

# Obtención de superficies bioactivas sobre Ti6Al4V mediante patronamiento por ablación láser

## Obtaining of bioactive surfaces on Ti6Al4V by laser ablation patterning

Custodio Vásquez Q.<sup>1</sup>, Darío Yesid Peña B.<sup>2</sup>, Marly X. Blanco V.<sup>3</sup>,  
Jhoanna Carvajal R.<sup>4</sup>, Hugo A. Estupiñán D.<sup>5</sup>

<sup>1,6</sup>M.sc. en Ingeniería Metalúrgica, Profesor Titular. <sup>2,6</sup>Ph.D en Corrosión, Profesor Titular.

<sup>3,4,6</sup>Ing. Metalúrgico. <sup>5</sup> Ph.D en Ingeniería Química, Profesor Asistente en Dedicación Exclusiva. Departamento de Materiales y Minerales. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia.

<sup>6</sup> Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Fisicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. GIC.  
E-mail: custodio@uis.edu.co

Recibido 29/10/13, aceptado 30/12/2013

### RESUMEN

Un proceso de patronado superficial fue llevado a cabo mediante oxidación de la superficie de Ti6Al4V por anodizado en una solución 1M de  $H_3PO_4$  con un voltaje constante de 30 V y una densidad de corriente variable durante 60 segundos, seguido de una inmersión en una solución de NaOH por 24 horas a 60°C, y un tratamiento térmico a 450°C durante una hora, donde se formó una capa estable de titanato de sodio deshidratado y densificado, la cual presentó un bajo grado de cristalinidad en los análisis de DRX. Se realizó un patronamiento mediante la incidencia de un láser de baja intensidad correspondiente a 1 $\mu$ J, caracterizando el tamaño de los patrones; con 90 minutos de exposición. Se estudió la resistencia de las películas; así como la capacidad de adsorción de iones calcio por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

El carácter bioactivo se evaluó mediante la inmersión en un fluido fisiológico simulado a 37°C por 7 días, generando los grupos Ti-OH<sup>-</sup> formados por el intercambio de iones Na<sup>+</sup> y H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, que se combinan con los iones Ca<sup>+2</sup> del fluido corporal simulado SBF, formando titanato de calcio amorfo e interactuando con los iones fosfatos.

**Palabras Claves:** Ti6Al4V, Litografía láser, SBF, Titanato de sodio, Apatita.

### ABSTRACT

Surface patterning process was carried out by oxidation of the surface of anodized Ti6Al4V by a 1M solution of  $H_3PO_4$  at a constant voltage of 30 V and a variable current density for 60 seconds, followed by immersion in a solution of NaOH for 24 hours at 60°C, and a heat treatment at 450°C for one hour, where it formed a stable layer of dried sodium titanate and densified, which showed a low degree of crystallinity in the XRD analysis. Patterning was performed by incidence of a low intensity laser (1 $\mu$ J), characterizing the pattern size; with 90 minutes of exposed. The resistance of the particles was studied as well as the calcium ion absorptivity through the Electrochemical Impedance Spectroscopy technique (EIS).

The bioactive character was evaluated by the simulated body fluid immersion at 37°C for 7 days, generating the Ti-OH<sup>-</sup> groups formed by the ions Na<sup>+</sup> and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> exchange, which combined with the Ca<sup>+2</sup> ions in the simulated body fluid SBF, forms amorphous calcium titanate which interacts with the phosphate ions.

**Keywords:** Ti6Al4V, Laser lithography, SBF, Sodium titanate, Apatite

## 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de estructuras nanométricas permite fijar de forma más precisa biomateriales en superficies de sustratos metálicos, donde una matriz nanométrica, brinde sitios activos para el crecimiento y desarrollo de proteínas y/o células. El uso de modificaciones superficiales nanométricas para generar materiales bioactivos, brinda mayor funcionalidad al biomaterial, permitiendo obtener una estructura que provee al hueso condiciones óptimas para su desempeño; aumentando el tiempo de vida a los implantes [1].

Una superficie con características bioactivas con el fluido fisiológico y nanoestructurada promueve la nucleación y el crecimiento de los fosfatos de calcio (apatita). La apatita, tiene la misma composición mineralógica del hueso, que se comporta como una estructura osteoconductiva, permitiendo el crecimiento de tejido, proveniente del hueso circundante para posteriormente osificarse [2, 3].

Basados en la necesidad de generar superficies con mayor reacción biológica, se fusiona la aleación Ti6Al4V, con un cerámico bioactivo (Titanato de sodio); realizando sobre el sustrato una modificación superficial por medio de la técnica de litografía láser; con el fin de aumentar el área superficial, incrementando la interacción con el medio fisiológico, mediante la generación de sitios activos para el proceso de precipitación de los fosfatos de calcio.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La aleación empleada fue la aleación Ti6Al4V, suministrada por la empresa Quirúrgicos Especializados S.A. Las probetas de la aleación Ti6Al4V con un diámetro de 14 mm y un espesor de 2 mm, se obtuvieron de una barra en forma cilíndrica. Estas probetas fueron preparadas superficialmente mediante un pulido mecánico, según norma ASTM E 3-01 [2]. Una vez la superficie de las muestras se encontraba sin rayas o planos, se llevó a cabo un análisis microestructural de la aleación, mediante ataque con solución Kroll, cuya composición fue 5% v/v de HNO<sub>3</sub>, 10% v/v de HF y agua destilada, durante 15 segundos [3].

### 2.1 Obtención de superficies nanopatronadas

El anodizado se llevó a cabo en una solución de ácido fosfórico (85% v/v) a una concentración de 1 M, durante 60 segundos a 25°C. Se utilizó una celda con dos electrodos, uno que actúa como cátodo (lámina de acero inoxidable 316L) y el ánodo que fue la muestra de Ti6Al4V [4].

### 2.2 Inmersión en solución alcalina de NaOH con un posterior tratamiento térmico

Se realizó una inmersión en una solución acuosa de NaOH, a una concentración de 10 M y una temperatura de 60°C, durante 24 horas. Posteriormente, las muestras fueron secadas durante 24 horas, para proceder a tratar térmicamente en un horno con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 450°C, temperatura a la cual se mantuvo el tratamiento durante una hora, con el fin de densificar la capa de hidrogel alcalino formada.

### 2.3 Patronamiento de las superficies mediante la técnica de Litografía Láser

Se procedió a realizar el patronamiento mediante litografía láser sobre la superficie de las muestras a evaluar. Se expuso a irradiación láser de baja energía correspondiente a 1 microjulio, mediante una fibra óptica, y por medio de una fuente *OPTRONICSVD- 111ADPSS LÁSER DRIVER*. El láser atraviesa una rejilla de nitruro de silicio SiN patronada con puntos ordenados de 15 nm, donde el haz fue interferido por una lupa que incidió sobre la superficie de la muestra.

### 2.4 Evaluación de la bioactividad en un fluido fisiológico

Para comprobar la bioactividad de las superficies patronadas se realizó una inmersión en solución SBF (*Simulated Body Fluid*), sobre las superficies patronadas y sin patronar; con el fin de promover el crecimiento de apatitas. La inmersión se realizó modificando la relación Ca/P de la preparación estándar del SBF, con concentración, 2.5 mMol/L y 3.08 mMol/L. Las muestras fueron mantenidas inmersas en estas soluciones durante 168 horas a temperatura de 37 °C.

### 2.5 Ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. EIE

Se realizó una evaluación electroquímica, mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica según norma ASTM G 106 para obtener información acerca de los procesos farádicos y no farádicos que ocurren en la interfase sustrato-depósito-electrolito en las superficies modificadas con tratamiento alcalino, con o sin litografía láser [5].

Las pruebas se realizaron utilizando una celda de tres electrodos, con un electrodo auxiliar de grafito, un electrodo de referencia de Calomel Saturado y como electrodo de trabajo, el sustrato a evaluar. Ésta con un área superficial de exposición de 1 cm<sup>2</sup>, la temperatura fue de 25°C aproxi-

madamente. Se obtuvieron los diagramas de Nyquist por medio de un potenciostato/galvanostato GAMRY 600. Se trabajó con una amplitud de voltaje de 10mV y un intervalo de frecuencia de 0.01 hasta 10000 Hz. La evaluación se realizó a 1 hora y 7 días de inmersión.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 y 2 muestra la superficie de la película de óxido de titanio sobre Ti6Al4V por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS), respectivamente.

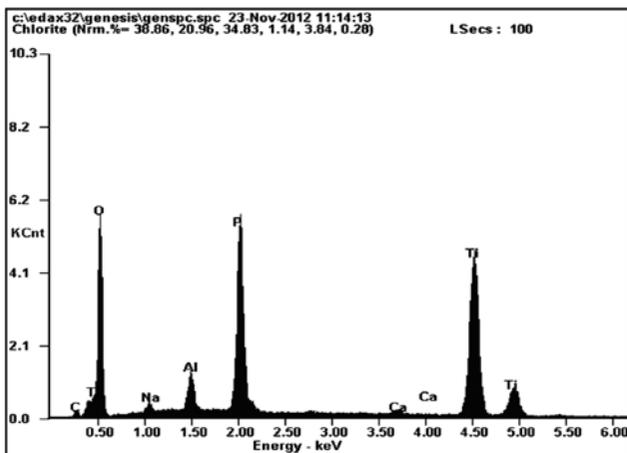
**Figura 1.** SEM obtenido de óxido de titanio sobre Ti6Al4V  
**Figure 1.** SEM from Titanium oxide on Ti6Al4V



Se observó una morfología homogénea, donde hay un desprendimiento de capa, debido a procesos catódicos por el hidrógeno y el oxígeno. Sin embargo, esta discontinuidad no influye significativamente en la microestructura cerámica del óxido [5].

**Figura 2.** EDS del óxido de titanio sobre la superficie de Ti6Al4V

**Figure 2.** EDS titanium oxide on the surface of Ti6Al4V

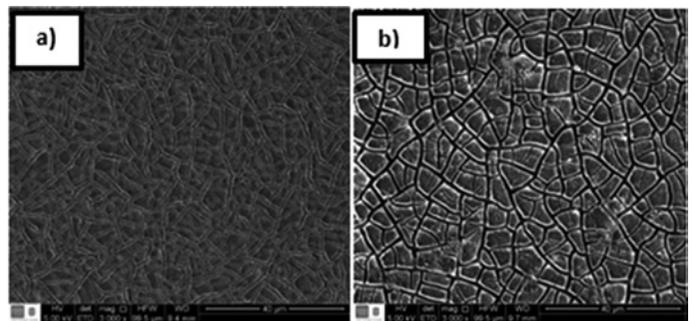


En el EDS se observa un alto contenido de oxígeno y fósforo. La presencia de oxígeno, puede sugerir la formación de un óxido de titanio y el fósforo puede ser atribuido a la transferencia iónica de fosfatos procedentes del electrolito usado para el anodizado. La presencia del fósforo sirve como precursor para mejorar la interacción entre el calcio y el ión fosfato para promover la formación de apatita.

Mediante la inmersión en solución alcalina se buscó activar la superficie y formar un compuesto activo de titanato de sodio, el cual en contacto con un medio acuoso forma un gel sobre la superficie de la muestra. Sin embargo, un tratamiento térmico posterior se hace necesario para densificar y mejorar propiedades microestructurales [6]. En la figura 3 se muestra las superficies tratadas por tratamiento alcalino.

**Figura 3.** Muestras de Ti6Al4V a) con tratamiento alcalino de NaOH, y b) Posterior tratamiento térmico a 450°C por 1 hora.

**Figure 3.** Samples of Ti6Al4V a) Alkine Treatment of NaOH and b) further heat treatment at 450°C for one hour.



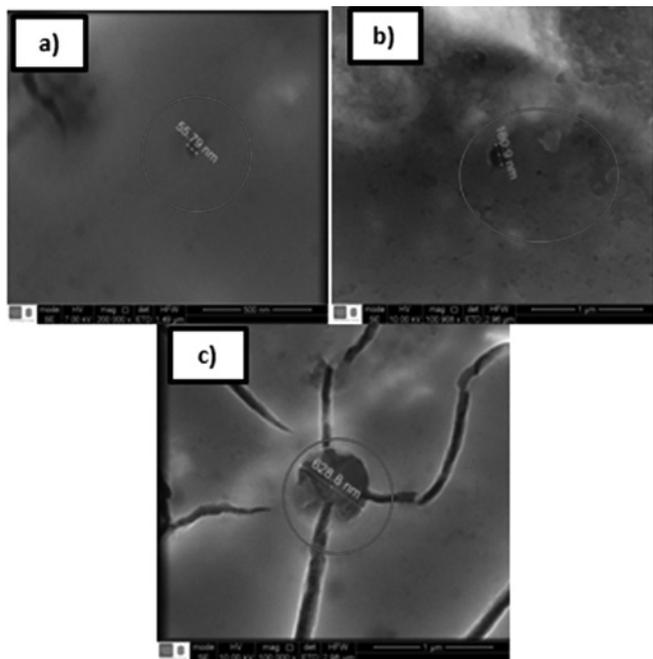
Se observó una variación considerable en la morfología de la superficie de la aleación con respecto a la estructura inicial. En la Figura 3a) se presenta una superficie cerámica granular, con un tamaño de grano fino y amorfa, correspondiente a la película de óxido de titanio atacada parcialmente por el NaOH, que forma grupos hidroxilos con el titanio metálico hidratado, los cuales se producen en la superficie del sustrato como producto de la combinación de iones alcalinos en una solución acuosa para formar posiblemente el titanato alcalino en forma de hidrogel. En la Figura 3b), se presenta un aumento en el número de granos, con un aumento en su tamaño, debido a la posible densificación de la capa durante el proceso de sinterización, evidenciándose también, una eliminación de poros a temperaturas mayores a los 400°C [7, 8].

#### 3.1 Patronamiento de las superficies mediante la técnica de Litografía Láser

En la figura 4 se observa las micrografías de los patrones realizados por litografía láser.

**Figura 4.** SEM de los puntos nanométricos marcados por Litografía Láser después del anodizado sobre Ti6Al4V por a) 90 minutos, b) 120 minutos y c) 150 minutos.

**Figure 4.** SEM of nanometric point marked by laser lithography after anodized on Ti6Al4V for a) 90 minutes, b) 120 minutes and c) 150 minutes



De acuerdo a lo observado en las micrografías de la figura 4, se encontró que el tiempo apropiado para obtener un tamaño aproximado de 50 nm (tamaño indicado por algunos autores para generar la transición entre el titanato y la apatita mediante el intercambio iónico entre el sodio y el calcio), fue de 90 minutos de exposición. En la Figura 4a), se observa una morfología libre de líneas de ruptura del cerámico, como se observa en las Figuras 4b) y 4c). Cabe mencionar que el patrón no fue homogéneo, debido a la dispersión causada por el láser cuando pasa entre la rejilla y la lupa usada en la dispersión del haz [9, 10].

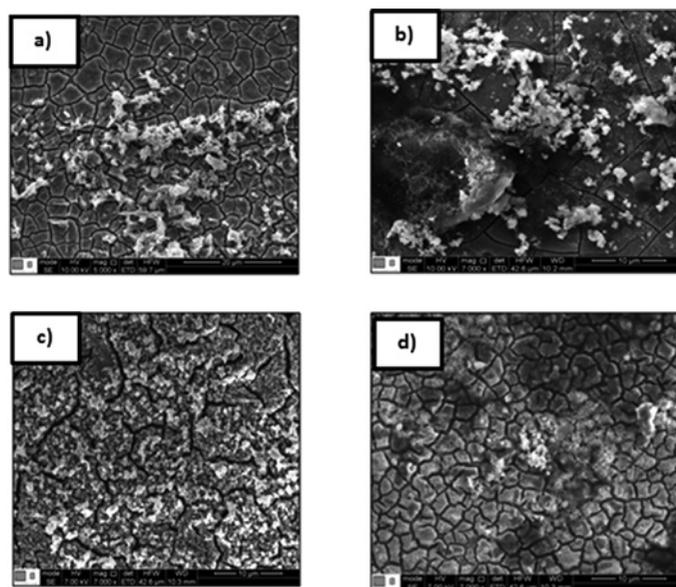
### 3.2 Microscopía electrónica para la capa de óxido de titanio tratada con NaOH sin y con T.T a 7 días de inmersión en solución SBF con concentración Ca/P 2.5

En la figura 5 se muestran las probetas de aleación de titanio patronadas con los diferentes tratamientos de bioactivación. Estas, presentan en su superficie la formación de una nueva capa que se adhiere entre sí, en forma de núcleos formando ramificaciones que cubren la estructura del titanato de sodio. Aparentemente la morfología de dicha capa coincide con la teoría consultada, mostrando núcleos de posibles apatitas [26]. Las muestras 5b) y 5d), fueron modificadas mediante patronamiento, observándose que la nucleación de las posibles apatitas, se encuentra de

forma focalizada en los puntos que fueron activados mediante la técnica de litografía láser, por lo cual se mostró que estos puntos, son de preferencia para la nucleación y crecimiento de fosfatos de calcio.

**Figura 5.** a) Superficie oxidada con NaOH y sin T.T., b) superficie oxidada con NaOH sin T.T. patronado, c) superficie oxidada con NaOH, con T.T., d) superficie oxidada con NaOH, con T.T. y patronada.

**Figure 5.** a) Oxidized Surface with NaOH without and with heat treatment, b) oxidized Surface with NaOH patterned and without heat treatment, c) oxidized Surface with NaOH with heat treatment, d) oxidized Surface with NaOH, heat treatment and patterned.



En las muestras sin patronamiento, a) y c), se observa que el área superficial cubierta por precipitados no sigue un patrón definido [11]. Las relaciones Ca/P, producto de los picos observados en los espectros de los análisis EDS para las dos concentraciones evaluadas se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1.** Relación Ca/P de 2.5 y 3.08 para los sustratos con 7 días de inmersión en solución SBF.

**Table 1.** Relationship Ca/P of 2.5 and 3.08 for substrates with 7 days of immersion in solution SBF

Condiciones de sustratos	Relación Ca/P, SBF 2.5	Relación Ca/P, SBF 3.08
Tratamiento alcalino	1.17	1.52
Tratamiento alcalino con posterior tratamiento térmico.	—	1.67
Tratamiento alcalino con litografía	2.02	1.47
Tratamiento alcalino con posterior tratamiento térmico y litografía	1.03	1.35

Los sustratos con inmersión en solución SBF de concentración 2,5 mMol/L, presentaron relaciones Ca/P alejadas del valor teórico de la hidroxiapatita, (1,67), dando como resultado la formación de precipitados de fosfatos de calcio. En el caso del sustrato oxidado con tratamiento alcalino sin litografía, se observa que la adsorción de calcio superó el valor teórico, presentando saturación. Dicha relación corresponde a la formación de un fosfato tetracálcico el cual es utilizado como sustituto de tejido óseo, debido a que puede conducir la formación de hidroxiapatita, por medio de fraguado, en el sitio del implante. [11, 12]

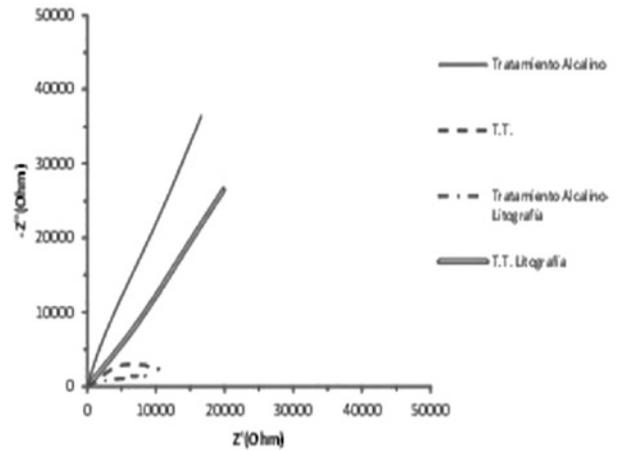
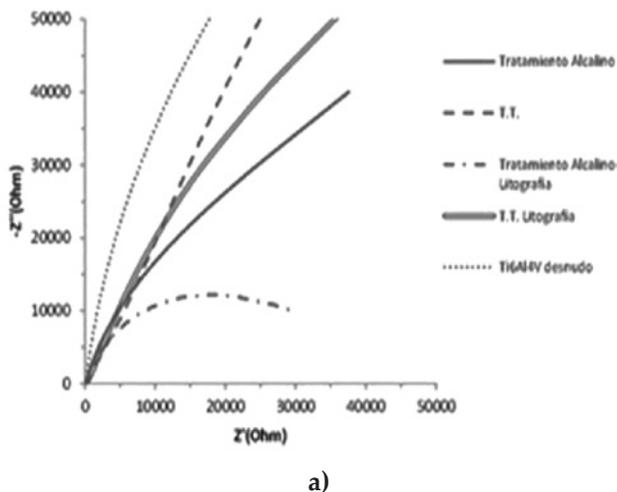
En la muestra con tratamiento alcalino y posterior tratamiento térmico, la saturación de calcio fue aún mayor, sin precipitación de fósforo; evitando así el cálculo de la relación, alejando este precipitado del rango establecido de fosfatos de calcio. Se puede observar que las relaciones Ca/P obtenidas mediante inmersión en solución SBF de concentración 3,08 mMol/L, presentaron valores que se acercan en gran medida al valor teórico correspondiente a la hidroxiapatita. La superficie oxidada con tratamiento alcalino y posterior tratamiento térmico y sin litografía, coincidió con el valor teórico de relación Ca/P, dando el resultado esperado durante el procedimiento de modificación superficial.

**3.3 Determinación de la adsorción en las muestras a una hora y siete días de inmersión en Fluido Fisiológico mediante EIE.**

En la figura 6 se muestra los diagramas de Nyquist para: a) Ca/P: 3.08 mMol/L con una hora de inmersión, b) Ca/P: 3.08 mMol/L con siete días de inmersión.

**Figura 6.** Diagramas de Nyquist para: a) Ca/P: 3.08 mMol/L con una hora de inmersión, b) Ca/P: 3.08 mMol/L con siete días de inmersión.

**Figure 6.** Nyquist diagrams for a) Ca/P: 3.08 mMol/L and one hour immersion, b) Ca/P: 3.08 mMol/L and seven days of immersion.



b)

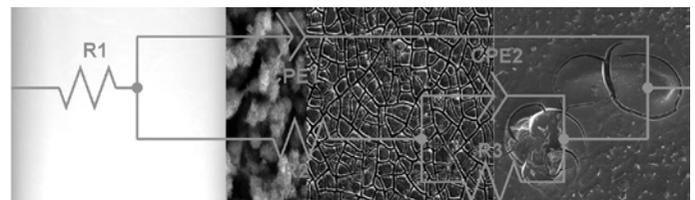
Las muestras con tratamiento térmico con una hora de inmersión, presentaron como comportamiento característico una mayor resistencia a la transferencia de carga en comparación a las muestras con tratamiento alcalino, indicando que el comportamiento resistivo de estas muestras es superior y menor la degradación del metal.

Luego de siete días de inmersión todas las muestras presentaron disminución en los valores de impedancia y de resistencia a la transferencia de carga, indicando un incremento en la interacción entre el recubrimiento y electrolito. Durante este periodo de exposición las muestras con tratamiento térmico, presentaron mayor comportamiento resistivo en comparación a las muestras con tratamiento alcalino. Sin embargo la muestra con tratamiento alcalino expuesta a SBF de 3.08 mMol/L (Figura (b)), mostró mayor resistencia a la transferencia de carga en comparación con las muestras tratadas térmicamente. Lo anterior se produjo debido a la formación de una capa densa de apatitas, la cual ocasiona que se aumenten los valores de impedancia durante su evaluación electroquímica.

En la figura 7, Se propone un circuito equivalente, que describe el proceso de adsorción de calcio para cada una de las muestras de Ti6Al4V con tratamiento alcalino, con T.T y sin T.T, así como con litografía y sin litografía.

**Figura 7.** Circuito equivalente propuesto para explicar el mecanismo de adsorción de fosfatos de calcio

**Figure 7.** Equivalent circuit proposed to explain the adsorption mechanism of calcium phosphate.



Dónde:

$R_1$ : Resistencia a la solución

$CPE_1$  y  $R_2$ : Asociado a la capacitancia y resistencia de los procesos electroquímicos que suceden entre el recubrimiento y la solución.

$CPE_2$  y  $R_3$ : Capacitancia y resistencia de la doble capa electroquímica del sustrato.

Los valores obtenidos para cada uno de los elementos del circuito propuesto, se calcularon a partir de los datos experimentales obtenidos y simulados por medio del software ZVIEW 3.1C. De acuerdo con lo observado en los ensayos, se puede describir los elementos constituyentes del circuito equivalente en paralelo, sus elementos resistivos y capacitivos constituyen el comportamiento electroquímico de los sustratos.

Se puede apreciar, que para las estructuras del titanato y solución, le corresponde una resistencia ( $R_2$ ), y un elemento de fase constante ( $CPE_1$ ); debido a que la capa de apatita es muy porosa y delgada, por lo que se traslapa en la interfase (titanato- solución). Los valores de los elementos resistivos obtenidos en la simulación, se adaptaron a los datos termodinámicos que describen el proceso de adsorción; cabe resaltar que se emplearon dos fluidos fisiológicos (SBF) con diferentes concentraciones de Ca/P 2,5 y 3.08 mMol/L respectivamente.

#### 4. CONCLUSIONES

- El tratamiento superficial químico con NaOH sobre la aleación Ti6Al4V, permitió inducir grupos OH<sup>-</sup> sobre la superficie del sustrato, mediante la formación de un titanato de sodio que promovió la interacción entre el sustrato y el medio, para la formación de fosfatos de calcio y/o apatita.
- La caracterización morfológica de la nucleación de apatitas sobre la superficie con tratamiento alcalino y modificación superficial mediante patronamiento, muestra compuestos de fosfatos de calcio en concordancia con las fuentes bibliográficas consultadas.
- Los sustratos con inmersión en fluido fisiológico de concentración Ca/P 3.08mMol/L, presentaron nucleación de apatitas más efectiva con morfología esférica de gran tamaño y focalización en sitios patronados.
- El proceso de litografía láser sobre la superficie del titanato de sodio, permite focalizar la interacción iónica en la superficie, induciendo la adsorción de iones calcio en los sitios patronados; generando sitios activos para el proceso de intercambio iónico con el medio y la precipitación de la fase apatita.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la empresa Quirúrgicos Especializados y a Colciencias por su apoyo en la realización de esta investigación.

#### REFERENCIAS

- [1] Sandra, R. Modificación superficial de biomateriales metálicos. *LatinAm. J. Met. Mat.*, 29 (2), 67-83, 2009.
- [2] Roest, R., Latella, B.A. Adhesion of sol-gel derived hydroxyapatite nanocoatings on anodised pure titanium. *Surf Coat. Tech.*, 205, 3520-3529, 2011.
- [3] Salih, D., Omer, F.D., Characterization and formation of hydroxyapatite on Ti6Al4V coated by plasma. *J Alloy Compd.* 551, 422-429, 2013. electrolytic oxidation.
- [4] Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens ASTM E3-01- 2010
- [5] Román, C., Relación entre la microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatibleTi6Al4V deformada en caliente. Tesis de maestría en ingeniería. (Colombia), 2000.
- [6] Viviana, C.G. Efecto de la concentración del electrolito y la densidad de corriente en la formación de películas anódicas en la aleación Ti6Al4V. Trabajo de grado. (Colombia), 2004.
- [7] ASTM international. Standard practice for verification of algorithm and equipment for electrochemical impedance measurements. Norma ASTM G-106, 2009.
- [8] F. J. Gil, J. A. Planell, Shape memory alloys for medical applications, Dep. Ingeniería Metalúrgica, Escola. Técnica Superior d'Enginyers de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona Spain, 2011
- [9] Biscaia de SOUZA Gelson, LEPIENSKI Carlos Mauricio, Carlos Eugênio FOERSTER Carlos Eugênio, KURMOTONEIDE Kazue, SOARES Paulo, de ARAÚJO PONTE Haroldo. Nanochemical and nanotribological properties of bioactive titanium surfaces prepared by alkali treatment. *J Mech. of Biom. Mat.*. Accepted 10 July 2010.
- [10] Jonasova Lenka, Muller Frank A. Helebrant Ales, Strnad Jakob, Greil Peter. Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium. *Biomaterials.* 25, 1187-1194, 2004.
- [11] Kim, H., Miyaji, F. Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment. *J Biomed Mater Res.* 409-417, 1996.
- [12] Kwok C.T., Wong P.K., Cheng F.T., Man H.C. Characterization and corrosion behavior of hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V fabricated by electrophoretic deposition. *Applied Surface Science* 255, 6736-6744, 2009.
- [13] Romeo H.E., Fanovich M.A. Síntesis de fosfato tetracálcico a partir de reactivos activados químicamente. Instituto en Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad Nacional del Mar de Plata. Buenos Aires- Argentina, Congreso SAM/CONAMET 2007 San Nicolás, 4 al 7 Septiembre de 2007.