which previously were treated from acid mixture HCl: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O (1: 1: 1), with the purpose of obtaining a greater roughness and to improve the adhesion of the deposit. The variables studied were agitation (600 and 800 rpm), temperature (25 and 60°C) and voltage (- 9 and -15 V). The deposits obtained were characterized by SEM-EDS and TF-IR, it was possible to be concluded that is not phosphate precipitation at room temperature, and at 60°C the relations Ca/P were between 1,35 and 2.3.*

**KEYWORDS:** Biomaterial, Bioactivity, Calcium phosphate, Electrodeposition

#### 1. INTRODUCCIÓN

El campo de investigación referente a los biomateriales ha adquirido gran auge, debido a que millones de personas en el mundo sufren alguna fractura o discapacidad, y se ven obligados a utilizar prótesis para suplir la falta de un órgano o parte de él [1].

Es bien conocido que el Ti y sus aleaciones son los materiales más empleados por la industria biomédica para estos implantes; debido a su resistencia mecánica, a su resistencia a la corrosión por fluidos y tejidos corporales, de igual manera posee una aceptable compatibilidad con el cuerpo humano [1,2]. Entre estas aleaciones la más utilizada es Ti6Al4V, la cual forma una capa de óxido de Ti que pasiva el material protegiéndolo de la corrosión.

Sin embargo, esta capa no es muy estable y se desprende con facilidad, lo cual conlleva a que el material disminuya sus propiedades biocompatibles, ya que no se posee buena bioconducción, bioactividad y citocompatibilidad porque el Al y el V suelen ser tóxicos y tener reacciones secundarias desfavorables para los tejidos del cuerpo humano [5]. Además, la migración de iones metálicos puede causar una respuesta adversa, y desarrollar una serie de eventos que pueden culminar en graves lesiones de los tejidos óseos. A su vez, los

implantes metálicos no son capaces de generar unión natural al tejido óseo sin cementación o fijación externa.

Por tal motivo, aparecen algunas expectativas interesantes por la vía de los recubrimientos biocerámicos, tales como los fosfatos de calcio, que hacen que la superficie del implante se vuelva bioactiva.

Estos recubrimientos pueden obtenerse a partir de varias técnicas como: electrodeposición, plasma spray, sol gel, etc., entre las cuales la deposición electrolítica es la más ventajosa [1][2]. Por esta razón es objeto de nuestro estudio.

Cabe mencionar que con la presente investigación, se ayudará a comprender el efecto que tienen algunas variables de la celda electrolítica en el proceso de electrodeposición de los fosfatos de calcio.

#### 2. MATERIALES Y MÉTODOS

##### 2.1. Preparación superficial de las muestras de Ti6Al4V ELI.

Las muestras empleadas de Ti6Al4V ELI, poseen forma de disco, cuyas dimensiones son 12 mm de diámetro con

#### ENELFO MILLAN. CASTRO

Estudiante de Ingeniería Metalúrgica.  
Universidad Industrial de Santander

#### HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.c  
Investigador  
Universidad Industrial de Santander  
[johu31@hotmail.com](mailto:johu31@hotmail.com)

#### DARIO YESID PEÑA B.

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

Grupo de Investigaciones en Corrosión.

2 mm de espesor. Estas fueron desbastadas con papel lija de carburo de silicio hasta 1500. Posteriormente las muestras se sumergieron en una mezcla de ácidos a 60 °C durante 25 minutos para remover los óxidos naturales, e incrementar la rugosidad superficial de las muestras. La solución de ácidos tiene una composición: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%, HCl 37% y agua desionizada (relación de volumen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: HCl: H<sub>2</sub>O 1:1:1).

Finalmente se les hizo un desengrasado y limpieza en un baño ultrasónico en acetona durante 15 min.

## 2.2. Montaje de la celda electrolítica.

Se montó la celda (Figura 1) con dos electrodos, en donde se utilizó un cátodo de Ti6Al4V ELI ASTM F136 conectado al polo negativo de la fuente, y un ánodo de grafito conectado al polo positivo; y un electrolito de concentración 0.042M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O y 0.025M NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Además, a la celda se le suministró temperatura y agitación magnética.

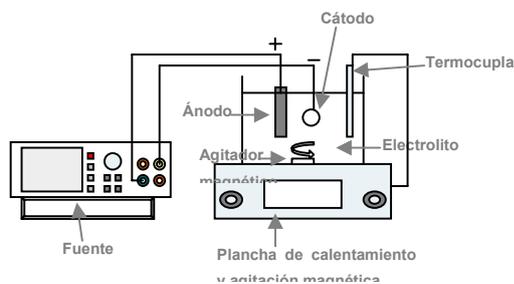


Figura 1. Celda electrolítica.

## 2.3. Realización de pruebas y recolección de datos.

Se desarrollaron los experimentos de acuerdo a las variables: agitación (600 y 800 rpm), temperatura (25 y 60°C) y voltaje (-9 y -15 V). Se mantuvo constante el pH del electrolito (10) y el tiempo (70 min). El proceso de electrodeposición fue controlado potencioestáticamente.

Se evidenció la posible existencia de fosfatos de calcio dentro del recubrimiento, por medio de un análisis FT-IR. De igual manera se analizó la morfología por medio de SEM y se determinó la relación Ca/P de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación Ti6Al4V ELI ASTM F136 por medio de EDS.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 2, muestra los espectros de EDS para los depósitos sobre Ti6Al4V ELI, donde se observan los elementos presentes en el recubrimiento. Para muestras trabajadas a 25°C se tiene presencia de calcio pero no de fósforo (fig. 2a), lo cual permitiría afirmar que no hubo precipitación de fosfatos de calcio sobre el sustrato de Ti6Al4V ELI. En los espectros para las muestras trabajadas a 60°C (fig. 2b) si hay presencia de calcio y

fósforo dentro del recubrimiento, lo que indica que posiblemente hubo precipitación de fosfatos de calcio sobre la superficie del sustrato.

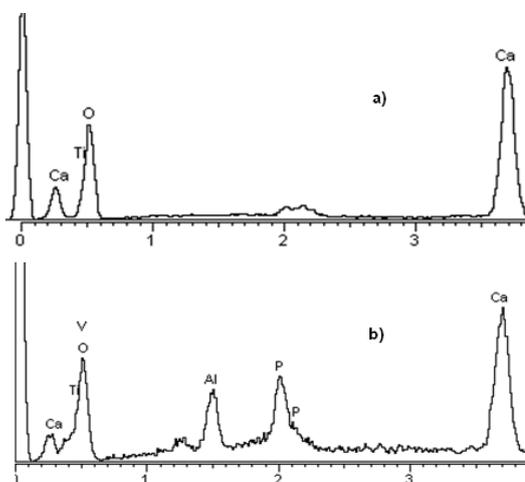


Figura 2. Espectros de EDS para deposiciones a a) 25°C y b) 60°C.

En la tabla 1, se muestra el valor de la relación Ca/P presente en los recubrimientos obtenidos a condiciones de 60 °C. En donde se observa que para un mismo voltaje, se aumenta la relación Ca/P al aumentar la agitación de 600 a 800 rpm.

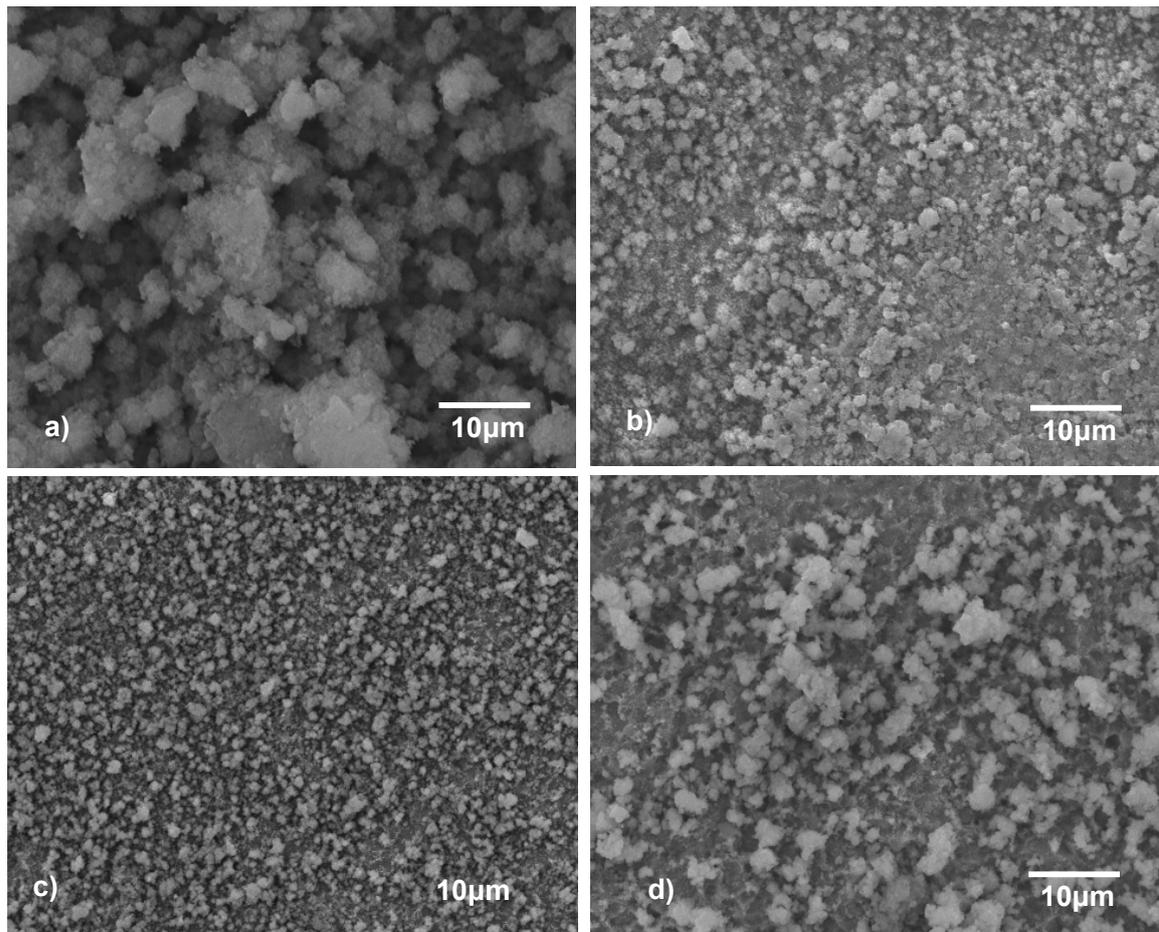
Muestra	Voltaje (V)	Agitación (rpm)	Ca/P
A	-9	600	1.35
B	-9	800	1.85
C	-15	600	1.76
D	-15	800	2.30

Tabla 1. Relaciones Ca/P de los recubrimientos obtenidos a 60°C

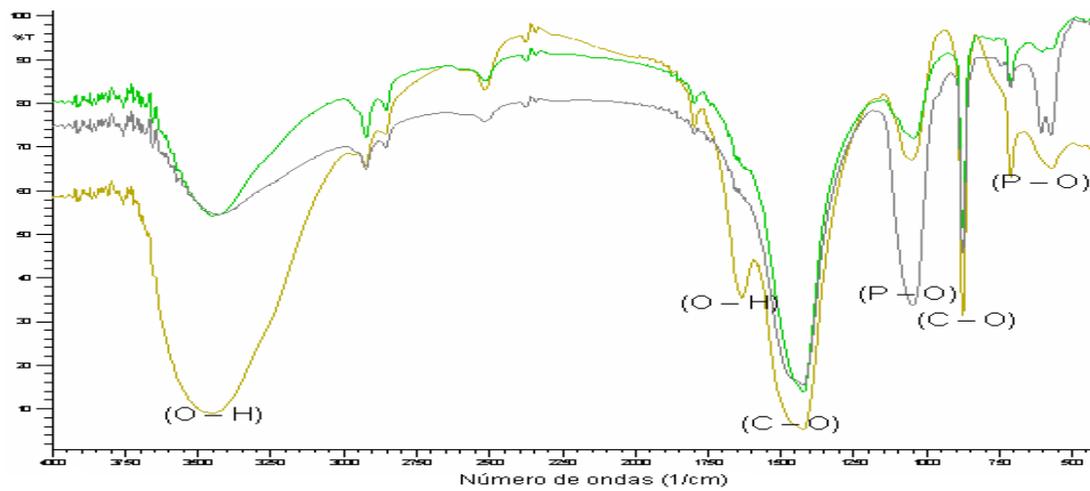
También se puede ver que para un mismo valor de agitación se aumenta la relación Ca/P al aumentar el voltaje de 9 V a 15 V.

Según los espectros de TFIR figura 4, se puede ver la banda del enlace (P-O) formando fosfato PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> a 565, 610, 960, y 1050 cm<sup>-1</sup> (número de ondas). A 870, 1450 se nota la presencia del enlace (C-O) formando carbonato CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, y una posible apatita carbonatada [1][3]. A 1650, 3440 y 3750 cm<sup>-1</sup> está la banda del enlace (O-H) que indica la presencia de OH<sup>-</sup> e hidratos en el recubrimiento. El (C-H) se detecta a 2875 cm<sup>-1</sup> [1][3][6].

Tal como se observa en la figura 3, se obtuvieron recubrimientos con una morfología aproximadamente porosa, y entre ellos, los que fueron depositados a una temperatura de electrólisis de 60°C mostraron granos columnares tal como se observa en la figura 3a.



**Figura 3.** Micrografías de los recubrimientos a) A, b) B, c) C y d) D.



**Figura 4.** Espectros de infrarrojo para recubrimientos a 25 °C (amarillo y verde) y a 60 °C (gris).

## DISCUSIÓN

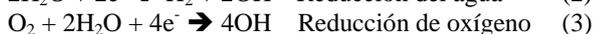
El proceso podría llevarse a cabo en tres etapas, y las posibles reacciones que ocurren son [1]:

### 1) Reacciones electroquímicas:

En el ánodo (grafito) podrían ocurrir reacciones de oxidación:



En el cátodo (probeta de Ti6Al4V ELI ASTM F136) podrían ocurrir reacciones de reducción:

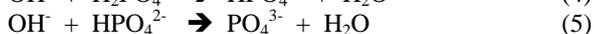
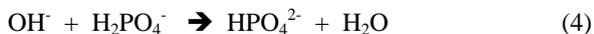


Muestra	Ganancia de peso (mg)	Densidad de corriente promedio (A/cm <sup>2</sup> )
A	1,15	0,654
B	2,43	0,566
C	0,67	1,195
D	1,70	1,124

**Tabla 2.** Relaciones entre las densidades de corriente y la ganancia de peso

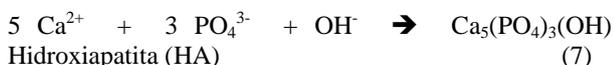
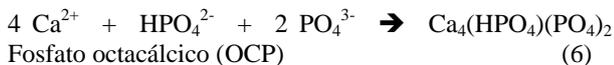
### 2) Reacciones ácido-base:

La generación de OH<sup>-</sup> en el cátodo podría inducir las siguientes reacciones:



### 3) Reacciones de precipitación:

Podrían precipitarse diferentes tipos de fosfatos de calcio sobre la superficie del cátodo, dependiendo de los iones presentes:



Los recubrimientos de fosfatos de calcio obtenidos por electrodeposición catódica son porosos, debido a que la formación de estos se inicia con la atracción de los iones Ca<sup>+2</sup> hacia el cátodo, en donde interaccionan fuertemente con el Ti y se crea una capa adherente que luego atrae a los fosfatos PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y a OH<sup>-</sup>; y se van precipitando los fosfatos de calcio [3,5,8]. A medida que va creciendo el espesor del recubrimiento, las partículas van a tener menos interacción con el sustrato y se van a acomodar de una manera diferente [5][6][8].

A temperatura de 25°C no hay precipitación de fosfatos de calcio probablemente a que a temperatura y presiones

normales, la mayoría de los fosfatos no son solubles en agua. Al suministrarle temperatura de 60°C al sistema, se disuelven los fosfatos en el electrolito, y se activan las reacciones de precipitación de fosfatos de calcio sobre la superficie.

Al analizar los valores de relación Ca/P se puede ver que ésta aumenta a medida que se incrementa la agitación del electrolito, debido a que se da una mayor movilidad de los iones y una mayor transferencia de masa, favoreciendo más el transporte de Ca<sup>+2</sup> que el de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. La gran movilidad de iones (a temperatura de 60 °C y 800 rpm) condujo a una disminución de la conductividad del electrolito, debido a que las interacciones asociativas entre los iones dificultan la conducción de la corriente.

En los recubrimientos obtenidos a un mismo voltaje, se tiene que para mayor agitación, se va a obtener más ganancia de peso; sin embargo, no hay buena uniformidad. Esto evidencia que al aumentar la agitación del electrolito se aumenta el movimiento de sus moléculas, pero dicho movimiento podría llegar a ser caótico y producir un desorden en la electrodeposición de fosfatos de calcio sobre la superficie del cátodo; y debido a que la densidad de corriente que se distribuye a través de la superficie del electrodo es menor, se depositaría masa con mala adherencia en algunos lugares de la superficie.

Con el análisis de los espectros infrarrojos se podría esperar la formación de fosfatos de calcio sobre la superficie de la muestra ya que hay la presencia de los iones PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y de OH<sup>-</sup>.

Cuando se tiene iones carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) presente en el recubrimiento se podrían formar apatitas carbonatadas, las cuales disminuyen la cristalinidad del fosfato, y dan valores de la relación Ca/P por encima de 1,67. [4].

También se observa que al aumentar el voltaje catódico en la electrodeposición se aumenta la cristalinidad del la apatita [4].

## CONCLUSIONES

La precipitación de fosfatos de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V ELI no es posible a 25° C, para las condiciones de trabajo.

Al aumentar la agitación del electrolito se aumenta la relación Ca/P.

A mayor voltaje se tiene mayor valor de relación Ca/P.

Se obtuvo apatita carbonatada para todos los casos, la cual es muy similar a la que se encuentra en el tejido vivo.

## REFERENCIAS

[1] X. Lu, Z. Zhao, Y. Leng. Journal of Cristal Growth 284 (2005) 506-516.

- [2] C. Guzmán, C. Piña and N. Murguía. *Revista Mexicana de Física* 51(3) 284-293.
- [3] H. Zhang, D. Simpson, S. Kumar, R. Smart. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 291 (2006) 128-138.
- [4] J. Park, D. Lee, K. Oh, Y. Lee. *Materials Letters* 60 (2006) 2573-2577.
- [5] J. Wiff, V. Fuenzalida, J. Arias, M. Fernández. Hidrotermal-Electrochemical  $\text{CaTiO}_3$  coatings as precursor of a biomimetic calcium phosphate layer. *Materials Letters* xx (2006) xxx-xxx.
- [6] Y. Yang, K. Kim, C. Agrawal, J. Ong. *Biomaterials* 24 (2004) 2927-2932.
- [7] W. Shih, S. Wang, W. Li, M. Hon, M. Wang. The phase transition of calcium phosphate coatings deposite on Ti6Al4V substrate by an electrolythic method. *Journal of Alloys and Compounds* xxx (2006) xxx-xxx.
- [8] X. Xiao, R. Liu, Y. Zheng. *Materials Letters* 59 (2005) 1660-1664.