

# Preparación de recubrimientos de hidroxiapatita a partir de precursores de tipo sol-gel

**Eduardo Peón Avés, Eva Fernández-Escalante,\* Antonia Jiménez-Morales,\*\* María Caridad García-Alonso,\* Juan Carlos Galván\* y María Lorenza Escudero.\***

Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana, Apartado Postal 6130, Ciudad de La Habana, Código Postal 1060. Avenida Universidad s/n entre Calles G y Ronda, El Vedado, Ciudad de La Habana, Código Postal 10 400, Cuba. e-mail: [epeon@biomat.uh.cu](mailto:epeon@biomat.uh.cu). \*Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CSIC, Avenida Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, España. \*\*Universidad Carlos III de Madrid, Avenida Butarque s/n, 28040, Leganes, Madrid, España.

Recibido: 14 de mayo de 2003. Aceptado: 10 de febrero de 2004.

Palabras clave: síntesis sol-gel, hidroxiapatita, recubrimiento, aleación de titanio, inmersión.  
Key words: sol-gel synthesis, hydroxyapatite, coating, titanium alloy, immersion.

**RESUMEN.** Desde los años 90, se realizan innumerables investigaciones para obtener un sistema que combine las ventajas mecánicas de los metales y la afinidad biológica de las cerámicas de hidroxiapatita. Recubrimientos de hidroxiapatita obtenidos vía sol-gel se han utilizado con estos propósitos. Se presentan los resultados preliminares de un estudio integrado en el que se contemplan aspectos tan diversos como son el diseño, preparación, caracterización y evaluación del comportamiento frente a la corrosión de nuevos recubrimientos de hidroxiapatita para aplicaciones biomédicas; sobre la superaleación de titanio del tipo MA956 de composición nominal Fe-20 Cr-5 Al-0,5 Ti-0,5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sobre dicha superaleación se aplicó previamente un tratamiento térmico para producir una película homogénea y compacta de  $\alpha$ -alúmina, que actúa como barrera frente a la corrosión del sustrato metálico que posteriormente fue tratada adecuadamente antes de realizar el recubrimiento de hidroxiapatita. La capa de hidroxiapatita depositada sobre el sustrato metálico, fue preparada usando una variante del proceso sol-gel utilizado por D. M. Liu en medio alcohólico y posteriormente cristalizada por la novedosa técnica de tratamiento térmico a velocidad controlada. El recubrimiento resultante de hidroxiapatita fue caracterizado mediante el modo de reflexión de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos-x de ángulo rasante (DRX), microscopía electrónica de barrido con análisis por microsonda (MEB/EDX) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS). Los análisis de FTIR y DRX revelaron la cristalinidad de la fase y la homogeneidad en la composición química de la hidroxiapatita formada, corroborados por los resultados obtenidos por XPS. Los estudios de MEB mostraron la morfología del recubrimiento obtenido. Los resultados demostraron que el recubrimiento de hidroxiapatita obtenido vía sol-gel, está adherido al sustrato, a través de un entrelazado mecánico y un cierto grado de enlace químico

reflection way of Fourier transform of infrared spectroscopy (FTIR), x-ray diffractions of closed angle (XRD), scanning electronic microscopy with micro-probe (SEM/DEX) and photo electronic of x-ray (XPS). The analyses of FTIR and XRD show the crystallinity of the phase and the homogeneity in the chemical composition of the formed hydroxyapatite, corroborated by the results obtained by XPS. The studies of SEM show the morphology of the coatings obtained. The results show that the hydroxyapatite coatings obtained sol-gel way, are stuck to the substrate, through a crisscross mechanic and a certain degree of chemical connection.

## INTRODUCCION

En la década del ochenta comienzan a desarrollarse los recubrimientos de hidroxiapatita (HA) sobre metales y ya algunas compañías comercializan este tipo de biomaterial, sin embargo aún persisten problemas relacionados con la uniformidad del recubrimiento y la estabilidad a largo plazo de su unión al sustrato metálico además de existir una gran controversia sobre la naturaleza de la interfase biomaterial-hueso. Hoy día, se realizan innumerables investigaciones para obtener un sistema que combine las ventajas mecánicas de los metales y la afinidad biológica de las cerámicas de HA, obtenidos por diferentes vías y depositados sobre superficies metálicas.<sup>1,2</sup>

Actualmente es considerado que los procesos sol-gel ofrecen importantes ventajas sobre otras técnicas

**ABSTRACT.** Since the 90's countless researches are carried out obtain a system that combines the mechanical advantages of the metals and the biological likeness of the hydroxyapatite ceramics. Hydroxyapatite coatings obtained via sol-gel have been used with these purposes. The preliminary results of an integrated study in which are observed diverse aspects as well as design, preparation, characterization and evaluation of the behavior against the corrosion of new hydroxyapatite coatings for biomedical applications are presented; on the superalloy of MA 956 titanium of nominal composition Fe-20 Cr-5 Al-0.5 Ti-0.5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A thermal treatment to produce a homogeneous and compact film  $\alpha$ -aluminium oxide was previously applied over this superally, that acts as a barrier against the corrosion of the metallic substrate previously treated before the Hap coating. The hydroxyapatite layer deposited on the metallic substrate, was prepared using a variant of the process sol-gel used by D. M. Liu in alcoholic medium and later, crystallized by the novel technique of thermal treatment to controlled speed. The resulting hydroxyapatite coating was characterized by means of the

de recubrimiento tradicionales. Gracias a la aplicación de esta tecnología, se consiguen recubrimientos con una mayor homogeneidad debido a que los procesos de mezcla ocurren a escala nanométrica, reduciéndose además, la temperatura de sinterización, debido al pequeño tamaño de partícula. Con esta técnica, se logra recubrir fácilmente formas complejas, pudiéndose emplear así mismo diversas técnicas de depósito para la producción de dichos recubrimientos (rociado, inmersión, aplicación centrífuga, etc.). Además, gracias a la versatilidad de los procesos sol-gel se pueden optimizar las condiciones de síntesis empleadas, de tal manera que los materiales resultantes presenten las propiedades específicas deseadas, que pueden ser elegidas de maneras tan dispares como para que el resultado final sea desde un material de elevada superficie específica y porosidad, hasta un material denso.<sup>3,4</sup>

Se presentan aquí los resultados preliminares de un estudio integrado en el que se contemplan aspectos tan diversos como son el diseño, preparación, caracterización de HA para aplicaciones biomédicas; sobre una superaleación denominada MA956 de composición nominal Fe-20 Cr-5 Al-0,5 Ti-0,5 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### MATERIALES Y METODOS

Sobre la superaleación MA956 se aplicó previamente un tratamiento térmico para producir una película homogénea y compacta de  $\alpha$ -alúmina, que actúa como barrera frente a la corrosión del sustrato metálico. El recubrimiento de HA cristalizada se preparó aplicando una variante del proceso sol-gel descrito por D.M. Liu.<sup>3,4</sup> El proceso de preparación comprende las etapas siguientes:

(a) Hidrólisis del precursor del fósforo en un medio acuoso. En esta etapa se mezcla una disolución alcohólica de trietilfosfito con agua destilada bajo agitación vigorosa, utilizando una relación molar agua/fosfito igual a 4.

(b) Una vez finalizada la hidrólisis del fosfito, se añade al medio un precursor salino de calcio, para obtener así el gel de HA. Para ello, tras 24 h de hidrólisis, se añade al medio una cantidad estequiométrica de disolución alcohólica 3mol/L de nitrato del calcio, manteniéndolo bajo agitación durante 3 min, dejándolo a continuación en reposo a temperatura ambiente otras 24 h.

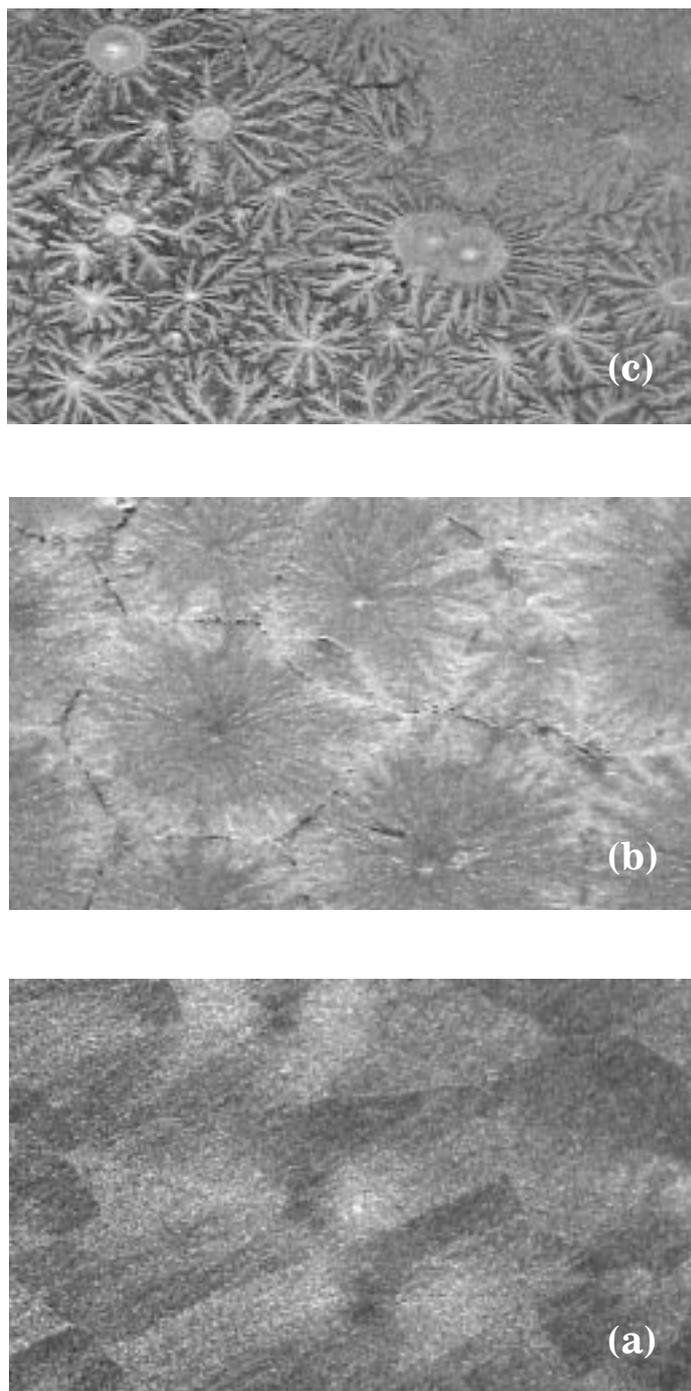
(c) Aplicación sobre el sustrato metálico. El gel resultante se depo-

sita sobre la superficie de la aleación MA956 mediante inmersión, a razón de 5 cm/min.

(d) Calcinación del recubrimiento de HA a una temperatura adecuada. La cristalización de la HA se consiguió aplicando una novedosa técnica de tratamiento térmico a velocidad controlada. Se ensayaron tres temperaturas de tratamiento de 350, 450 y 550 °C, durante 72 h. El recubrimiento resultante de HA se caracterizó mediante FTIR, DRX y MEB/EDX y XPS.

#### RESULTADOS Y DISCUSION

Mediante microscopia óptica se observaron las capas formadas a las diferentes temperaturas de tratamiento, comprobándose que a 350 y 450 °C la cristalización no había ocurrido completamente y las capas de HA depositadas no eran homogéneas. Pudo observarse que a 350 °C sólo han comenzado a formarse pequeños cristales de HA a partir de los centros de nucleación (Figuras 1a, b y c). A 450 °C la cristalización es mayor, observándose el creci-



**Fig. 1.** Micrografías de las capas depositadas de HA sobre la aleación MA956, tras aplicar sobre la capa tratamientos térmicos a diferentes temperaturas: a) 350 °C, b) 450 °C y c) 550 °C.

miento de ramificaciones a partir de los núcleos de HA, sin embargo, la cristalización no ha sido completada. Por último, a 550 °C ya se ha producido una cristalización homogénea de la HA.

Se observan las bandas características de la  $\nu_4 \text{PO}_4^{3-}$  a los 563 y 600  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_1 \text{PO}_4^{3-}$  a los 942  $\text{cm}^{-1}$  y las  $\nu_3 \text{PO}_4^{3-}$  a los 1 100 y 1 000  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 2). Estas reflexiones indican el ordenamiento de los poliedros de  $\text{PO}_4^{3-}$  en la estructura del cristal. La banda a 631  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a los grupos  $\text{OH}^-$ .

En el patrón de DRX de las capas de HA tratadas a 550 °C, el pico ancho que aparece en el rango de 31,8 a 32,51, 2 $\theta$  es característico de la fase apatítica, según JCPDS # 9-432 (Fig. 3). Los picos característicos (2 1 1), (1 1 2) y (3 0 0) sugieren que las capas de HA evolucionaron de amorfo a cristalino.

Los resultados de FTIR (Fig. 2) y DRX (Fig. 3) mostraron la cristalinidad y la homogeneidad en la composición química de la fase de HA formada y se corroboraron también con los resultados obtenidos por EDX (Fig. 4).

El análisis de EDX (Fig. 4) confirmó que el calcio y el fósforo están presentes en el recubrimiento en una proporción 1,6 típica de la HA, sin observarse ningún elemento contaminante perteneciente al sustrato, lo que confirma una vez más, la homogeneidad de la capa de HA formada. Con los estudios de MEB (Fig. 5), se observó que el recubrimiento presenta una morfología homogénea, de pequeña porosidad y sin grietas, evidenciándose la cristalinidad de la capa depositada.

A manera de confirmar los resultados anteriores fue realizada la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS).<sup>5</sup> Previamente la superficie de la muestra fue limpiada por *sputtering* usando iones de Ar a 5 keV. El espectro correspondiente (Fig. 6) se observaron las señales pertenecientes a las especies constituyentes de la HA. La señal a 531,1 eV correspondiente al O 1s pertenece a la típica energía de enlace de los enlaces P-O de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{OH}^-$  de la HA. Los picos de Ca 2p a 347,3 eV corresponde a la energía de enlace Ca- $\text{PO}_4^{3-}$ . La señal de P 2p implica la presencia de la fase fosfato en la muestra analizada. No se observaron otros elementos contaminantes. Fueron calculados los porcentajes atómicos de los elementos (Tabla 1). La relación Ca/P obtenida fue de 1,6 cercana a la teórica de la HA.

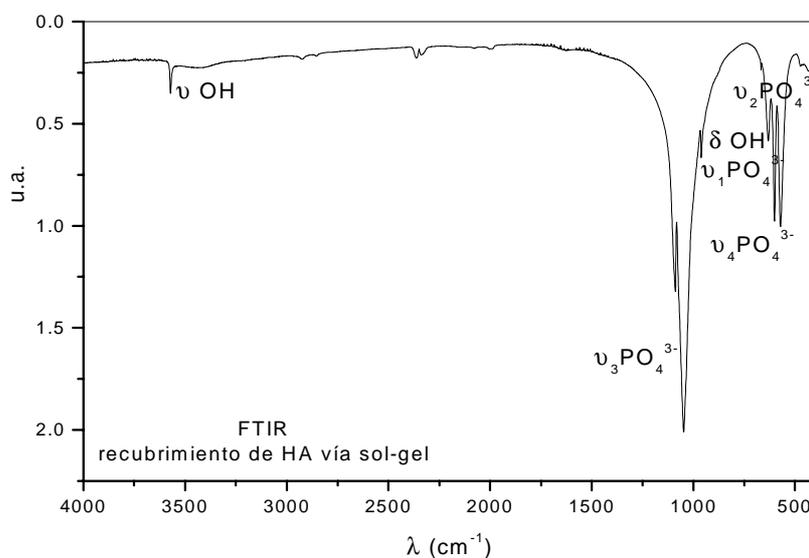


Fig. 2. FTIR del recubrimiento de HA tratado a 550 °C sobre la aleación MA956.

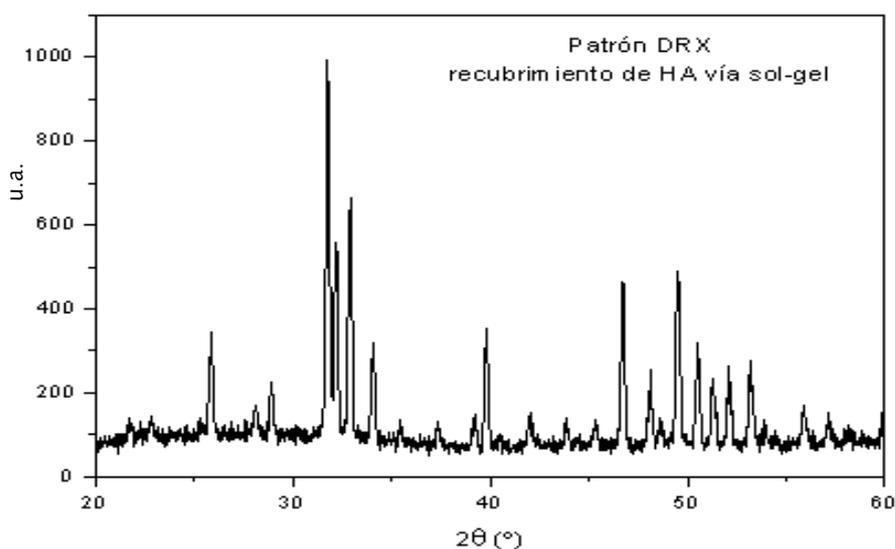


Fig. 3. Difractograma de un recubrimiento de de HA formado sobre la aleación MA956.

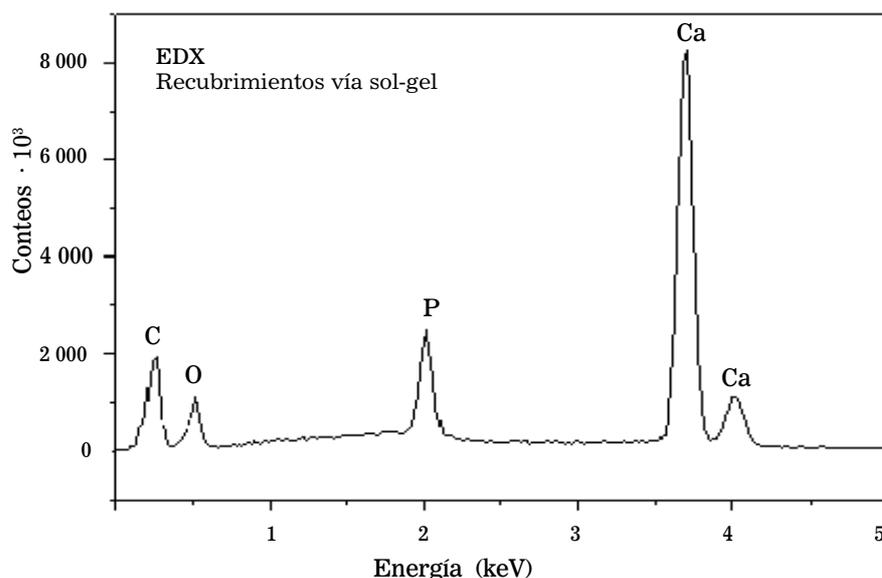
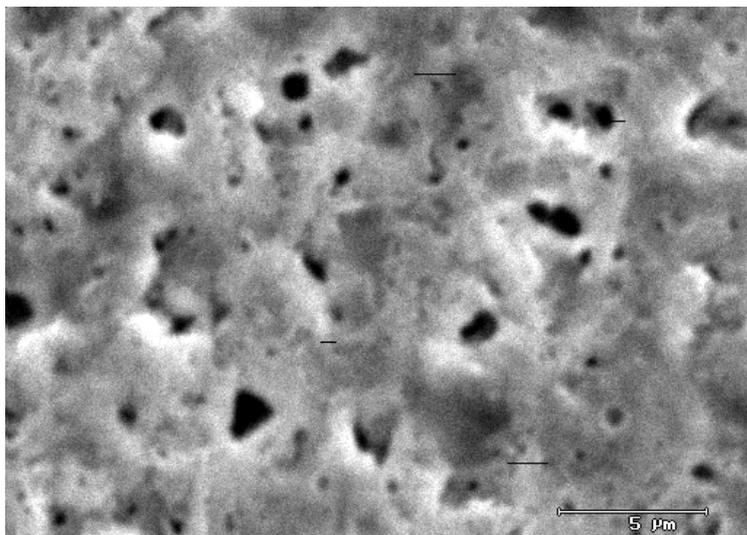
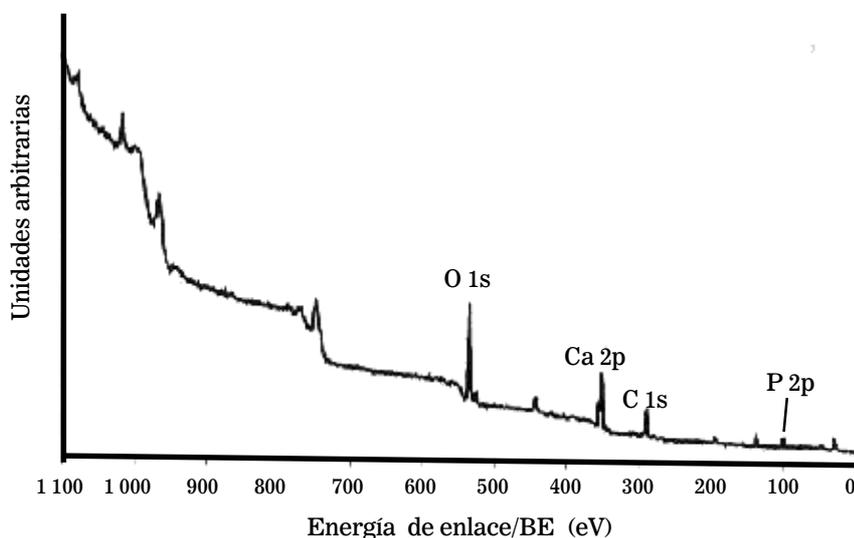


Fig. 4. Análisis EDX de un recubrimiento de HA depositado sobre un sustrato metálico de MA956.



**Fig. 5.** Micrografía MEB de un recubrimiento de HA, obtenido a partir de  $C_6H_{15}O_3P$  y  $CaN_2O_6 \cdot 4H_2O$ , depositado sobre un sustrato metálico de MA956 y calcinado a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Fig. 6.** Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x para los recubrimientos de HA sobre la superaleación MA956.

**Tabla 1.** Porcentajes atómicos de los elementos obtenidos a partir de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x.

Elemento	O	C	Ca	P	rCa/P
Porcentaje atómico	44,4	36,8	13,0	5,8	1,60

## CONCLUSIONES

Se demostró que la temperatura adecuada de tratamiento térmico para una completa cristalización del recubrimiento de hidroxiapatita es  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . A esta temperatura se obtiene un recubrimiento homogéneo adherido al sustrato de la superaleación MA956.

## BIBLIOGRAFIA

1. Ducheyne P, Cukler J.M. **Clin. Orthop. Rel. Res.**, **276**, 102, 1992.
2. Masuda Y, Matubara K., Sakka, S. **J. Ceram. Soc. Japan**, **98**, 1266, 1990.
3. Liu D.M., Troczynski T., Tseng W.J. **Biomaterials**, **22**, 1721, 2001.
4. Liu D.M., Yang Q., Troczynski T. **Biomaterials** **23**, 691, 2002.
5. Leadley S.R., Davies M.C., Ribeiro C.C., Barbosa M.A., Paul A.J., Watts J.F. **Biomaterials**, **18**, 311, 1997.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se está desarrollando en el marco de un proyecto conjunto entre el CSIC y el CITMA (Ref. 2001CU0004) y de un proyecto de la Comunidad de Madrid (Ref. 07N/0037/2001).