

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

Azpeitia, Anahí <sup>(1)</sup>; Kang, Kyung Won <sup>(1)</sup>; Lemos, Adriana <sup>(1)</sup>;  
Llorente, Carlos <sup>(1,2)</sup> y Bilmes, Pablo <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física “Ing. Gregorio Cusminsky” (LIMF), Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Calle 1 y 47, La Plata (1900).

<sup>(2)</sup> Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires – CICPBA.  
[azpeitiaanahi@gmail.com](mailto:azpeitiaanahi@gmail.com)

**Palabras claves:** *Ti-6Al-4V, anodizado por plasma químico, implantes.*

### INTRODUCCIÓN

Los sistemas biológicos tienen la capacidad de reconocer cualquier detalle a nivel molecular y 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 y rugosidad superficial, energía superficial y propiedades fisicoquímicas superficiales de los implantes [1,2]. La energía superficial, mojabilidad (hidrofobicidad o hidrofiliidad), composición química, carga superficial y topografía, entre otros factores, tienen una fuerte influencia en la estabilidad a largo plazo del implante. Por otro lado, 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 [3,4].

El titanio es el biomaterial de mayor uso como implante en odontología y traumatología. La extensa aplicación de este biomaterial se debe a que es uno de los metales más biocompatibles, con una excelente combinación de resistencia a la corrosión y alto rendimiento mecánico. La resistencia a la corrosión del titanio se debe a su capacidad para formar una capa de óxido protectora, bioinerte, químicamente estable, continua y altamente adherente sobre su superficie [1]. No obstante, si bien el titanio es un material osteoconductor, su capacidad de inducir formación de hueso es bastante pobre o nula, a diferencia de los materiales bioactivos, como las apatitas, que en determinadas condiciones presentan características osteoinductoras, es decir, inducen o estimulan una diferenciación de células madre a células osteogénicas [5]. Es evidente que la respuesta de un biomaterial depende de sus propiedades superficiales y con el fin de mejorar su rendimiento en los sistemas biológicos, existe una urgente necesidad de desarrollar tratamientos y/o recubrimientos superficiales que incrementen la bioactividad de los implantes y, con ello, su rendimiento clínico.

Dentro de los numerosos tratamientos superficiales desarrollados, se encuentra el anodizado por plasma químico (APQ). Este tratamiento superficial permite generar recubrimientos de tipo cerámico en la superficie de diversos metales entre los cuales se encuentra el titanio. En el proceso de 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. Utilizando la técnica de APQ, se obtienen recubrimientos con alta dureza, adhesión 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 del metal, el voltaje, la densidad de corriente, el tiempo, etc [6]. De la misma manera, el tratamiento alcalino [1] ha despertado un interés creciente debido a su simplicidad y eficacia. La formación de un hidrogel de titanato de sodio amorfo sobre las superficies de titanio luego de los tratamientos alcalinos, puede inducir la formación de apatita después de la inmersión durante un cierto tiempo en

un fluido corporal simulado (SBF). En consecuencia, la combinación del proceso de APQ con el tratamiento alcalino produce superficies bioactivas, con una prometedora perspectiva en la producción industrial debido a la simplicidad y bajo costo.

En este trabajo se llevaron a cabo distintos tratamientos de APQ bajo diferentes condiciones de densidad de corriente, tiempo de exposición y composición química del electrolito; que produjeron recubrimientos superficiales de óxido de titanio enriquecido en calcio y fósforo. Luego de cada tratamiento de APQ, se efectuó un tratamiento alcalino para evaluar su influencia sobre la bioactividad del recubrimiento obtenido. Para caracterizar las superficies se efectuaron observaciones topográficas mediante microscopía electrónica de barrido, ensayos de adhesión a partir del test estándar Rockwell-C [7] y evaluación de la bioactividad mediante ensayo de simulación en fluidos corporales (SBF) [8].

## PARTE EXPERIMENTAL

### Material

Se utilizó como material de estudio la aleación Ti-6Al-4V ELI (*Extra Low Interstitial*) para aplicación quirúrgica (UNSR56401) ASTM F 136-02a. Se emplearon muestras cilíndricas de 8mm de diámetro y 3mm de espesor. Las condiciones superficiales de partida fueron: mecanizado (M) y blastinado (B). Este último tratamiento se realizó con partículas de fosfato de calcio con un tamaño promedio de 300µm, durante dos minutos a 6 bar de presión.

### Procedimiento experimental

Todas las muestras fueron previamente decapadas empleando una solución de ácido nítrico 0,2 M y ácido fluorhídrico 0,1 M durante 1 minuto. Posteriormente, se les aplicó el tratamiento de APQ en forma galvanostática, utilizando como referencia los parámetros de proceso (composición química del electrolito y densidad de corriente) estudiados por Wanxia et al., Quintero et al. y Galvis et al. [9-11]. Por último, se realizaron dos enjuagues con agua bidestilada, secado al aire y envasado individual en films de polietileno. A continuación, se especifican los electrolitos utilizados y las condiciones en que se realizaron los tratamientos de APQ:

**A-** Fosfato de Calcio Anhidro ( $\text{CaHPO}_4$ ) / Acetato de Calcio ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )

**B-** Ácido Fosfórico/Ácido Sulfúrico: 0,25M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0,25M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$

**C-** Fosfato Biácido de Potasio: 0,15M Acetato de Calcio ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), 0,15M de EDTA y 0,05M de Fosfato dihidrógeno de Potasio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ).

En particular, la selección de los electrolitos "A" y "B" se debió a que son los electrolitos utilizados para el APQ de Ti ASTM Grado 4, siendo importante analizar su aplicabilidad en la aleación Ti-6Al-4V.

En una primera instancia, se trabajó con el electrolito "C" bajo las siguientes condiciones: densidades de corriente de 25, 50 y 75  $\text{mA}/\text{cm}^2$  y tiempos de 3 y 6 minutos. Bajo algunas de estas condiciones planteadas, se produjo un aumento localizado de la temperatura en la interfaz electrolito/aire, provocando la interrupción del proceso, lo cual obligo a redefinir las condiciones experimentales: 25  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a 3 y 6 minutos; 40  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a 3 minutos; 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a 2,45 minutos y 75  $\text{mA}/\text{cm}^2$  a 2,5 minutos.

A la luz de los resultados preliminares obtenidos en la primera etapa, se fijó la densidad de corriente en 25  $\text{mA}/\text{cm}^2$  y el tiempo de proceso en: 1; 2; 2,5, 3 y 4 minutos, para los tres electrolitos en estudio (Tabla 1).

**Tabla 1:** Parámetros de proceso de APQ utilizados en la segunda etapa.

Electrolito	Superficie de partida	Tiempo (Minutos)	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )
“A” Fosfato/acetato	M	1; 2 y 2,5	25
“A” Fosfato/acetato	M y B	3 y 4	25
“B” Fosfórico/sulfúrico	M	1; 2 y 2,5	25
“B” Fosfórico/sulfúrico	M y B	3 y 4	25
“C” Fosfato biácido de potasio	M	1; 2 y 2,5	25
“C” Fosfato biácido de potasio	M y B	3 y 4	25

### 2.3 Técnicas de caracterización

Para la caracterización topográfica de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido ambiental FEI Quanta 200 (ESEM) y los microanálisis químicos se realizaron con un espectrómetro dispersivo en energías EDAX Apollo 40 (EDS) adosado al ESEM. La calidad y la resistencia adhesiva de los recubrimientos, obtenidos mediante APQ, se evaluaron a partir del ensayo de indentación Rockwell C, según la norma VDI 3198 [7]. Se realizaron dos indentaciones en cada muestra bajo estudio aplicando una carga de 150 Kg. Posteriormente, se realizaron las observaciones de las superficies mediante ESEM.

Por otro lado, a un grupo de las muestras con APQ se les realizó un tratamiento alcalino en una solución 10M de Na(OH) durante 24hs a 60°C. Terminado el tratamiento alcalino, las muestras se enjuagaron con agua bidestilada y se secaron al aire. Por último, se evaluó la bioactividad mediante ensayo de simulación en fluidos corporales (SBF) durante 7 días de las muestras con APQ, con y sin tratamiento alcalino, que presentaron mejor comportamiento a la adhesión y homogeneidad superficial. El ensayo en SBF se llevó a cabo según la norma ISO 23317:2012 (E) [8]. Luego de los ensayos en SBF, se realizó la observación y análisis químico de las superficies resultantes mediante ESEM-EDS.

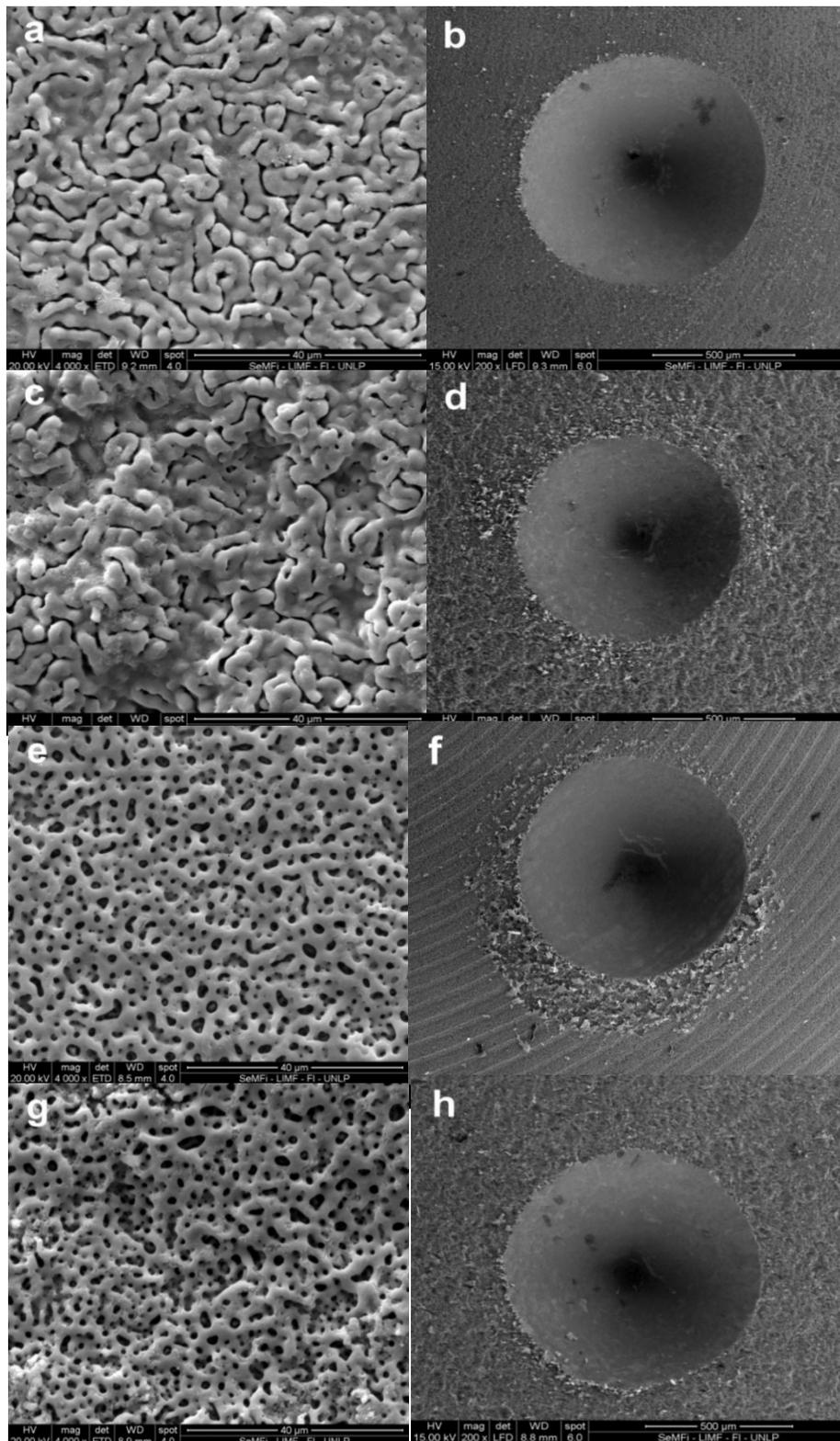
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Anodizado por plasma químico (APQ)

Los recubrimientos generados en la primera etapa con el electrolito “C”, con densidades de corriente mayores a 40 mA/cm<sup>2</sup> y tiempo de ensayo de 3 minutos, como así también los recubrimientos generados con densidades de corriente de 25 mA/cm<sup>2</sup> y 6 minutos de ensayo, no presentaron buena adherencia. De esta etapa, la única condición que cumplió con los parámetros establecidos por la norma VDI 3198, fue la muestra tratada con densidad de corriente de 25 mA/cm<sup>2</sup> y un tiempo de 3 minutos.

Respecto a los resultados obtenidos en la segunda etapa, los tratamientos de APQ realizados con los tres electrolitos en las muestras con superficies mecanizadas, indican que el recubrimiento cerámico no es homogéneo con tiempos de ensayo inferior a 3 minutos (Tabla 1). No obstante, con densidad de corriente de 25 mA/cm<sup>2</sup> a 3 y 4 minutos de tratamiento se lograron resultados satisfactorios. De estas últimas condiciones, las muestras que presentaron menor adhesión y homogeneidad de recubrimiento fueron las obtenidas con el electrolito “A”, tanto para la superficie de partida mecanizada (sin blastinizado) como para la blastinizada. Por otro lado, se pudo establecer que las muestras anodizadas en los electrolitos “B” y “C” a 4 minutos, en ambas condiciones superficiales de partida, presentaron un recubrimiento cerámico homogéneo y con un mejor comportamiento en adhesión que a 3 minutos de proceso. Sin embargo, en los tres electrolitos, las muestras cuyas superficies de partida fueron blastinizadas previo al tratamiento de APQ, presentaron una mejor adherencia sustrato-recubrimiento que las muestras sin blastinizado (mecanizadas). En la Figura 1, se pueden observar las topografías y las indentaciones obtenidas en el ensayo de adhesión de las muestras con los tratamientos en los electrolitos “B” y “C” a 4 minutos, con y sin blastinizado. Estos presentaron una topografía similar a las

obtenidas por otros autores [9-13]. Es importante señalar que, si bien los recubrimientos obtenidos con el electrolito "A" fueron los que presentaron resultados poco satisfactorios en cuanto a adhesión, dicho electrolito no debe ser descartado siendo necesario realizar un trabajo experimental más amplio para establecer mejores condiciones operativas de densidad de corriente y tiempo para obtener un recubrimiento que cumpla con la adherencia y homogeneidad superficial.



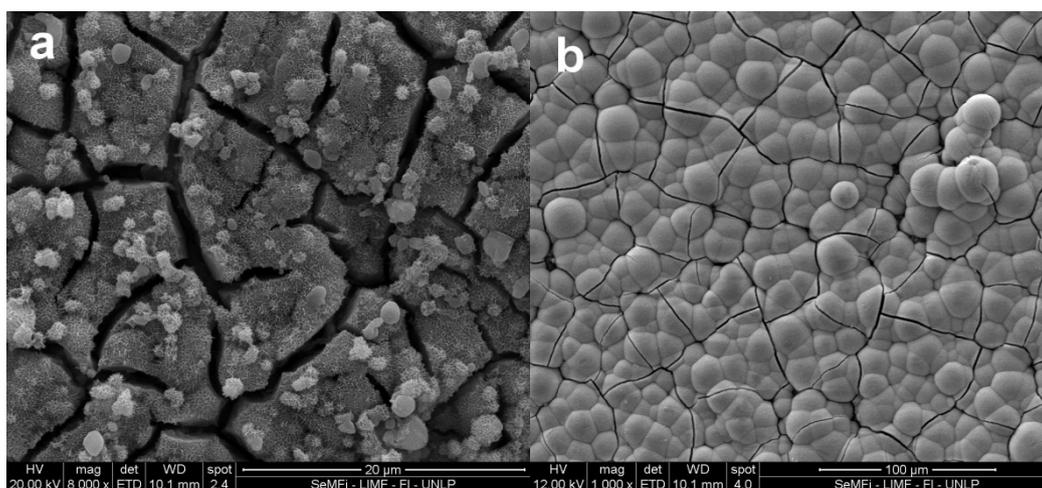
**Figura 1:** Imágenes ESEM de la topografía e indentación del ensayo de adhesión de muestras con tratamiento APQ a  $25\text{mA}/\text{cm}^2$  y 4 minutos. Muestras anodizadas con el electrolito "B": (a-b) sin blastinizado, (c-d) con blastinizado

Muestras anodizadas con el electrolito "C": (e-f) sin blastinizado, (g-h) con blastinizado.

### Tratamiento alcalino y 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 muestras y predecir la bioactividad de las mismas. Se evaluó la bioactividad en SBF de las muestras obtenidas con los electrolitos "B" y "C", con y sin blastinizado, a 4 minutos. A un grupo de dichas muestras se les realizó un tratamiento alcalino previo al ensayo en SBF. Algunos autores [13-15] 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. La respuesta bioactiva del recubrimiento, observada a través del ensayo de SBF, está asociada a la funcionalización de la superficie con los grupos Ti-OH, que se producen como consecuencia del tratamiento alcalino en Na(OH) [15].

En la Figura 2a se puede apreciar la superficie resultante luego de llevar a cabo el tratamiento alcalino en Na(OH) (en todas las muestras la topografía de la superficie, luego del tratamiento alcalino, es similar). Dicha superficie tiene una topografía similar a la obtenida por Zhao et al. [13] y la formación de grietas se debe a la deshidratación del hidrogel formado. En la Figura 2b se puede observar, en una muestra con tratamiento alcalino, un precipitado bioactivo homogéneo en toda la superficie después de 7 días de inmersión en SBF. En las muestras sólo con anodizado por plasma químico (APQ) no se observó este precipitado bioactivo.



**Figura 2:** (a) Imagen de ESEM de una muestra con tratamiento APQ a  $25\text{mA}/\text{cm}^2$  y 4 minutos y posterior tratamiento alcalino en Na(OH) (b) Imagen de ESEM del precipitado bioactivo obtenido luego del ensayo de SBF de las muestras con tratamiento APQ a  $25\text{mA}/\text{cm}^2$  y 4 minutos y posterior tratamiento alcalino en Na(OH).

En la tabla 2 se presentan los resultados del análisis realizado con EDS de los precipitados bioactivos obtenidos en el ensayo de SBF. Si bien las relaciones atómicas de Ca/P de las capas de apatita depositadas son menores que las de la apatita estequiométrica (1,67), este valor se encuentra dentro del error de la técnica EDS.

**Tabla 2:** Análisis EDS de la capa de hidroxiapatita formada luego del ensayo de SBF a 7 días de las muestras con tratamiento APQ a 25mA/cm<sup>2</sup>, 4 minutos y tratamiento alcalino.

Tratamiento	Elementos At%		Relación Ca/P
	Ca	P	
Fosfórico/sulfúrico, (B)	24,81	16,03	1,6
Fosfórico/sulfúrico, (M)	21,90	14,59	1,5
Fosfato biácido de potasio, (B)	24,40	16,44	1.5
Fosfato biácido de potasio, (M)	23,95	16,01	1.5

## CONCLUSIONES

A partir de los análisis realizados mediante ESEM de todas las muestras, en sus diferentes condiciones, se evidencia que las superficies que presentan un recubrimiento cerámico uniforme corresponden a las muestras tratadas con los electrolitos de fosfórico/sulfúrico y fosfato biácido de potasio, mientras que el electrolito de fosfato/acetato da como resultado un recubrimiento heterogéneo.

Según lo dispuesto en la norma VDI 3198, los parámetros de APQ dados por densidad de corriente de 25mA/cm<sup>2</sup> y 4 minutos de tratamiento, determinan un comportamiento favorable del recubrimiento obtenido, frente al ensayo de adhesión con el metal base. Por otro lado, la incorporación de un tratamiento de blastinizado previo mejora la respuesta en adhesión.

Por último, el ensayo en SBF a 7 días demostró que el tratamiento alcalino en Na(OH) posterior al APQ, mejora la bioactividad formando una capa de apatita homogénea en la superficie.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Kulkarni, M., Mazare, A., Schmuki, P., Iglíč, A. "Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications", In: Seifalian, A., de Mel, A., Kalaskar, D.M. (eds), Nanomedicine, 1ed., Chapter 5, Manchester, United Kingdom, One Central Press, 2014.
- [2] Goriainov, V., Cook, R., Latham, J.M., Dunlop, D.G., Oreffo, R.O.C., Acta Biomaterialia, v. 10, n. 10, pp. 4043-4057, 2014.
- [3] Albrektsson, T., Wennerberg, A., The International Journal of Prosthodontics, v. 17, n. 5, pp. 536-543, 2004.
- [4] Albrektsson, T., Wennerberg, A., The International Journal of Prosthodontics, v. 17, n. 5, pp. 544-564, 2004.
- [5] Vallet Regi, M., Munuera, L., Biomateriales aquí y ahora, 1 ed., Madrid, Dykinson, 2000.
- [6] Wang, Y., Yu, H., Chen, C., Zhao, Z., Materials and design, v. 85, pp. 640-652, 2015.
- [7] Verein Deutscher Ingenieure Normen, VDI 3198, VDI-Verlag, Dusseldorf, 1991.
- [8] Implants for surgery-In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials, ISO 23317:2012.
- [9] Wanxia, T., Jikang, Y., Gang, Y., Guoyou, G., Rare Metal Materials and Engineering, v. 43, n. 12, pp. 2883-2888, 2014.
- [10] Quintero, D., Galvis, O., Calderón, J.A., Castaño, J.G., Echeverría, F., Surface & Coatings Technology, v. 258, pp. 1223-1231, 2014.
- [11] Galvis, O.A., Quintero, D., Castaño, J.G., Liu, H., Thompson, G.E., Skeldon, P., Echeverría, F., Surface & Coatings Technology, v. 269, pp. 238-249, 2015.

- [12] Shi, X., Wang, Q., Wang, F., Ge, S., Mining Science and Technology, v. 19, n. 2, pp. 220-224, 2009.
- [13] Zhao, G., Xia, L., Zhong, B., Wu, S., Song, L., Wen, G., Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 25, n. 4, pp. 1151-1157, 2015.
- [14] Li, N., Xiao, G., Liu, B., Wang, Z., Zhu, R., Lu, Y., Surface & Coatings Technology, v. 301, pp. 121-125, 2016.
- [15] Li, J., Liu, X. "Chemical surface modification of metallic biomaterials", In: Wen, C. (ed), Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials, 1 ed., chapter 5, Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 2015.