

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATOS DE CALCIO SOBRE Ti6Al4V MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Electrochemical Evaluation of Calcium Phosphate coatings on Ti6Al4V by Electrochemical Impedance Spectroscopy.

RESUMEN

Se evaluaron recubrimientos Ca-P obtenidos por un método potencioestático catódico a partir de una solución sobresaturada en iones calcio y fósforo, mediante EIS, con el fin de caracterizar el comportamiento electroquímico en un fluido simulado Ringer's. El pH (5.0 y 10.0), concentración de Ca/P de la solución precursora del recubrimiento (Ca/P) (1.00 y 1.5) y voltaje catódicos (9 V, 12V y 15V), influyen sobre la respuesta resistiva. Las relaciones Ca/P en el recubrimiento se ha cuantificado por medio de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) y la morfología del depósito obtenido fueron analizadas por medio del Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

PALABRAS CLAVES: EIS, fosfato de calcio, osteoconductor, osteoactivo recubrimientos bioactivos.

ABSTRACT

In this work calcium phosphate coatings have been obtained by a cathodic potentiostatic method and they were evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS) with the purpose to characterize the electrochemical behavior in a simulated fluid type Ringer's. The pH (5,0 - 10,0), concentration calcium and phosphorus of the precursory solution of the coating (Ca/P) (1,0 - 1,5) and voltage cathodic (9 v, 12v and 15v), have influenced in the resistive answer. The relations Ca/P in the coating have been quantified by means of Spectroscopy of Energía Dispersa (EDS) and the morphology of the obtained deposit was analyzed by the SEM.

KEYWORDS: Bioactives coverings, osteoconductive, osteoactive, calcium phosphate, EIS.

YEZID ORLANDO GARCIA

Ingeniero Metalúrgico.
Estudiante de Maestría en Ingeniería Metalúrgica.
Universidad Industrial de Santander
Grupo de Investigaciones en Corrosión
yesogapo@hotmail.com

HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.c
Investigador
Universidad Industrial de Santander
Grupo de Investigaciones en Corrosión
dociq11@uis.edu.co

DARIO YESID PEÑA B.

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.
Profesor Asistente
Universidad Industrial de Santander
Grupo de Investigaciones en Corrosión
dypena@uis.edu.co

CUSTODIO VÁSQUEZ Q.

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.
Profesor Titular
Universidad Industrial de Santander
Grupo de Investigaciones en Corrosión
custodio@uis.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

Los biomateriales son empleados en los seres humanos con el objetivo de mejorarles su vida en lo referente a contrarrestar una lesión, o bien para la sustitución o modificación de su anatomía o de un proceso fisiológico.

A raíz de lo antes mencionado los materiales metálicos han encontrado aplicaciones como biomateriales, ya que poseen buenas propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión [4,5]. Por tal razón la aleación Ti6Al4V actualmente se emplea por formar una capa espontánea al ser expuesta al ambiente, ocasionando la formación de una capa de TiO₂ del orden nanométrico, la cual es muy estable termodinámicamente; esta capa le ofrece al sustrato de Ti6Al4V altas resistencias a la corrosión,

pero lamentablemente esta capa no es muy adherente y cuando está sometida a desgaste se desprende, lo que conlleva a que la biocompatibilidad se vea afectada. De igual manera la bioactividad que presenta este tipo de materiales no es muy buena [4].

Las capas de fosfato de calcio (Ca-P) tienen una gran aplicación debido a que mejoran la bioactividad de los implantes de titanio a nivel dental y ortopédico - traumático. Las investigaciones han conducido a la síntesis de las biocerámicas basadas en fosfatos de calcio, que tengan buena resistencia mecánica y que puedan llevar a la correcta regeneración de hueso [1].

El fosfato de calcio más utilizado en la fabricación de implantes es la HA (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), con una relación

molar aproximada de (Ca/P): 1,67. Este es el compuesto más parecido al componente mineral de los huesos [2]. Ricardo Souto, en el 2002, caracterizó la degradación de recubrimientos de HA sobre Ti6Al4V sometidas a un fluido fisiológico simulado por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica, en este caso el recubrimiento de HA fue obtenido por la técnica de Spray plasma [5], en el mismo año Sridhar depositó y caracterizó hidroxiapatita electroforeticamente sobre un acero 316L, estudiando así las propiedades electroquímicas por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), después de haber sido sometido por 200 horas en SBF [5]. Xiong Lu, estudió el crecimiento de los cristales de fosfato de calcio bajo atmósfera controlada por deposición electroquímica, se realizó deposición catódica de fosfato de calcio sobre titanio comercial bajo atmósfera controlada, llegaron a la conclusión que en atmósfera de N₂ se obtuvo HA, de igual manera en atmósfera de CO₂ se obtuvo OCP y finalmente en atmósfera de aire se obtenía una mezcla de OCP y HA [3].

Existen varias técnicas para depositar Ca-P sobre titanio [3,5]. Entre estas, la más común es la deposición electroquímica (ED). La facilidad de procesamiento y control de variables del proceso y la economía, ha hecho de este método una gran alternativa [3,5] por estas razones fue la técnica empleada en el presente estudio para obtener los recubrimientos de fosfatos de calcio. El objetivo fue estudiar el efecto de variables tales como voltaje, composición química del electrolito precursor del recubrimiento y pH; en la morfología y el tipo de fosfato de calcio obtenido sobre el Ti6Al4V ELI ASTM F-136 y por otro lado obtener la respuesta electroquímica cuando son sometidos a una solución simulada tipo Ringer's.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Materiales

El material estudiado fue la aleación Ti6Al4V ELI, cuya composición se presenta en la tabla 1. Muestras con formas cilíndricas de diámetro 12 mm y espesor 2 mm 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 composición del electrolito fue: H₂SO₄ al 98%, HCl 37% y agua desionizada (relación de volumen H₂SO₄: HCl: H₂O 1:1:1).

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

Fe(%)	Ti(%)	Si (%)	S (%)	V (%)	Al(%)
0.183	88.66	0.44	0.342	4.119	6.102

Tabla 1. Composición de la aleación de Ti6Al4V ELI.

Posteriormente se realizó la respectiva electrodeposición de fosfato de calcio, para tal fin se realizó un montaje de una celda tipo electrolítica, la cual constaba de dos electrodos, el cátodo Ti6Al4V ELI ASTM F136 conectado al polo negativo de la fuente, y un ánodo de grafito conectado al polo positivo de forma rectangular con dimensiones 30x40x5 mm, la distancia entre ánodo y cátodo se mantuvo en 1 cm, por otro lado los reactivos empleados para preparar el electrolito de trabajo fueron Ca(NO₃)₂·4H₂O y NH₄H₂PO₄ grado analítico. En la presente investigación se partió de una relación Ca/P dentro del electrolito precursor del recubrimiento de 1.00 y 1.50, de igual manera el pH se trabajó en un rango entre 5.00 y 10.00, para tal fin se ajustó con H₃PO₄ y NaOH respectivamente; por otra parte se evaluó la influencia del voltaje aplicado catódicamente entre 9v y 15V. Otras variables operativas del proceso de electrodeposición tales como, agitación, temperatura del electrolito de trabajo y tiempo del proceso de electrodeposición se mantuvieron constantes en el presente estudio producto del resultado de las pruebas preliminares, los valores fueron, 600 rpm, 60 ° C y 1 hora y 10 minutos respectivamente.

Los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados mediante la técnica EIS con el fin de evaluar la estabilidad y resistencia electroquímica cuando estuviera sometido a un medio simulado tipo Ringer's, para tal fin se empleó un potencióstato – galvanostato Gamry. De igual manera, la morfología de los depósitos obtenidos fueron analizados en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), JEOL JSM-6400, con un detector Espectroscopia de Energía Dispersa(EDS) Link Analytical LZ-5, el cual se empleó para determinar la relación Ca/P para determinar que tipo de fosfato depositado.

2.2. Medios y condiciones de ensayo

Todos los ensayos electroquímicos se realizaron con inmersión de las muestras en solución simulada tipo Ringer's (tabla 2). que simula la composición en iones del medio fisiológico simulado humano [4].

Componente	Concentración en la solución Ringer's (gdm ⁻³)
NaCl	8.6
CaCl ₂	0.48
KCl	0.3

Tabla 2. Composición de la solución fisiológica simulada tipo Ringer's[5].

Los ensayos se realizaron en una celda plana empleando un potencióstato, en este caso se empleó como electrodo de trabajo la muestra de Ti6Al4V ELI previamente electrodepositada, como contraelectrodo grafito y finalmente como electrodo de referencia calomel

saturado(SCE). El esquema de un ensayo de polarización se presenta en la figura 1.

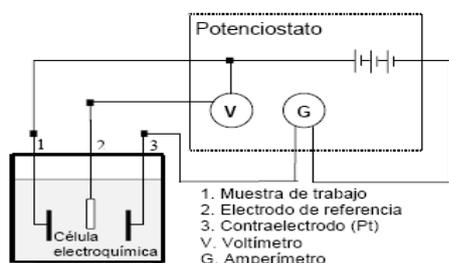


Figura 1. Esquema de un ensayo de polarización.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización Electroquímica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

En la tabla 3. Se presentan las resistencias a la polarización de cada uno de los ensayos establecidos en la presente investigación.

Voltaje (V)	pH	Ca/P en electrolito	Resistencia a la Polarización (Ohm.)	Capacitancia Doble capa (F)
12	10	1.0	6528.2	1.5 E ⁻⁴
12	10	1.5	10930.4	9.7 E ⁻⁵
9	10	1.5	7933.3	1.6 E ⁻⁵
15	10	1.5	4953.4	8.5 E ⁻⁴
12	5	1.5	2606.7	3.2 E ⁻³
12	7	1.5	10457.2	4.7 E ⁻⁴

Tabla 3. Resistencias a la polarización del depósito obtenido en el proceso de electrodeposición

Las resistencias a la polarización más altas y los valores más bajos de capacitancia se observan a las condiciones de 12 V, pH: 10.00 y relación Ca/P en electrolito precursor del recubrimiento de 1.50.

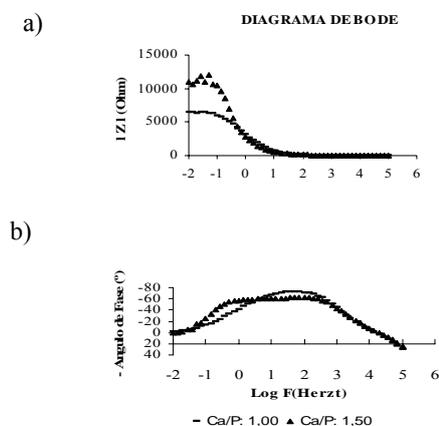


Figura2. Diagramas de Bode, para pH: 10.00, V: -12 v. a) IZI vs Log F, b) - Angulo de fase vs Log F.

Se observa una mayor resistencia a la polarización del deposito obtenido en un electrolito de Ca/P: 1.50, esto se puede observar a media frecuencia en la figura 2a, donde se observa una mayor pendiente para las relaciones Ca/P: 1.50, de igual manera la figura 2b. se presenta un desplazamiento de la grafica hacia la izquierda lo que ocasiona que el sistema tiende a ser menos capacitivo y por lo tanto sus mayores resistencias a la polarización. Además a bajas frecuencias se observaron a una relación Ca/P de 1.50 en el electrolito precursor del recubrimiento, una serie de puntos aleatorios que pueden ser atribuidos a procesos de absorción que pueden llevarse a cabo en la interfaz recubrimiento-electrolito, lo cual puede ser comparado con un proceso inductivo [10], el cual es de interés para este estudio ya que permitiría llegar a dar un resultado a priori de la capacidad de oseointegración del material estudiado.

Las resistencias a la polarización mas altas pueden relacionarse con la distribución de corriente ya que al momento de realizar un proceso de electrodeposición, la conductividad de la solución es muy significativa, por esta razón la cantidad de iones presentes en el electrolito, bajo estas condiciones, es mayor ocasionando una mayor conductividad, y permitirá la formación de recubrimientos mas uniformes, de igual manera la relación Ca/P empleada es más cercana a la relación Ca/P de 1.67, la cual es la de interés en la presente investigación[12].

DIAGRAMA DE BODE

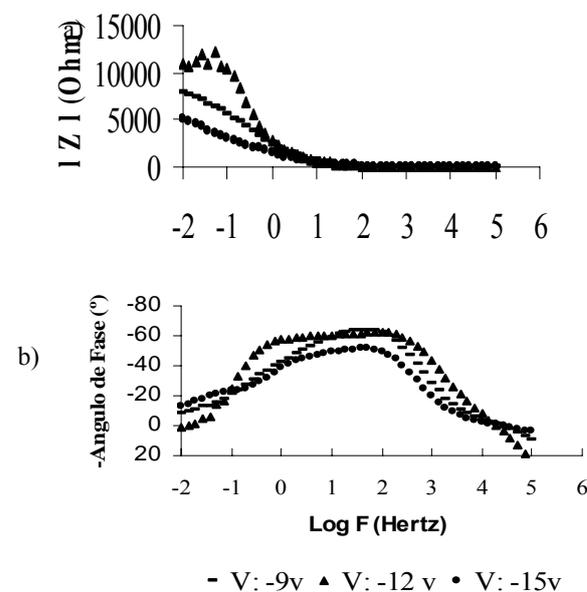


Figura3. Diagramas de Bode, para pH: 10.00, Ca/P: 1.50 en electrolito. a) IZI vs Log F, b) - Angulo de fase vs Log F.

En la figura 3a, se puede observar que la mayor resistencia se obtiene a un voltaje catódico de electrodeposición de 12V, ya que se presentan la mayor pendiente en la figura 3a, a media frecuencia, lo que indica la mayor estabilidad del sistema desde el punto de vista cinético por que presento los mayores valores de resistencia. De igual manera, al comparar la estabilidad electroquímica del recubrimiento obtenido a 9 V y 15 V, se puede observar que a potenciales de 15 V se presentan las menores resistencias, esto se debe a que el voltaje aplicado ocasiona un mayor campo eléctrico entre el cátodo y el ánodo, lo que permite la movilidad o transferencia de masa de los iones Calcio y Fósforo presentes en la solución, pero al ser mas alto, puede producir la formación de poros, lo cual se observaba macroscopicamente. En la Figura 3b, a altas frecuencias es posible observar cambios en la impedancia faradaica por el efecto de los poros.

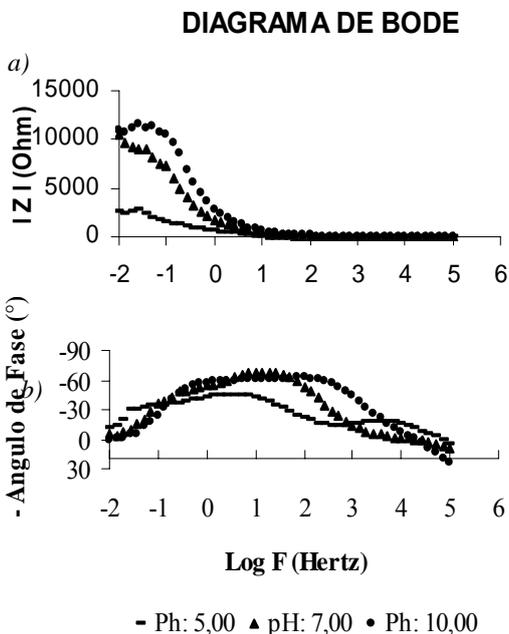


Figura 4. Diagramas de Bode, para V: -12 v, Ca/P: 1.50 en electrolito. a) IZI vs Log F, b) – Angulo de fase vs Log F.

Se obtienen la más elevadas resistencias a la polarización del sistema sustrato – recubrimiento a pH de 10 como lo muestran las figuras 4a y 4b, esto se debe a que a estas condiciones en disolución acuosa, el fosfato existe en cuatro formas. En condiciones de pH muy básico predomina el ión fosfato (PO_4^{3-}), mientras que en situaciones de basicidad intermedia se encuentra en forma de ión fosfato de hidrógeno (HPO_4^{2-}) y en condiciones de acidez baja, el ión dihidrógeno fosfato ($H_2PO_4^-$) [3]. Esto se complementa con los análisis de morfología y caracterización química elemental que se presentan mas adelante, bajo estas condiciones se puede mencionar que el posible fosfato de calcio depositado es la hidroxiapatita por las relaciones obtenidas en dichos análisis. En las figuras 5a-c se presentan los diagramas de

Nyquist, para las condiciones de trabajo empleadas en la obtención de los recubrimientos de fosfato de calcio sobre el sustrato de Ti6Al4V ELI.

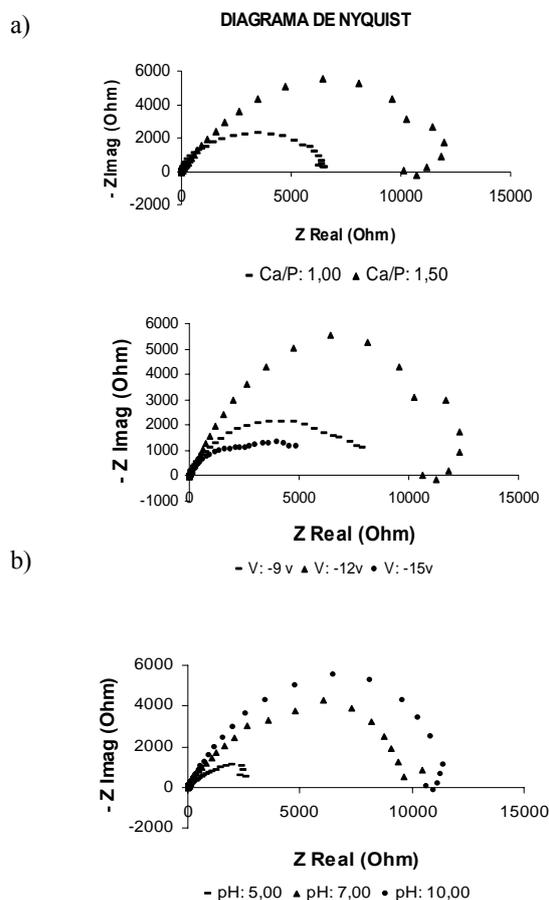


Figura 5a-b. Diagramas de Nyquist, para analizar la influencia de cada una de las variables independientes en el proceso de electrodeposición de fosfato de calcio. a) Ca/P en electrolito de trabajo, b) Voltaje catódico c) pH.

En las figuras 5a, 5b se verifica lo expuesto en el análisis de los diagramas de Bode. De igual manera se observa la tendencia en los diagramas de Nyquist a la formación de una inductancia, que indica un proceso de adsorción de los iones presentes en la solución Ringer's sobre el sustrato de Ti6Al4V ELI previamente electrodepositado, lo cual favorece la oscointegración.

4.1. Caracterización morfológica de los recubrimientos.

Los recubrimientos obtenidos por el método de electrodeposición catódica son uniformes sobre la superficie de la aleación de Ti6Al4V ELI ASTM F-136, en la Figura 6, se observa la influencia del voltaje catódico de electrodeposición sobre la morfología obtenida.

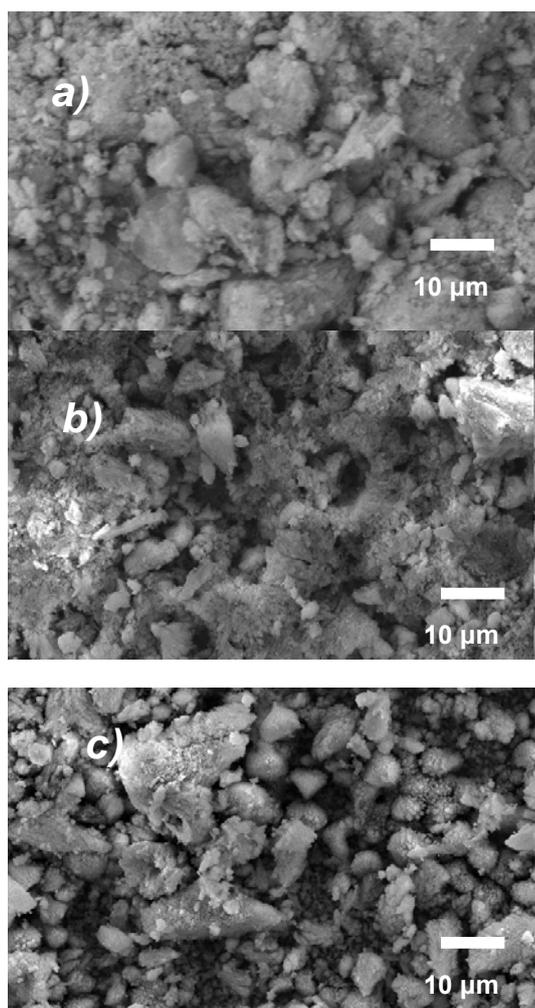


Figura 6. Micrografías de SEM de los recubrimientos aplicados, Agitación 600 rpm, Tempertauta 60°C, relación Ca/P en solución supersaturada 1.5, pH: 10.0 a) V: -9V , b)V:-12 V, c)V:-15 V.

En la figura 6. se evaluó la influencia del voltaje el cual es el encargado de generar el campo eléctrico para que tenga lugar el transporte de los iones presentes en la solución y posterior electrodeposición de los mismos. Se observa que la morfología obtenida tiende a una forma esferoidal, de igual manera se obtienen morfologías mas homogéneas a voltajes de catódicos entre 9 y 12 voltios. Además se puede mencionar que son mas compactos, lo que posiblemente ocasionaría que el recubrimiento obtenido tenga mayor resistencia a la polarización, lo cual esta totalmente de acuerdo con lo expuesto en el análisis de los datos electroquímicos; por otro lado se observan granos más gruesos a bajos voltajes, ésto se debe a que el campo eléctrico era mas bajo lo que permitía un crecimiento mas controlado del grano a diferencia de los voltajes mas elevados que ocasionaban un desprendimiento del deposito formado, y la neoformación de nuevos depósitos lo que conllevaría a granos de menor tamaño.

4.2. Caracterización química de los recubrimientos.

El SEM tiene la posibilidad de realizar análisis químico puntual mediante Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS), un espectro representativo se esquematiza en la figura 5.

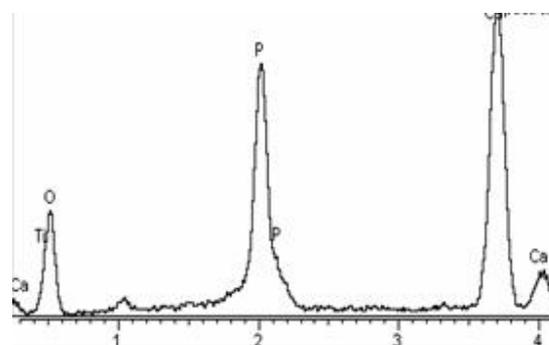


Figura 7. EDS del recubrimiento aplicado, con una Agitación 600 rpm, Temperatura: 60°C, relación Ca/P en solución supersaturada 1.5, pH: 10.0 y V: -9v.

En la tabla 3. Se presentan las relaciones Ca/P en el depósito, para cada una de las micrografías esquematizadas en la figura 6.

Voltaje(V)	pH	Ca/P en electrolito	Ca/P en el recubrimiento
-9	10.0	1.5	1.68
-12	10.0	1.5	1.67
-15	10.0	1.5	1.655

Tabla 4. Relaciones Ca/P del depósito obtenido en el proceso de electrodeposición.

Los fosfatos de calcio obtenidos en este trabajo sobre los sustratos de Ti6Al4V ELI, por el método de electrodeposición catódica, posiblemente son Hidroxiapatita (HA) $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, cuya relación teórica molar es Ca/P 1.67 [6].

5. CONCLUSIONES

Por medio de la técnica de electrodeposición catódica a voltajes de 12 V, pH de 10, relaciones de Ca/P en el electrolito de trabajo de 1.50, agitación de 600 rpm y temperaturas de 60°C, se pueden obtener Hidroxiapatitas equivalentes a las apatitas biológicas, esto fue confirmado por medio de la técnica EDS, ya que reportó relaciones molares de Ca/P cercanas a 1.67 que corresponde a la Hidroxiapatita (HA) $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$. De igual manera el depósito con las relaciones más cercanas a la HA, dieron lugar a resistencias a la polarización más altas lo que permite concluir que puede existir una mayor estabilidad electroquímica del recubrimiento de fosfato de calcio cuando es expuesto a un fluido simulado tipo Ringer's.

6. AGRADECIMENTOS

Los autores dan los más sinceros agradecimientos al Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC), a Colciencias y a la empresa Quirúrgicos Especializados S.A.

7. BILIOGRAFÍA

- 1) R. Sastre Muñoz, (2003). "Biomateriales". CYTED.
- 2) D. Buddy, (1996) "Biomaterials Science An Introduction to Materials in Medicine".
- 3) X. Lu, Z. Zhao, Y. Leng, 2005 "Calcium phosphate crystal growth under controlled atmosphere in electrochemical deposition".
- 4) S. Ricardo, 2002 "Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopedic Ti6Al4V in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy".
- 5) T.M. Sridhara (et al), 2002. "Preparation and characterization of electrophoretically deposited hydroxyapatite coatings on type 316L stainless steel".
- 6) Asensio L (2004)
- 7) D. Jean-Paul (et al). 2005. "One layer, two layers, etc. An introduction to the EIS study of multilayer electrodes. Part 1: Theory".
- 8) F. Viatcheslav (et al).2005. "Diffusion impedance and equivalent circuit of a multilayer film".
- 9) J. Park, Doung (et al). 2006 "Bioactivity of calcium phosphate coatings prepared by electrodeposition in a modified simulated body fluid".
- 10) C. Gabrielli, M. Keddam, (1995). Contribution of Electrochemical Impedance Spectroscopy to the investigation of the Electrochemical Kinetics.
- 11) J. Pan, D. Thierry. 1995. Electrochemical Impedance Spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application.
- 12) <http://nanoquimica.awardspace.com/electrodep.htm>.