

## COMPORTAMIENTO DE LA ADHERENCIA DE UN SISTEMA DE RECUBRIMIENTOS Ti6Al4V – HA/nAg APLICADOS MEDIANTE APS

- V. Orozco Carmona (CIMAV, Chihuahua, México, victor.orozco@cimav.edu.mx),  
P. Meraz Fernández (ITCH, Chihuahua, México, diana.p.meraz@gmail.com).  
A. Borunda Terrazas (CIMAV, Chihuahua, México, adan.borunda@cimav.edu.mx),  
J. García Romero (CIQA, Saltillo, México, jromero@ciqa.mx),  
A. Ledezma Pérez (CIQA, Saltillo, México, aledezma@ciqa.mx),  
S. Torres (TAMUSE, Cd. Juárez, México, sergio.torres@tamuse.com),  
C. Rodríguez González (UACJ, Cd. Juárez, México, claudia.rodriguez@uacj.mx),  
C. Martínez Pérez (UACJ, Cd. Juárez, México, camartin@uacj.mx),  
J. Chacón Nava (CIMAV, Chihuahua, México, jose.chacon@cimav.edu.mx)  
A. Martínez Villafañe (CIMAV, Chihuahua, México, martinez.villafane@cimav.edu.mx)

### RESUMEN

Uno de los principales problemas asociados con el recubrimiento de HA aplicados sobre prótesis para cadera, es la limitada adherencia generando problemas como el aflojamiento aséptico, entre otros. En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos del desarrollo de un recubrimiento primario de Ti6Al4V con la finalidad de mejorar la adherencia de un recubrimiento final de Hidroxiapatita mezclado con nanopartículas de Plata (nAg). Para la preparación del recubrimiento primario, se emplearon polvos de Ti, Al y V, con un tamaño promedio de 45  $\mu\text{m}$ , los cuales, fueron sometidos a un proceso de molienda mecánica durante 5, 8 y 12 horas, posteriormente fueron proyectados térmicamente mediante APS obteniéndose espesores de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ ; el recubrimiento de Ti6Al4V presentó una máxima adherencia de 57 MPa. La determinación de la adherencia se realizó en base a la norma ASTM C633. El recubrimiento de HA/nAg presentó una adherencia máxima (5% nAg) de 38 MPa, valor superior al reportado a la fecha. El sistema de recubrimiento Ti6Al4V (rec. primario) / HA-nAg (rec. final), presentó una disminución de la adherencia del orden de un 40% con respecto al recubrimiento de HA/nAg sin recubrimiento primario (HASrp). Lo anterior permite concluir que el recubrimiento Ti6Al4V no puede ser empleado como recubrimiento primario aplicado en un sistema de recubrimiento que contenga un recubrimiento final de HA/nAg, sin embargo si puede ser empleado como recubrimiento final en aleaciones de menor costo (SS316L, SS316, etc.).

## INTRODUCCION

El empleo de materiales en el área de la medicina se ha enfocado, en las propiedades y aplicaciones de dichos materiales (sintéticos y naturales), para su uso en contacto con sistemas biológicos. En aplicaciones médicas, los biomateriales rara vez son empleados de manera aislada siendo más común el que sean integradas dentro de dispositivos o implantes, por lo tanto, aunque los biomateriales se encuentran dentro del área de los materiales, es puesto de manifiesto que dichos biomateriales no pueden ser desarrollados sin ser considerados como dispositivos biomédicos y basado en su respuesta biológica. Por lo tanto, el impacto de los materiales o dispositivos en el receptor y, los tejidos del receptor en el dispositivo, puede originar fallas en dichos dispositivos.

Los costos asociados con prótesis y órganos terapéuticos de reemplazo superan los \$300 billones de dólares americanos por año y comprenden cerca del 8% del gasto asociado a cuidados de la salud alrededor de todo el mundo.

En las últimas décadas una amplia investigación sobre implantes recubiertos base Hidroxiapatita (HA) no se han centrado únicamente en la interfaz del tejido-implante, sino también sobre los problemas relacionados con proceso del recubrimiento y optimización de los parámetros para mejorar la respuesta del tejido al recubrimiento. Una variedad de recubrimientos superficiales como proyección por plasma, deposición electroforética, deposición física de vapor mediante láser, arco de micro-oxidación, pulverización catódica, recubrimientos obtenidos por sol-gel, etc. actualmente se están empleado para depositar HA en aleaciones base Ti, cumpliendo con las normas y directrices establecidos por la Food and Drug Administration (FDA) y la ISO.. Entre estas metodologías, la proyección térmica por plasma es la técnica de más uso comercial para ortopedia e implantes dentales, pero esta sufre de ciertas desventajas como la baja adherencia del recubrimiento al sustrato, baja resistencia a la fractura de la capa cerámica, la falta de la uniformidad del recubrimiento, el grosor, la biodegradación, la fatiga y el desgaste <sup>[1,2]</sup>.

De acuerdo a National Nosocomial Infections Surveillance System (NNIS), un total de 134,731 casos de trasplante de prótesis de cadera realizadas de enero de 1992 a junio del 2004 en los Estados Unidos, presentaron en dichos implantes infección entre el 0.86 al 2.52 % <sup>[3]</sup>.

Dado el riesgo asociado con el uso de antibióticos, se han desarrollado novedosas tecnologías de recubrimientos de plata para ser probados como un recubrimiento antibacteriano. Se han usado técnicas de proyección térmica con HA conteniendo Ag, la cual es fuertemente antibacteriana sobre una gran variedad de microorganismos. La plata además inhibe colonización de bacterias y presenta baja toxicidad celular. Además, las bacterias muestran bajas propiedades de desarrollo de resistencia a las propiedades antimicrobianas de la plata <sup>[4, 5]</sup>.

El presente trabajo se plantea en base a dos enfoques: 1) El desarrollo de un recubrimiento por proyección térmica por plasma a base de polvos de Ti6Al4V aleados mecánicamente, aplicado sobre sustratos de acero inoxidable 316, ya que puede ser una alternativa para disminuir los costos asociados a los materiales empleados actualmente como prótesis, por ejemplo aleaciones de Ti, así como determinar si dicho recubrimiento puede ser empelados como recubrimiento primario en aplicaciones de recubrimientos de HA; y 2) El desarrollo de recubrimientos de Hidroxiapatita (HA) mezclados con nanopartículas de plata (nAg).

## ANTECEDENTES

## Recubrimiento de Ti6Al4V

Existen una serie de trabajos en los cuales, se considera el empleo de recubrimientos primarios a base de óxidos o composites de algún tipo de óxido o metal combinado con la misma Hidroxiapatita, con la finalidad de mejorar la adherencia en la interfase recubrimiento/sustrato. Es de notar que no se ha generado un recubrimiento primario a partir de polvos de Ti6Al4V, sino que estos han sido incorporados en el composite HA/Ti6Al4V.

Khor, et al., desarrollaron un recubrimiento de composites bifuncionales de polvos de HA/Ti-6Al-4V sobre un sustrato de Ti-6Al-4V. Este enfoque fue destinado a mejorar las pobres propiedades mecánicas de la HA pura y, la pobre fuerza de enlace entre el recubrimiento de HA y la prótesis metálica. El TEM muestra granos finos de Ti-6Al-4V (Ti), fase amorfa (A) y cristales de HA (HA). La buena adherencia entre el recubrimiento del composite y el sustrato, se cree es debido a la buena característica de humectación del cerámico y las fases metálicas en el chorro del plasma <sup>[6]</sup>.

Gu, et al., depositaron un recubrimiento de Hidroxiapatita/Zirconia estabilizada con Ytrio/Ti-6Al-4V sobre un sustrato de Ti-6Al-4V a través de la técnica de proyección térmica por plasma, para posteriormente ser sumergida en fluidos corporales simulados (SBF) para investigar su comportamiento in-vitro <sup>[7]</sup>.

## Recubrimiento de HA-Ag

Se enfatiza que la plata es un elemento de gran aporte en las propiedades antibacterianas al ser adicionado en los recubrimientos de HA, siendo empleadas una gran diversidad de técnicas para la aplicación de dicho recubrimiento. En cuanto a la técnica de Proyección térmica por plasma, efectivamente se han generado con anterioridad recubrimientos de HA/Ag, más sin embargo dichos recubrimientos han sido generados a partir de tamaño de partícula de HA y de Ag del orden de algunas micras.

Yoshiki Ando et. al., desarrollaron una técnica novedosa de recubrimientos de fosfato de calcio (HA) conteniendo plata (Ag), empleando una técnica de proyección térmica. In vitro las pruebas de actividad antibacteriana mostraron que el crecimiento de Escherichia coli, Staphylococcus aureus y methicillin-resistant S. aureus son completamente mitigados en el recubrimiento Ag-HA. In vitro las pruebas de adherencia bacteriana revelan que el número de bacterias adheridas en la superficie de este recubrimiento es significativamente menor (pb 0.02) que en la superficie de un recubrimiento de HA <sup>[8]</sup>.

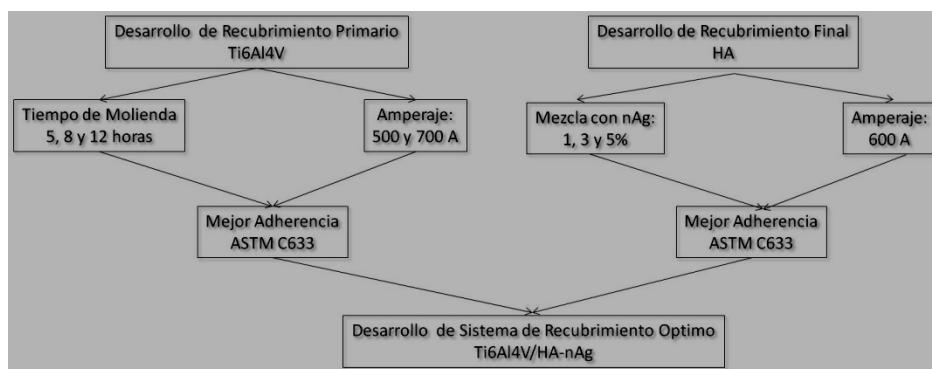
Xiao Bai et. al., generaron una serie de recubrimientos de Hidroxiapatita grado funcional (FGHA) dopados con porcentajes variados de nanopartículas de plata y depositados en sustratos de titanio mediante depositación asistida por haces de iones. El análisis de los recubrimientos en sección transversal mostró una disminución de la cristalinidad así como una distribución de nanopartículas de plata (10-50 nm) de la interface recubrimiento/sustrato hacia la superficie. Se evaluó la resistencia a la adherencia promedio mediante la prueba pull-off hallando el rango entre  $83 \pm 6$  a  $88 \pm 3$  MPa, el cual es similar a los 85 MPa de FGHA sin plata <sup>[9]</sup>.

X. Zheng, et al., generaron un recubrimiento de Hidroxiapatita/plata (HA/Ag) sobre un sustrato de titanio mediante proyección térmica por plasma en vacío, así como evaluaron sus propiedades antibacterianas. El polvo de Hidroxiapatita incluye un rango de tamaño de

partícula de 15 a 50  $\mu\text{m}$ . El polvo de plata tuvo un 99.9% de pureza y un tamaño promedio de 40-100  $\mu\text{m}$ . Tres tipos de bacterias, Escherichia coil, pseudomonas aeruginosa y staphylococcus aereus fueron empleados en este estudio. Los resultados obtenidos muestran que el recubrimiento de Hidroxiapatita con plata presenta un significativo efecto antibacterial contra los tres tipos de bacterias con una relación antibacterial mayor al 95% <sup>[10]</sup>.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el siguiente diagrama se muestra el diseño de experimentos a ser desarrollado en la presente trabajo: Desarrollo de sistema de recubrimiento Ti6Al4V/HA-nAg (1, 3 y 5%).



Como se muestra en el diagrama previo, inicialmente se desarrolló el recubrimiento de Ti6Al4V, para tal fin, se desarrollaron los polvos de Ti6Al4V mediante molienda mecánica durante periodos de 5, 8 y 12 horas; posteriormente fueron proyectados térmicamente mediante un equipo Praxair modelo SG-100 (ver figura 1), los parámetros de aplicación fueron: 700A, 50 psi gas primario de Ar, 110 psi gas secundario He, 40 psi gas de arrastre Ar, vel. de inyección 2 lb/hr a una distancia de 3".

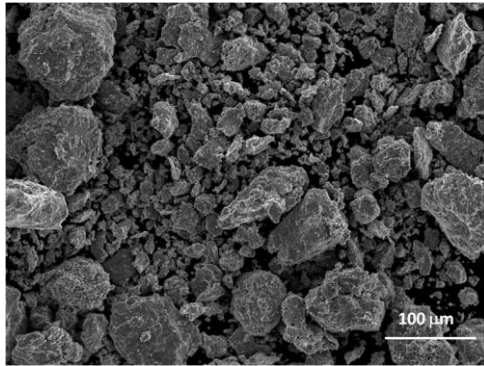
El recubrimiento de HA-nAg, se realizó a partir de polvos de HA mezclados con nAg, durante 1 hora a 70 rpm. Los parámetros de aplicación fueron: 600A, 50 psi gas primario de Ar, 110 psi gas secundario He, 40 psi gas de arrastre Ar, vel. de inyección 2 lb/hr a una distancia de 3".

Los recubrimientos (Ti6Al4V y HA/nAg) fueron caracterizados mediante MEB y DRX. La determinación de la adherencia se realizó en base a la norma ASTM C633 (ver figura 2).

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Recubrimiento de Ti6Al4V

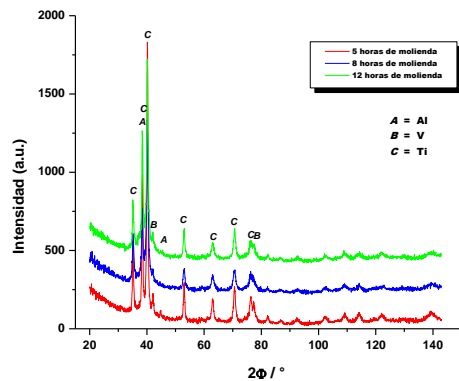
En la fotomicrografía 1, se muestra los polvos de Ti, Al y V sometidos a 5 horas de molienda mecánica, presentando una morfología irregular con un tamaño promedio de 32.11  $\mu\text{m}$ .



**Fotomicrografía 1.** Polvos de Ti, Al y V sometidos a 5 horas de molienda mecánica (250X)

Posterior a 8 horas de molienda mecánica, los polvos de Ti, Al y V, presentaron una disminución de tamaño de partícula a  $27.77 \mu\text{m}$  y posterior a 12 horas de molienda mecánica, por el contrario en vez de seguir disminuyendo el tamaño de partícula tiene un incremento ( $35.104 \mu\text{m}$ ). Similar a los polvos sometidos a 5 horas de molienda, presentan un morfología irregular (ver fotomicrografía 2).

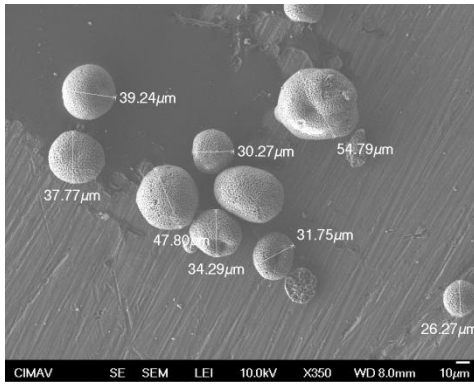
Mediante análisis de difracción de rayos X, se puede observar que no se presenta un proceso de oxidación de los polvos durante 5, 8 y 12 horas, ya que únicamente se observan los picos representativos del Ti, Al y V, no cambiando su estructura cristalina (ver espectro 1).



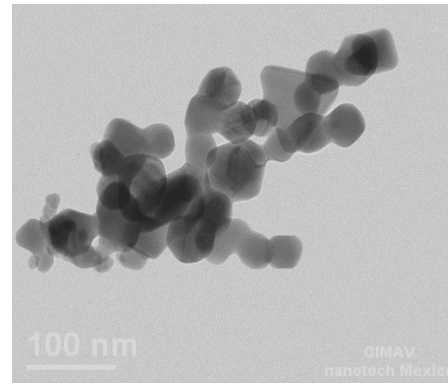
**Espectro 1.** Análisis de difracción de rayos X de los polvos de Ti6Al4V, sometidos a 5, 8 12 horas de molienda mecánica respectivamente.

## Recubrimiento de HA-nAg

A continuación se presenta el análisis por MEB de los polvos de HA, se puede observar que las partículas de HA tienen un tamaño de partícula promedio de  $46.891 \mu\text{m}$  (análisis de tamaño de partícula 4), presentando una morfología de partículas semiesféricas (ver fotomicrografías 4). Las nanopartículas de Ag con las cuales se doparan los polvos de HA, presentan una morfología irregular, aglomeradas (ver fotomicrografía 7) y con un tamaño promedio de  $37.66 \text{ nm}$ . La imagen de STEM campo oscuro muestra nanopartículas con una estructura cristalina libre de defectos (ver imagen STEM 1)



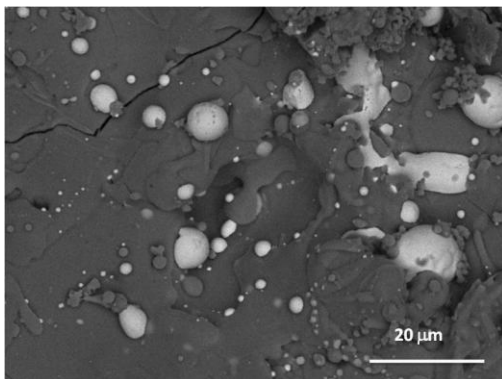
**Fotomicrografías 4.** Polvos de HA (350X).



**Fotomicrografías 7.** nAg, campo oscuro

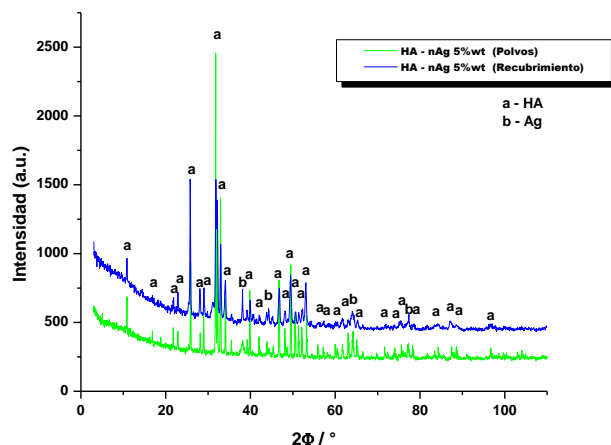
La proyección térmica de los polvos de HA dopados con 1%wt nAg muestran:

- En sección transversal se observa la aglomeración de nAg, un recubrimiento densificado, con la presencia de una pequeña cantidad de grietas, propias de un material frágil como los cerámicos (ver fotomicrografía 13).
- En la interfase recubrimiento HA-sustrato, se observa una buena adherencia (ver fotomicrografía 14).
- En sección superficial, se observa que las nAg se aglomeran al momento de ser proyectadas térmicamente, dejando de ser nAg (ver fotomicrografías 15 y 16).



**Fotomicrografías 16.** Morfología superficial del recubrimiento de HA - 1% nAg (1500 X).

Dado que en algunos autores mencionan que la HA se descompone al ser sometida a procesos de proyección térmica por plasma, entre ellos Robert B. Heimann, se realizó un análisis por difracción de rayos X, para ver si la estructura cristalina de la HA posterior a ser proyectada térmica se modificó (ver espectro 3). En dicho análisis se puede observar que los picos característicos de la HA, se mantiene constantes en intensidad y distribución posterior a ser proyectada térmicamente, lo cual, permite observar que los parámetros empleados en su proyección no modifican la estructura cristalina de la HA.



**Espectro 3.** Comparación del espectro de Rayos X de la HA-5%*n*Ag, antes y después de ser proyectada térmicamente.

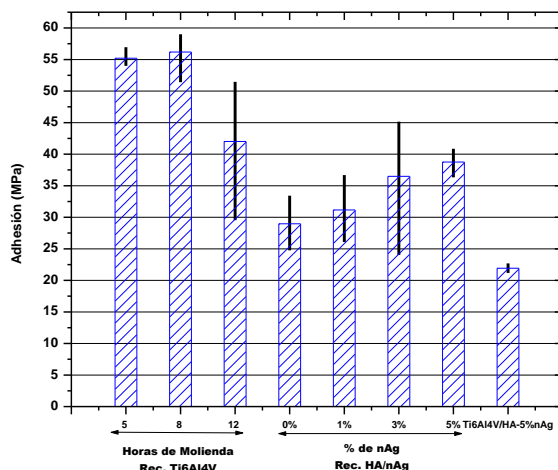
### Adherencia de Recubrimientos de Ti6Al4V, HA/*n*Ag y Ti6Al4V-HA/*n*Ag

Se analizó la adherencia generada por cada recubrimiento por separado, observando lo siguiente.

El recubrimiento de Ti6Al4V sometido a 5 y 8 horas presentan una adherencia al sustrato de 55 MPa, teniendo una disminución dicha adherencia posterior a 12 horas de molienda (42 MPa), probablemente asociada al incremento del tamaño de partícula con respecto a los polvos sometidos a 5 y 8 horas de molienda mecánica.

En cuanto al recubrimiento de HA con y sin *n*Ag aplicado directamente sobre el sustrato, muestra que conforme aumentamos el porcentaje de *n*Ag se incrementa de manera prácticamente lineal la adherencia. El comportamiento anteriormente descrito, se debe al reforzamiento de la matriz cerámica (HA) mediante partículas metálicas (Ag).

Finalmente cuando aplicamos el recubrimiento de HA/*n*Ag (rec. final) sobre el recubrimiento de Ti6Al4V (rec. primario), se observó una disminución significativa en la adherencia final (del orden de 23 MPa), lo que demuestra que el recubrimiento de Ti6Al4V no puede ser empleado como recubrimiento primario, ya que en vez de aumentar la adherencia final genera una disminución significativa (del orden de un 40%).



**Gráfica 3.** Adherencia de los recubrimientos de Ti6Al4V, HA/*n*Ag y Ti6Al4V-HA/*n*Ag.

## CONCLUSIONES

- Se desarrollo un recubrimiento de Ti6Al4V proyectado térmicamente a partir de polvos aleados mecánicamente durante 5, 8 y 12 horas, alcanzando una adherencia máxima de 57 MPa, el valor de adherencia obtenido, permite recomendar este recubrimiento como una opción para ser empleado sobre aleaciones de menor costo como el SS316L, SS316, etc. y mediante la realización de pruebas de biocompatibilidad, resistencia a la corrosión en fluidos corporales simulados, de toxicidad, in-vitro y finalmente on-vitro, ser una opción para ser empleado como biomaterial.
- Se generó un recubrimiento de HA mezclado con nAg (1, 3 y 5%) proyectado térmicamente, observando que conforme se aumenta el porcentaje de nAg, hay un incremento lineal de la adherencia, alcanzado una adherencia el rec. HA/5%nAg de 38 MPa, valor superior al reportado a la fecha. Se recomienda realizar pruebas de eficiencia antibacterial.
- El recubrimiento Ti6Al4V, no tienen un comportamiento aceptable al ser empleado como recubrimiento primario en combinación de un recubrimiento final de HA/nAg, ya que presentó una disminución de un 40% aproximadamente, con respecto al valor de la adherencia del recubrimiento de HA/nAg sin recubrimiento primario.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece al proyecto FP7-NMP-2010-EU-Mexico el apoyo financiero para el desarrollo del presente trabajo, así mismo se agradece al CONACYT por el apoyo en el desarrollo del actual estudio doctoral del M.C. Victor Orozco.

## REFERENCIAS

1. S.R. Paital, N.B. Dahotre, *Biomedical Materials* 2 (2007) 274–281.
2. B. LeO' n, J.A. Jansen, *Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants*, 2<sup>nd</sup> ed., Springer, New York, USA, (2009).
3. NNIS System, *Am. J. Infect. Control* 32 (2004) 470.
4. H.J. Klasen, *Burns* 26 (2000) 117.
5. J. Pratten, S.N. Nazhat, J.J. Blaker, A.R. Boccaccini, *J. Biomater. Appl.* 19 (2004) 47.
6. K.A. Khor, Z.L. Dong, C.H. Quek, P. Cheang, *Materials Science and Engineering A* 281 (2000) 221–228.
7. Y.W. Gu, K.A. Khor, D. Pan, P. Cheang. *Biomaterials*, 25 (2004) 3177–3185
8. Yoshiki Ando, Hiroshi Miyamoto, Iwao Noda, Nobuko Sakurai, Tomonori Akiyama, Yutaka Yonekura, Takafumi Shimazaki, Masaki Miyazaki, Masaaki Mawatari, Takao Hotokebuchi. Calcium phosphate coating containing silver shows high antibacterial activity and low cytotoxicity and inhibits bacterial adhesion. *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 175–180.
9. Xiao Bai a, Karren More b, Christopher M. Rouleau c, Afsaneh Rabiei a,\* Functionally graded hydroxyapatite coatings doped with antibacterial components. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 2264–2273
10. Xuebin Zheng, Yitai Chen, Youtao Xie, Heng Ji, Liping Huang y Chuanxian Ding. *Journal of Thermal Spray Technology* (2009)