

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

ESCUELA DE POSGRADO



PONTIFICIA
**UNIVERSIDAD
CATÓLICA**
DEL PERÚ

TÍTULO:

**DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS SUPERFICIALES DE
HIDROXIAPATITA PARA IMPLANTES OSEOINTEGRADOS EMPLEANDO
PROCESOS DE FRICCIÓN BATIDO**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAGÍSTER EN INGENIERÍA DE
SOLDADURA**

PRESENTADO POR:

Paulo Edgardo Muñante Palacin

ASESOR:

Dr. Francisco Aurelio Rumiche Zapata

OCTUBRE 2013

LIMA - PERÚ

Desarrollo de nanocompuestos superficiales de hidroxiapatita para implantes oseointegrados empleando procesos de fricción batido

Maestría en Ingeniería de Soldadura - Escuela de Posgrado

Pontificia Universidad Católica del Perú

Presentado por: Paulo Edgardo Muñante Palacin

Asesor: Dr. Francisco Aurelio Rumiche Zapata

Resumen

En el presente trabajo de investigación se ha empleado la técnica de procesamiento por fricción batido (Friction Stir Processing: FSP) para generar superficies que combinen las buenas propiedades de biocompatibilidad del titanio y la hidroxiapatita. Se utilizó un sustrato de titanio CP grado 2, incorporándose en la zona de batido dos tipos de nanopartículas de hidroxiapatita a diferentes porcentajes en peso: hidroxiapatita pura e hidroxiapatita dopada con óxido de silicio. Se realizaron dos pases con la herramienta de procesamiento, los parámetros para el primer y segundo pase fueron: velocidad de rotación de 800 y 1100 rpm y velocidad de avance de 1200 y 1100 mm/min respectivamente. Los materiales empleados y los nanocompuestos resultantes fueron caracterizados mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva. Los resultados muestran que es posible fabricar los nanocompuestos mediante FSP dado que presentan una plastificación y batido uniforme tanto del material sustrato como de las nanopartículas; las capas superficiales tienen una profundidad de entre 10 a 25 μm , sin embargo se aprecia una considerable rugosidad. Los ensayos electroquímicos bajo un entorno de fluido corporal simulado a 37°C muestran que entre los nanocompuestos fabricados por FSP mejoran sus propiedades de resistencia a la corrosión y biocompatibilidad según la variación de porcentaje en peso de las nanopartículas, no obstante los nanocompuestos no sobrepasan la resistencia a la corrosión del sustrato de titanio sin procesamiento.

Palabras claves

FSP, Hidroxiapatita, Hidroxiapatita dopada con óxido de silicio, Procesamiento por fricción batido, Titanio Cp grado 2, Caracterización, Nanopartículas, Condiciones de fluido corporal simulado.

1. Introducción

Un implante oseointegrado es un tipo de implante médico que sustituye o refuerza una porción de hueso humano que genera una integración estructural y funcional entre su superficie y el tejido óseo que lo rodea [1]. El material comúnmente empleado para la fabricación de estos implantes es el titanio, el cual es un material biocompatible, de alta resistencia específica y muy resistente a la corrosión en fluidos biológicos [2]. Con la finalidad de promover una rápida y efectiva oseointegración la superficie del titanio suele ser modificada y recubierta con hidroxiapatita. La hidroxiapatita es un material cerámico de composición y estructura similar a la del hueso humano [3], promueve la adsorción de proteínas en la superficie de un biomaterial, y en particular en el caso de los implantes oseointegrados facilita la aposición y crecimiento de tejido óseo [4]. Diversos estudios en la mejora de las propiedades de la hidroxiapatita al agregarle aditivos [5] han llevado al uso de hidroxiapatita dopada con óxido de silicio el cual incrementa notablemente las propiedades de biocompatibilidad y adsorción de proteínas demostrado en ensayos in vivo e in vitro. [6-8].

Actualmente la investigación en el campo de los implantes oseointegrados está enfocada en el desarrollo de superficies de compuestos cerámicos bioactivos en escala nanométrica, particularmente nano-hidroxiapatita y nano-hidroxiapatita dopada con óxido de silicio, que promuevan la adhesión de células óseas, y formación de hueso en sustratos de titanio [9-15].

Existen diferentes métodos para recubrir implantes de titanio con hidroxiapatita modificando su rugosidad, los métodos más ampliamente usados son rociado por plasma [16,17], deposición electroforética [18], método biomimético [19] y deposición sol-gel [20, 21].

Si bien es cierto que todos estos métodos permiten generar superficies de hidroxiapatita en una configuración nanométrica, estos exhiben algunas desventajas que limitan considerablemente su aplicación; por ejemplo:

- El método de rociado por plasma involucra elevadas temperaturas y genera una pobre adhesión entre el implante y el recubrimiento.
- Los métodos electroquímicos producen grandes cantidades de H_2 , lo que inhibe la nucleación de fosfatos de calcio en el sustrato y disminuye la oseointegración.
- Los métodos biomiméticos requieren por lo general de un largo tiempo de exposición para formar hidroxiapatita.
- Los métodos sol-gel son susceptibles de generar impurezas que degradan las propiedades del recubrimiento.

El procesamiento por fricción batido (FSP) es un método en el cual una herramienta rotativa no consumible es insertada en el material a procesar y es desplazada a la largo de la línea de procesamiento. La rotación de la herramienta, constituida por un hombro y un pin de diseño especial, genera calor suficiente para calentar y plastificar el material, sin llegar a fundirlo. El desplazamiento de la herramienta genera movimiento del material desde el frente hacia la parte posterior del pin produciendo una modificación en la microestructura del material [22,23]. FSP permite fabricar compuestos superficiales nanoestructurados en aleaciones no ferrosas, sin generar fases líquidas asociadas con altas temperaturas, y en tiempos relativamente cortos [24-26].

En la presente investigación se empleó la innovadora técnica de FSP para generar compuestos superficiales de nano-hidroxiapatita y nano-hidroxiapatita dopada con óxido de silicio en sustratos de titanio. La metodología de desarrollo del proyecto contempló la fabricación del nanocompuesto completamente en estado sólido con ensayos preliminares en búsqueda de parámetros adecuados que no produzcan defectos en la línea de procesamiento. Las operaciones de procesamiento por fricción batido se realizaron en el taller de manufactura de la empresa Stein Trices de acuerdo a procedimientos establecidos en investigaciones previas [27-29]. Los materiales y nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados en el Laboratorio de Materiales de la Sección de Ingeniería Mecánica de la PUCP y el Centro de Micro y Nano Tecnología de la Universidad Tecnológica de Ilmenau en Alemania mediante macrografía, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy EDS). Se desarrolló asimismo ensayos electroquímicos sobre una solución que simula el entorno del fluido corporal de pH 7.4, se investigo la resistencia a la corrosión de los nanocompuestos sobre este medio.

2. Procedimiento experimental

2.1. Materiales

Se empleó como material de sustrato para la fabricación de los nanocompuestos superficiales una platina (espesor: 6.35 mm) de titanio CP grado 2 (unalloyed Commercially Pure grade 2) de denominación ASTM F67 (grado médico) [30]. La Tabla 1 presenta la composición química según especificación para este sustrato. La resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación de este material son 345 MPA y 20%, respectivamente [31].

Tabla 1. Composición química nominal del titanio CP grado 2 [31].

Elemento	Contenido (%)
Ni	0.03
C	0.10
H	0.0125
Fe	0.30
O	0.25
Ti	Balance

Como material para mejorar la biocompatibilidad se empleó hidroxiapatita de dos tipos (Sigma Aldrich) [32]: nanopartículas de hidroxiapatita pura (97% de pureza, diámetro < 200 nm, área superficial > 9.4 m²/g) y, nanopartículas de hidroxiapatita dopada con 5 wt. % de óxido de silicio (diámetro < 200 nm, área superficial 10-15 m²/g, densidad: 2-6 g/cm³).

Asimismo, para la fabricación de las herramientas no consumibles en el proceso de FSP se empleó un acero para herramienta de alto carbono de designación comercial Bohler K340. Este acero presenta un contenido de Cr de aproximadamente 8% y una elevada tenacidad y resistencia a la compresión. Luego del tratamiento térmico puede alcanzar una dureza de hasta 64 HRC, lo cual le permite exhibir una excelente resistencia al desgaste por adhesión y por abrasión. La Tabla 2 presenta la composición química del acero Bohler K340 [33].

Tabla 2. Composición química del acero Bohler K340 [33].

Elemento	Contenido (%)
C	1.10
Si	0.90
Mn	0.40
Cr	8.30
Mo	2.10
V	0.50
Fe	Balance

2.2. Fabricación de las herramientas de FSP

Para cada procesamiento fue necesario una herramienta nueva con el fin de garantizar las mismas condiciones en la fabricación de los nanocompuestos, evitando la contaminación entre los nanocompuestos, como posibles discontinuidades en la superficie del sustrato y fallas producto del desgaste de la herramienta. El maquinado de las herramientas se realizó en un torno horizontal paralelo modelo Artillerie Irchtigen DR 133 del Taller de Manufactura de la Sección de Ingeniería de Mecánica de la PUCP. La geometría de la herramienta (sin pin) contempla un hombro de 16 mm diámetro. La Figura 1 muestra la máquina empleada para la preparación de las herramientas (a) y un esquema de las mismas (b). Luego de ello las herramientas fueron sometidas a un tratamiento térmico de templado y doble revenido. El calentamiento para el temple se realizó en dos etapas empleando hornos Carbolite 1300: un precalentamiento a 500 °C por un periodo de 20 minutos, seguido de un calentamiento a 1050°C por un periodo de 45 minutos. El medio de temple fue aceite. El primer revenido se realizó a 500 °C durante 1 hora y 20 minutos, con enfriamiento en aire; mientras que el segundo revenido se realizó a 500 °C por un periodo de 1 hora con enfriamiento en aceite. La dureza promedio alcanzada de las herramientas fue de 58 HRC.

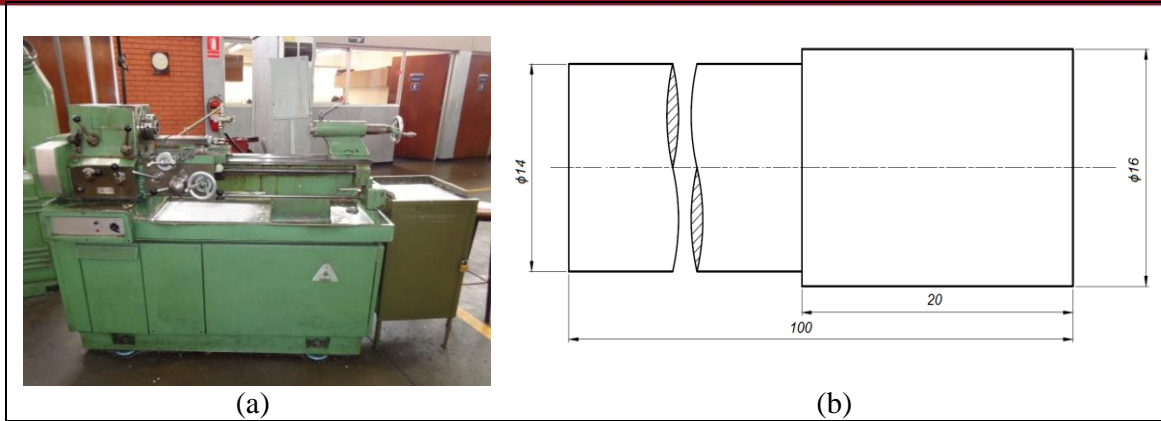


Figura 1. Torno horizontal paralelo empleada en la preparación de las herramientas (a) y esquema de las mismas (b).

2.3. Operaciones de FSP

Los nanocompuestos superficiales fueron fabricados en sustratos de titanio CP grado 2. Las dimensiones de las muestras fueron de 55 mm de ancho por 100 mm de longitud (espesor 6.35 mm), las cuales fueron cortadas empleando una sierra cinta vertical Mossner Rekord SM-320.

Las operaciones de maquinado y posterior procesamiento de fricción batido en un entorno atmosférico comprendieron la fijación del sustrato de titanio y fresado de las caras para garantizar planicidad con ayuda de un reloj comparador. Se maquinó un canal en el centro de las muestras de dimensiones 4 mm de ancho x 0.02 mm de profundidad, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 2, dentro del cual se introdujeron las nanopartículas de hidroxiapatita. Se fabricaron nanocompuestos con combinaciones de hidroxiapatita pura (HA) e hidroxiapatita dopada con óxido de silicio (SiHA).

El peso total de las nanopartículas fue de 185 mg. La Tabla 3 presenta la designación de las muestras preparadas y el correspondiente porcentaje en peso de HA y SiHA.

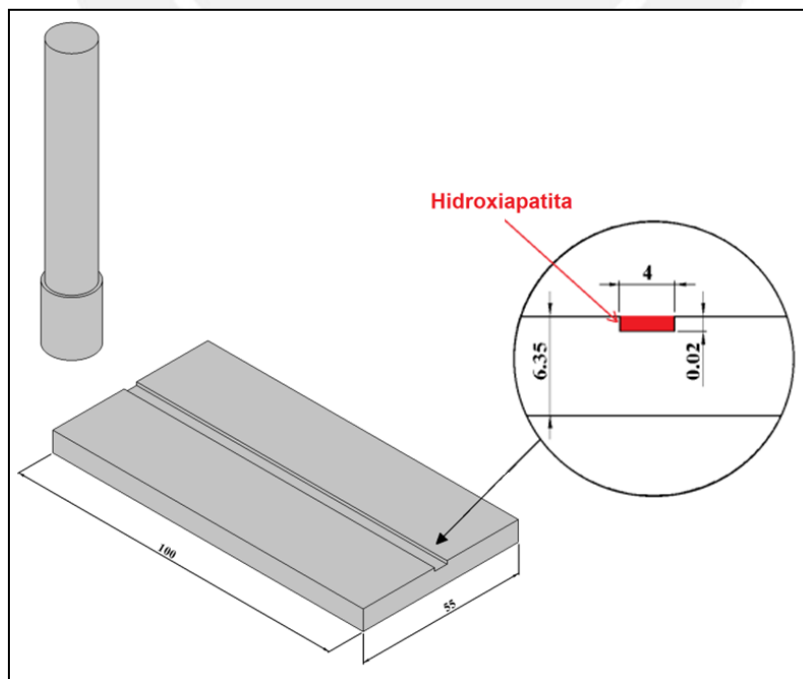


Figura 2. Esquema de geometría de las muestras.

Tabla 3. Designación de muestras y porcentaje en peso de HA y SiHA

Muestra	HA (wt.%)	SiHA (wt.%)
C1	100	0
C2	0	100
C3	50	50
C4	75	25
C5	25	75

Para las operaciones de maquinado y FSP se empleó una máquina de control numérico computarizado HAAS modelo - TM3P [34] del taller de manufactura de la empresa Stein Trices.

Se realizaron ensayos preliminares para encontrar los parámetros de operación adecuados. El procesamiento con titanio es considerado un trabajo en caliente en donde se podrían alcanzar temperaturas de 50 a 60% de la temperatura de fusión [22]. Durante el procesamiento la temperatura fue tomada con un pirómetro laser para evitar alcanzar temperaturas altas, y mantener la temperatura por debajo de 850 - 900°C evitando la formación de fase β en la zona de batido [35]. Asimismo el calor generado afecta considerablemente la vida de la herramienta, diferentes investigaciones informan de un desgaste severo de la herramienta e inclusive la contaminación del sustrato con inclusiones de esta [36, 37].

Se realizaron dos pases de FSP en cada muestra, inmediatamente después de la realización del fresado de las caras y maquinado del canal con el objetivo de no perder la referencia. La Figura 3(a) muestra una herramienta sin pin nueva para el procesamiento, Figura 3(c) y 3(d) herramientas sin pin ya utilizadas en el procesamiento con inadecuados parámetros de operación generando considerable energía calorífica derivados de altos rpm y bajas velocidades de avance, esto provoca gran desgaste de la herramienta e incluso arranque del material sustrato (indicado con una flecha) [36]. Asimismo Figura 3(b) muestra una herramienta ya usada en el procesamiento donde observa poco desgaste y no pérdida del material, no se observa deformaciones en los bordes de la herramienta.

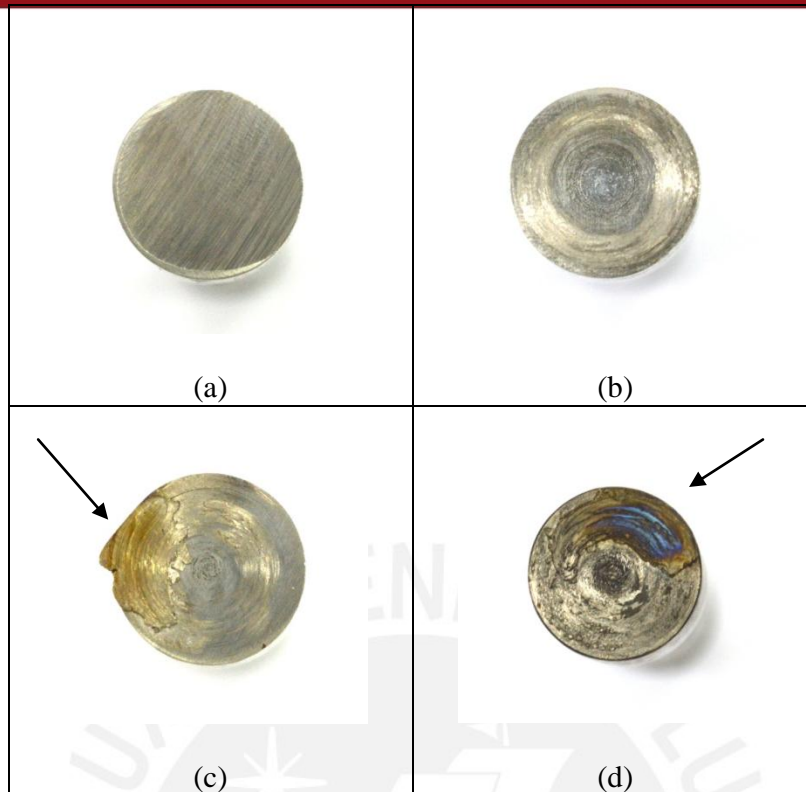


Figura 3. Herramientas utilizadas para el procesamiento. (a) Herramienta nueva, (b) herramienta utilizada con parámetros adecuados, (c) y (d) herramientas utilizadas con parámetros inadecuados.

Los parámetros de operación en el procesamiento para los dos pases fueron los siguientes: el primero de ellos con una penetración del hombro de 0.03 mm, y el segundo con una penetración de 0.04 mm. Los parámetros para el primer y segundo pase fueron: velocidad de rotación de 800 y 1100 rpm, y velocidad de avance de 1200 y 1100 mm/min, respectivamente. La Figura 4 presenta una fotografía de la máquina empleada y de las operaciones de FSP.



Figura 4. Máquina CNC HAAS TM3P y operaciones de FSP.

2.4. Caracterización del titanio y nanopartículas

La microestructura, composición química y propiedades mecánicas del titanio CP2 fueron evaluadas mediante microscopía óptica, espectroscopía de energía dispersiva y ensayos de dureza, respectivamente. La muestra de titanio fue preparada mediante procedimientos metalográficos estándar según ASTM E3 [38] y atacada con un reactivo químico seleccionado

según ASTM E407 [39] para revelar la microestructura (10 ml HF, 30 ml HNO₃ y 50 ml de agua destilada). Se registraron imágenes empleando un microscopio Leica modelo CTR4000 equipado con una cámara digital Leica modelo DFC 320. Los ensayos de dureza se realizaron empleando un durómetro Rockwell Wilson de acuerdo al estándar ASTM E18 [40], se realizaron 5 indentaciones y se calculó el valor promedio. Las nanopartículas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy EDS), empleando un microscopio electrónico de emisión de campo Hitachi modelo 4800, equipado con un detector de EDS, operando a 30 kV.

2.5. Caracterización de los nanocompuestos

Los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados mediante inspección visual a ojo desnudo, microscopía óptica y mediante microscopía electrónica de barrido. Se registraron macrofotografías de la superficie empleando una cámara Canon EOS 7D equipada con lentes macro, asimismo se analizó la macroestructura empleando un microscopio estereoscópico Leica L2. Tanto la sección transversal como la superficie de los nanocompuestos fueron evaluadas empleando microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva. Para el análisis se empleó un microscopio electrónico de barrido FEI Philips modelo XL30 equipado con un detector de EDS, operando a 30 kV.

2.6. Ensayos electroquímicos

Se realizaron técnicas electroquímicas en las muestras en orden de analizar la resistencia a la corrosión en condiciones de fluido corporal simulado utilizándose la solución de Hank (tabla 4) de pH 7.4, conocida por simular el entorno del fluido corporal; a 37°C la cual es la temperatura promedio del ser humano, con una precisión de ± 1 °C.

Tabla 4. Composición de la solución de Hank

Compuesto	Composición (g/l)
NaCl	8.00
KCl	0.40
CaCl ₂	0.14
NaHCO ₃	0.35
Na ₂ HPO ₄ -2H ₂ O	0.06
KH ₂ PO ₄	0.60
MgSO ₄ -7H ₂ O	0.06
MgCl ₂ -6H ₂ O	0.10
Glucosa	1.00

Se maquinaron probetas de 15 mm de diámetro dejándose el mismo espesor del nanocompuesto, estas no fueron desbastadas y/o pulidas ya que se evaluó el material con el acabado superficial típico de FSP, una probeta de sustrato de titanio sin procesamiento como medida de comparación fue desbastada hasta lija #800.

Se utilizó un potenciostato Gamry Instruments modelo Reference 600, con una celda de tres electrodos en donde el grafito es el contra electrodo y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado. La cantidad de solución utilizada fue de 800 ml.

Se desarrolló en todas las probetas un ensayo inicial de búsqueda de potencial de circuito abierto tomando como tiempo mínimo de estabilización 28800 segundos, Santana et al. [41] han

tomado potencial de circuito abierto por días de inmersión bajo las mismas condiciones en Ti-6Al-7Nb en donde se muestra una variación del potencial de circuito abierto hasta en 100 días. Se continuó luego con el ensayo potenciodinámico según ASTM G5 [42] en cada muestra logrando curvas de polarización anódica y catódica, se observó el potencial de transpasivación en una grafica potencial vs la intensidad de corriente. Se comparó los nanocompuestos y el sustrato de titanio sin procesamiento.

3. Resultados y Discusión

3.1. Titanio y nanopartículas

La Figura 5 presenta imágenes de microscopía óptica a bajos (a) y altos (b) aumentos de la microestructura del titanio empleado. La microestructura está constituida por granos equiaxiales de fase α . El valor promedio de dureza del material es de 84 HRB. La microestructura observada y el valor de dureza promedio son típicos de una aleación de titanio CP grado 2 [43].

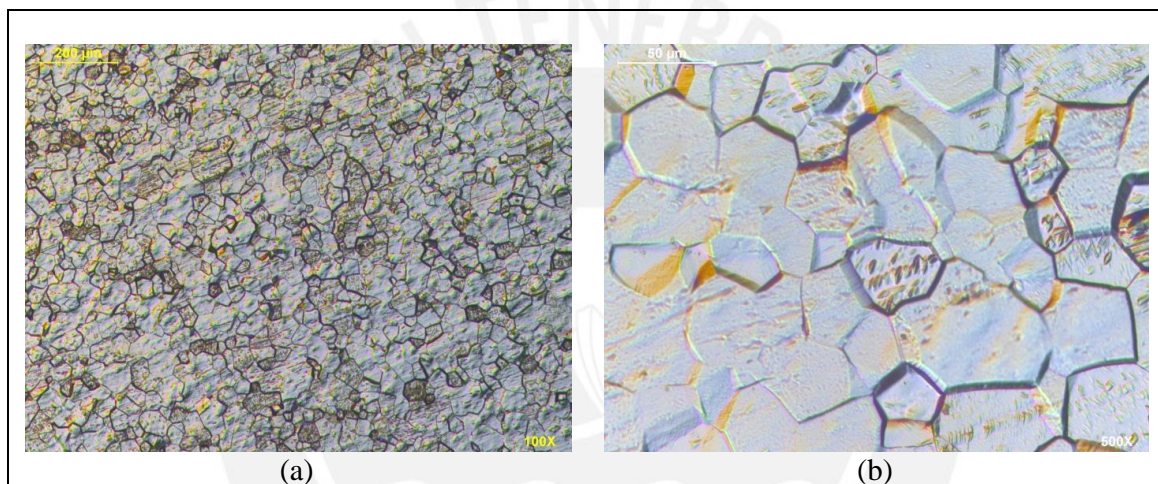


Figura 5. Micrografías de la microestructura del titanio empleado en la investigación.

Las propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio CP son afectadas por incluso bajas variaciones de impurezas por lo que son clasificadas por sus propiedades mecánicas y con porcentajes limitantes en impurezas [22], la Figura 6 muestra los espectros de energía dispersiva, donde se puede confirmar la composición química del sustrato.

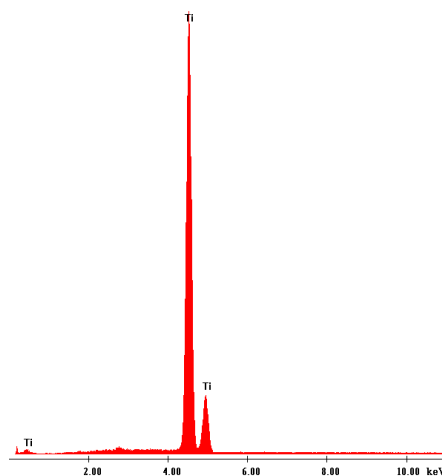


Figura 6. Espectros EDS de la platina de titanio CP grado 2.

La Figura 7 presenta imágenes de microscopía electrónica de barrido de las nanopartículas de hidroxiapatita pura (a) y de hidroxiapatita dopada con óxido de silicio (b). En ambos casos las nanopartículas presentan una geometría esférica. Se puede advertir la presencia de partículas no solo en escala nanométrica, sino también en escala micrométrica (ver esferas de mayor tamaño en Figura 7). Sin embargo la densidad de nanopartículas es considerablemente mayor a la densidad de micropartículas.

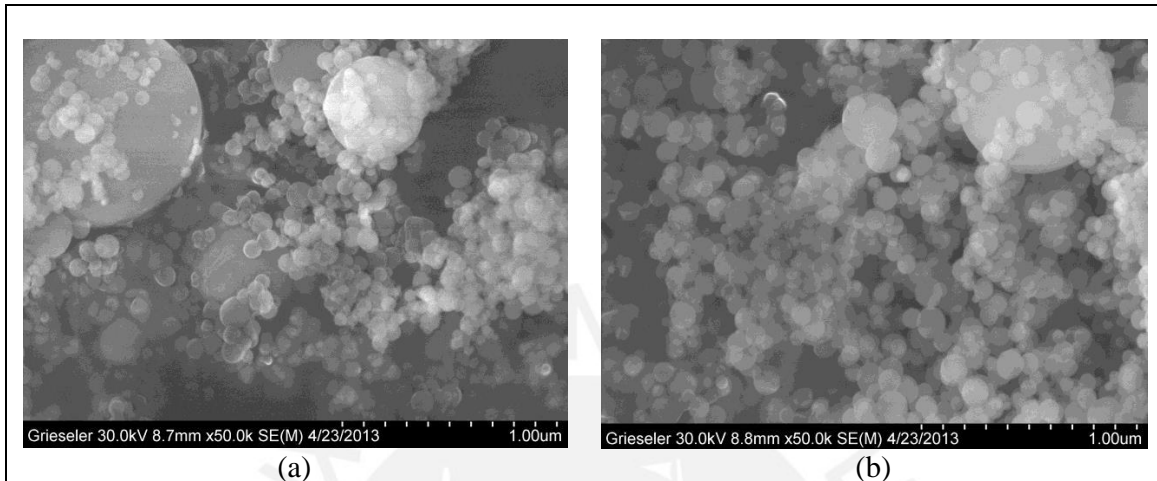


Figura 7. Nanopartículas de hidroxiapatita pura (a) y dopada con óxido de silicio (b).

Un análisis a mayores aumentos permite determinar el tamaño de las nanopartículas. Tal como se observa en la Figura 8 el diámetro para ambos tipo de nanopartículas varía aproximadamente entre 50 a 180 nm. El tamaño de las nanopartículas es consistente con lo indicado por el fabricante (diámetro < 200 nm) [32]. No se advierte la presencia de impurezas, contaminación o nanopartículas con morfología distinta a la esférica.

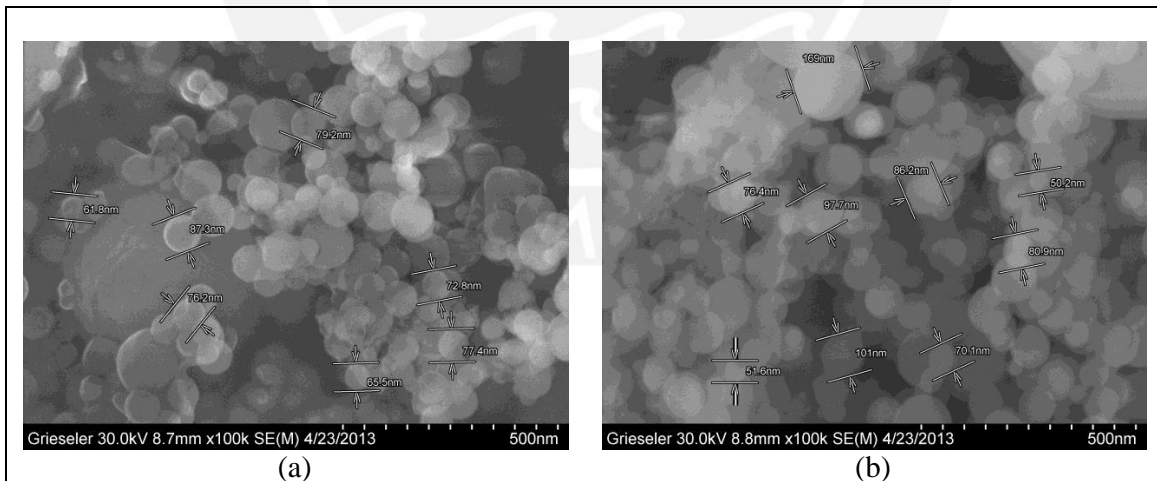


Figura 8. Tamaño de nanopartículas de hidroxiapatita pura (a) y dopada con óxido de silicio (b).

La Figura 9 presenta los espectros de energía dispersiva para las nanopartículas de hidroxiapatita (a) y para las de hidroxiapatita dopada con óxido de silicio (b). En ambos espectros se advierte la presencia de Ca, P y O como elementos constituyentes de la hidroxiapatita. Se observa también la presencia de Na y S. Se puede advertir la diferencia en los espectros asociada con la presencia de Si en la hidroxiapatita dopada (pico indicado con una flecha en la Figura 9(b)).

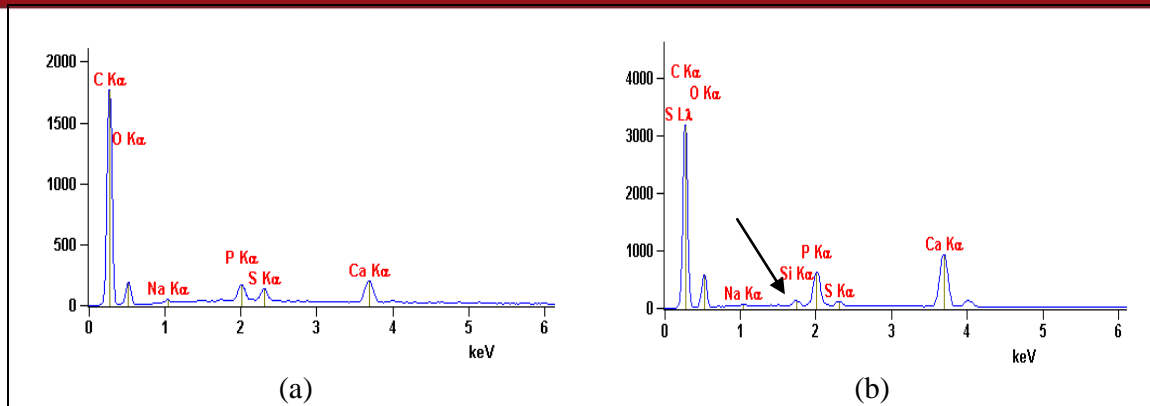


Figura 9. Espectros EDS de nanopartículas de hidroxiapatita pura (a) e hidroxiapatita dopada con óxido de silicio (b).

3.2. Nanocompuestos superficiales

3.2.1. Macrografía

La Figura 10 presenta macrografías de la superficie del largo total de las muestras fabricadas (nanocompuestos superficiales) sin ampliación. No se aprecian discontinuidades o defectos superficiales. La superficie exhibe una morfología típica de un material procesado mediante FSP. No se advierten diferencias en la morfología de las muestras dado que la rugosidad está determinada básicamente por los parámetros del procesamiento, los cuales han sido los mismos para todas las muestras. El ancho de la zona procesada se aproxima al diámetro de la herramienta empleada (~16 mm).

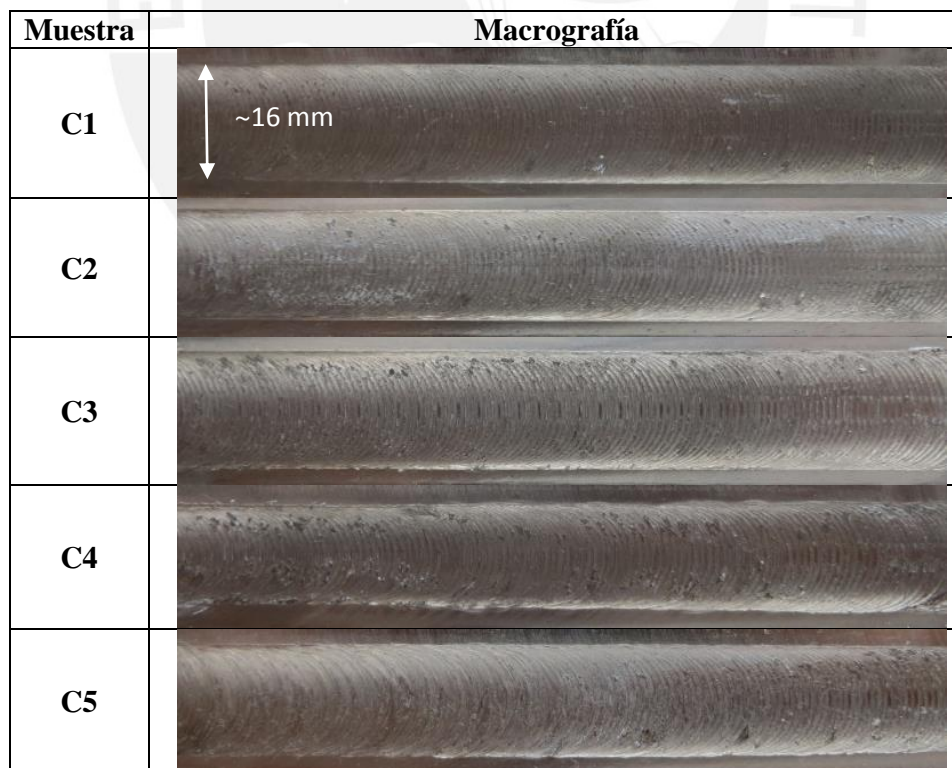


Figura 10. Macrografías de la superficie de las muestras completas sin ampliación.

Vistas macrográficas de la superficie a 6.3X se muestran en la Figura 11 para las 5 muestras, se puede observar un buen acabado superficial libre de rasguños y quemones producidos por el desgaste de la herramienta. La rugosidad superficial y la composición del ímplate son variables esenciales en la tasa de oseointegración la cual favorece el anclaje del hueso y la estabilidad biomecánica [44]. Zheng [45] y Joska [46] han demostrado la importancia de la rugosidad en la biocompatibilidad y oseointegración, donde la rugosidad adecuada todavía es un tema de investigación. Es posible mejorar el acabado superficial dejado en el procesamiento de fricción batido de titanio utilizando una atmosfera protegida, Farnoush [47] y Shamsipur [48] han mostrado una gran diferencia en acabado superficial utilizando una atmosfera protegida de argón la cual también ayuda a evitar la reacción del titanio con el oxígeno debido a las altas temperaturas.

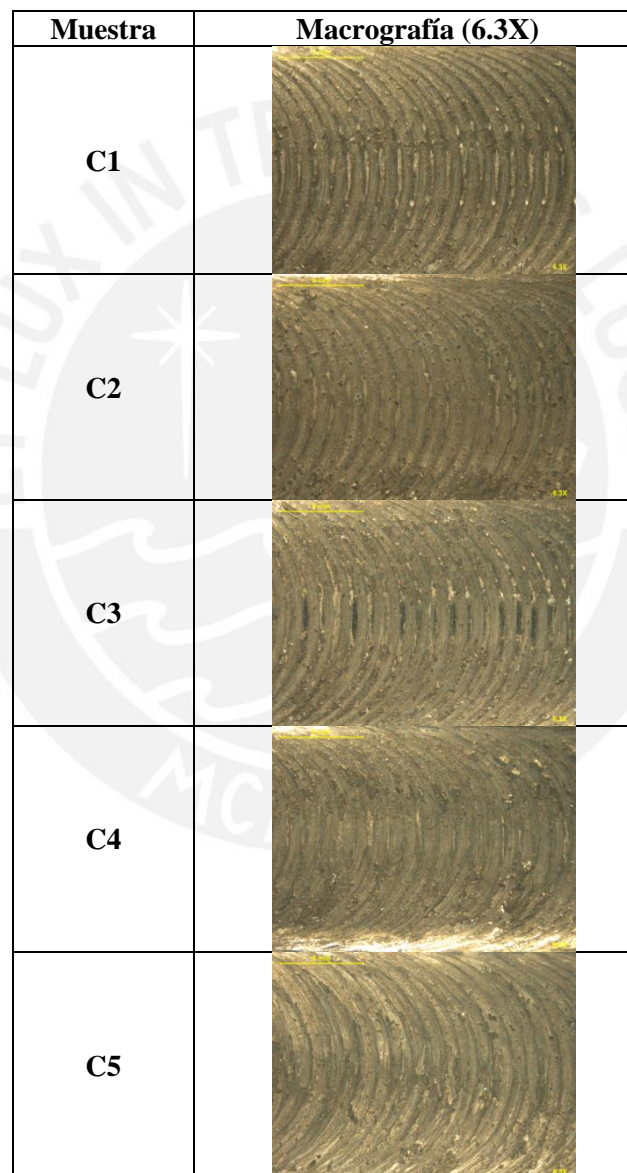


Figura 11. Macrografías de la superficie de las muestras a 6.3X.

3.2.2. Microscopía óptica

La Figura 12 muestra la sección transversal de los nanocompuestos a 200X y 500X, se puede observar una fina capa batido titanio - nanopartícula que varía entre 10-25 μm , como también un afino de grano solo en esta zona. El afino de grano promueve la bioactividad del titanio [49],

mejora la compatibilidad con la sangre [50] y se incrementa la pasivación de la superficie resultando una rápida formación de la capa pasiva estable. [47]. Asimismo resalta la presencia de deformaciones en la superficie debido al acabado superficial dejado por el procesamiento.

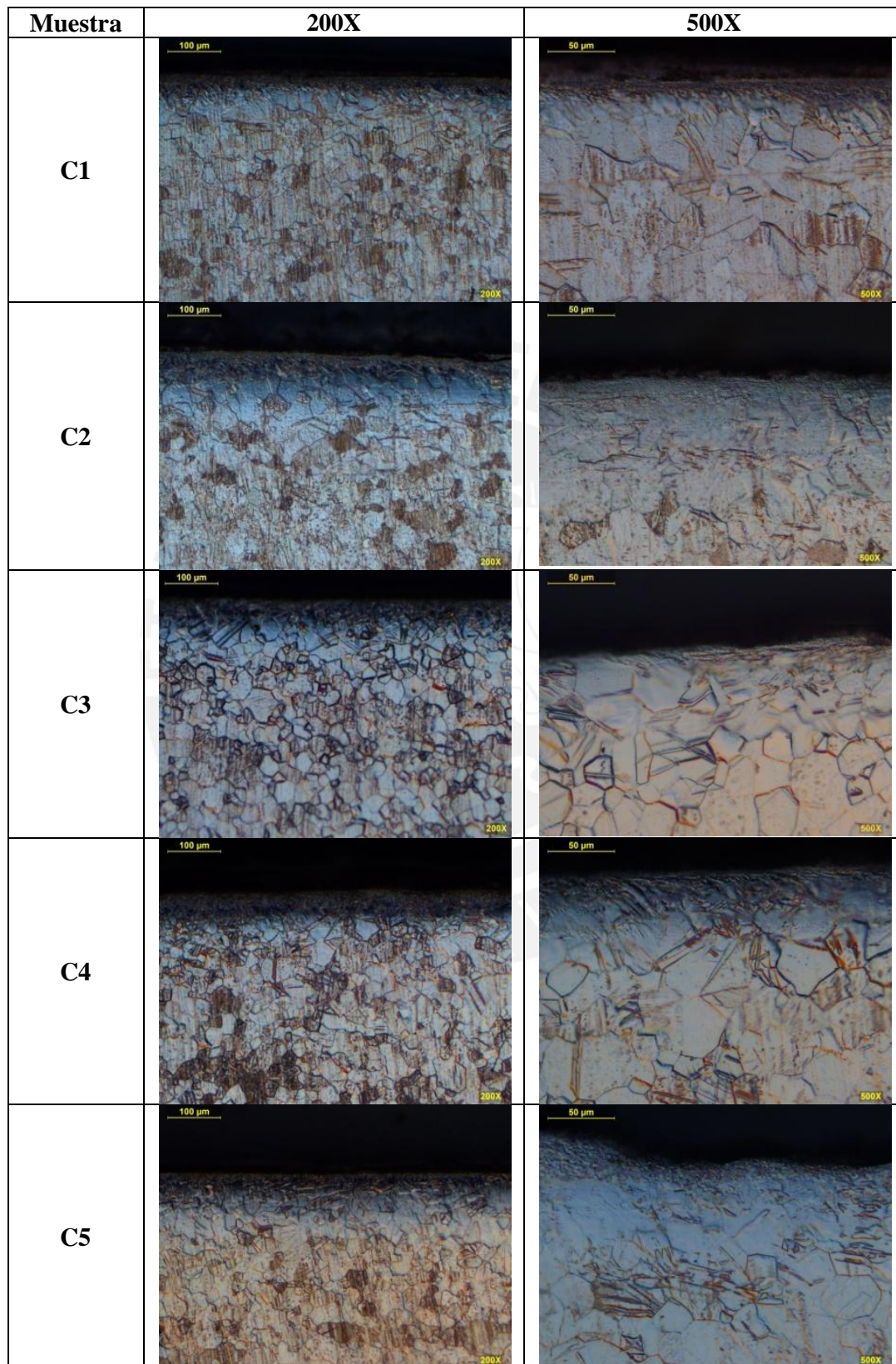


Figura 12. Microscopía óptica de las muestras a 200X y 500X.

3.2.3. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva

Dado que todas las muestras presentan una morfología similar se eligió la muestra C3 para realizar un análisis de la sección transversal. Esta muestra contiene nominalmente 50% de hidroxiapatita pura y 50% de hidroxiapatita dopada con óxido de silicio. La Figura 13 presenta un esquema de la sección de la muestra (parte inferior de la figura) en donde se identifican las distintas zonas de procesamiento: el lado de avance, el centro, y el lado de retroceso. La Figura 13 también presenta una composición de imágenes de microscopía electrónica de barrido de la sección de la muestra (parte intermedia de la figura), y 3 imágenes de cada una de las zonas de procesamiento (parte superior de la figura). No se advierte mayor diferencia en la morfología del nanocompuesto en las distintas zonas de procesamiento (lado de avance, centro, y lado de retroceso).

A diferencia de lo que ocurre con una herramienta con pin [47, 48, 51], la zona de procesamiento no exhibe ni el nugget ni las características típicas del lado de avance o retroceso (i.e. acumulación de partículas en alguno de los lados). Básicamente se aprecia la misma morfología en las tres zonas, sugiriendo una plastificación y un batido uniforme tanto del material sustrato como de las nanopartículas. Se puede apreciar sin embargo, como en el análisis macrográfico, que la superficie resultante presenta una considerable rugosidad.

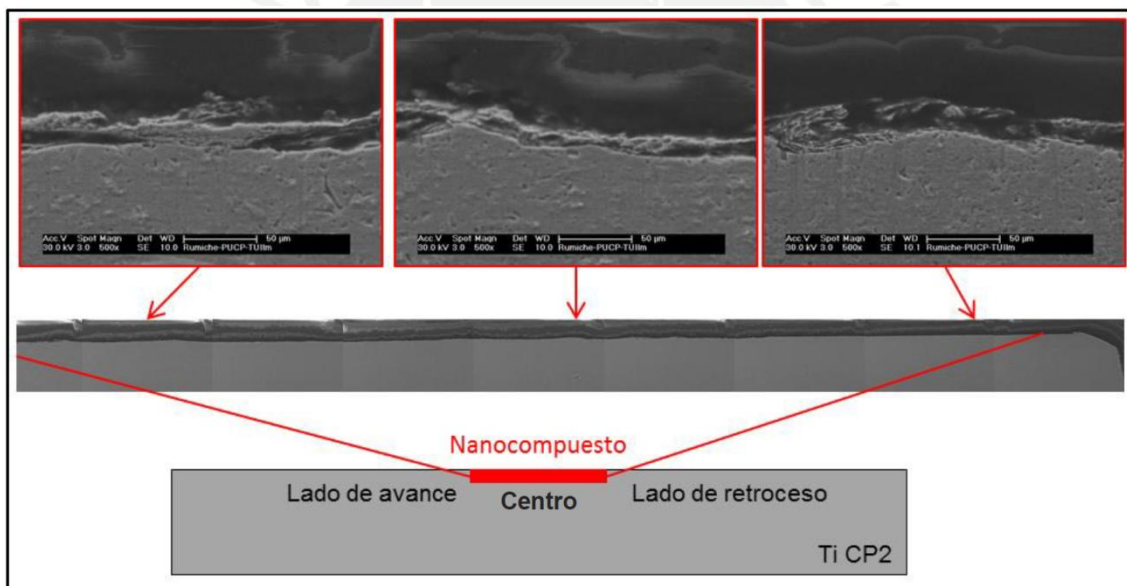


Figura 13. Esquema e imágenes de microscopía electrónica de barrido correspondientes a la sección transversal de la muestra C3.

Para establecer la presencia de nanopartículas de hidroxiapatita en los nanocompuestos, se realizó un análisis mediante EDS de una imagen en alta magnificación. La Figura 14 presenta la correspondiente imagen y el espectro EDS en el cual se puede advertir la presencia de Ti (propio del sustrato) y de otros elementos, particularmente Ca, P y Si (ver inserto en color rojo en la Figura 14), elementos constituyentes de la hidroxiapatita pura y la hidroxiapatita dopada con óxido de silicio, no se aprecia la presencia de hierro producto del posible desgaste de la herramienta. Se puede apreciar asimismo que la estructura macro del nanocompuesto presenta microporos con un tamaño menor a 2 µm (indicados con flechas en la Figura 14). Estos microporos están relacionados con la rugosidad del nanocompuesto la cual puede resultar beneficiosa desde el punto de vista de la oseointegración del titanio dado que los poros actúan

como medios de anclaje para el crecimiento de las células osteoblásticas y del hueso en general [44-46].

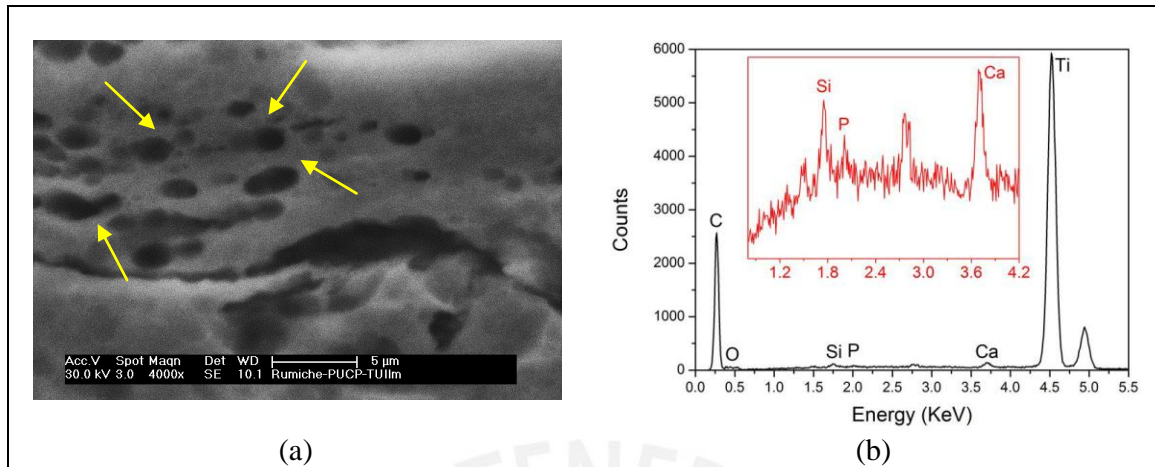


Figura 14. Imagen en alta magnificación de la estructura del nanocompuesto (sección transversal-muestra C3) y correspondiente espectro EDS.

Se analizó también la superficie de las muestras empleando microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva. La Figura 15 presenta imágenes de las distintas zonas de procesamiento para las muestras C1, C2 y C3. Las muestras C1 y C2 contienen 100% de hidroxiapatita pura y 100% de hidroxiapatita dopada con óxido de silicio, respectivamente. La muestra C3 contiene 50% de cada tipo de hidroxiapatita.

Muestra	Lado de Avance	Centro	Lado de Retroceso
C1			
C2			
C3			

Figura 15. Imágenes de la superficie de las muestras C1, C2 y C3 en las diferentes zonas de procesamiento.

Para las 3 muestras se observa una superficie rugosa, típica de materiales procesados mediante FSP. No se aprecia variación alguna en la rugosidad asociada con el tipo y porcentaje de nanopartículas de hidroxiapatita. Se pueden observar líneas de procesamiento correspondientes al primer pase por debajo de las líneas asociadas al segundo pase, particularmente en las imágenes de la zona central de procesamiento (indicadas con flechas en la Figura 15). Esto

sugiere que es necesario incrementar la penetración de la herramienta en el segundo pase con la finalidad de batir completamente el material procesado en el primer pase. Aun así, no se observan defectos superficiales en los nanocompuestos fabricados. La presencia de las nanopartículas se verificó mediante espectroscopía de energía dispersiva. La Figura 16 presenta una superposición de los espectros EDS para las tres muestras evaluadas. El inserto en la figura presenta el detalle de la zona entre 0.5 a 4 keV de energía dispersiva. Se pueden observar los picos correspondientes a la hidroxiapatita, pura y dopada con óxido de silicio (O, Si, P y Ca).

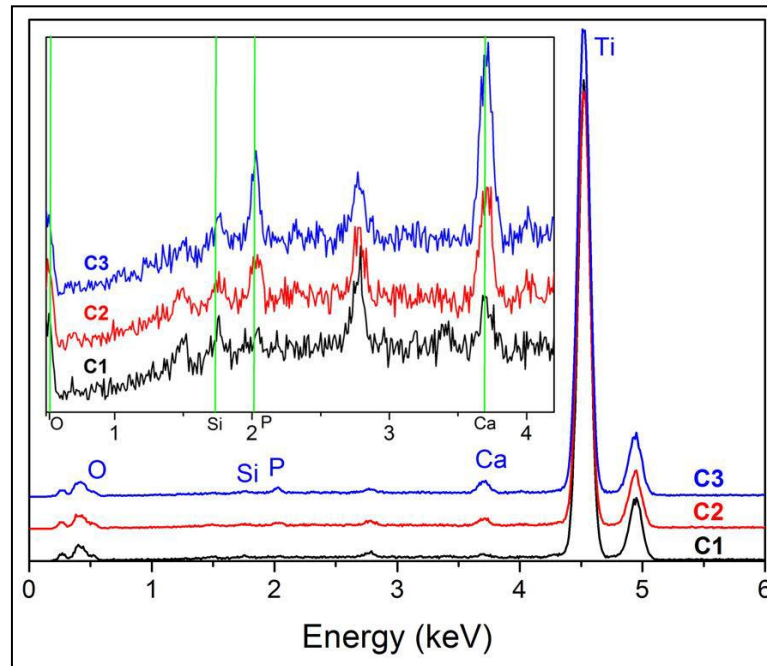


Figura 16. Espectros EDS de la superficie de las muestras C1, C2 y C3.

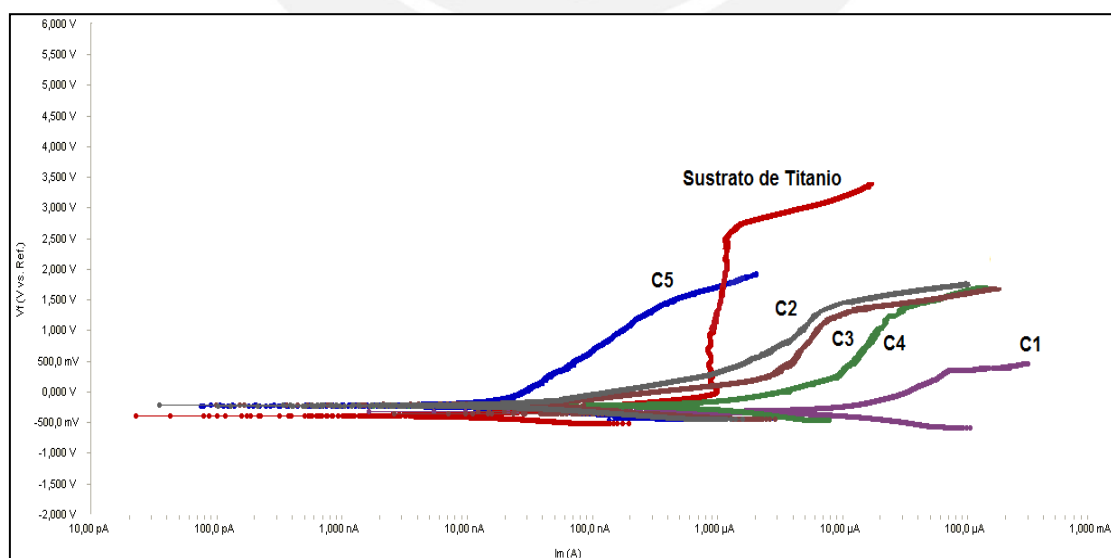
3.3. Resistencia a la corrosión en condiciones de fluido corporal simulado

La determinación de la interacción química de la prótesis material metálico - hueso en un ambiente de fluido corporal es esencial para entender su estabilidad en el cuerpo humano [52]. Monitoreando el potencial de circuito abierto en búsqueda del potencial de corrosión en 28800 segundos de inmersión se puede evaluar de manera simple la pasivación de las muestras. En la tabla 5 se muestra el E_{corr} de las muestras y del sustrato de titanio sin procesamiento. Valores más positivos indicarían una tendencia más noble, formación de la capa pasiva y disminución de su tendencia termodinámica a la corrosión. Se aprecia que los nanocompuestos que poseen SiHa tienen un carácter más noble al tener potenciales de corrosión más positivos, mientras que el sustrato y la muestra C1 (100% HA) poseen un carácter más activo. Esto debido a las mejores propiedades biológicas del SiHA. Las muestras C2, C3, C4, C5 poseen un potencial de corrosiones muy parecidas, siendo las muestras C2 y C3 los de valores más positivos, lo que indicaría una formación más rápida de su capa pasiva.

Tabla 5. E_{corr} de las muestras ensayadas.

Muestra	E _{corr} (mV)
Sustrato sin procesamiento	-372
C1	-331
C2	-198
C3	-193
C4	-218
C5	-207

La Figura 17 muestra el ensayo potenciodinámico para cada muestra y del sustrato de titanio CP grado 2, se puede observar la rama anódica de las curvas de polarización exhiben una transición activo-pasiva para todos los nanocompuestos como también del sustrato. El sustrato de titanio muestra una tendencia típica de la resistencia a la corrosión en un condiciones de fluido corporal simulado para este material [47 y 52], se muestra una formación de capa pasiva estable a una corriente constante alcanzando un valor aproximado de potencial de transpasivación de 2.5 V, valor que coincide aproximadamente con Gurappa [52]. Los nanocompuestos sin embargo, al desarrollarse la curva ninguno sobrepasa el valor de potencial de transpasivación del sustrato de titanio extendiéndose además hacia una región de mayor corriente a excepción del nanocompuesto C5. La forma de las cinco curvas sugiere una formación de capa pasiva inestable hasta alcanzar un máximo valor de potencial de transpasivación. Las muestras C1, C2, C3, C4 no producen una mejora significativa en la resistencia a la corrosión en condiciones de fluido corporal simulado que la del sustrato de titanio. La muestra C5 presenta menor potencial de transpasivación sin embargo una menor corriente de corrosión, siendo la que posee mejor comportamiento ante la corrosión. Farnoush et al. [47] fabricaron nanocompuestos de hidroxiapatita en sustratos de Ti-6Al-4V con FSP demostrando que la resistencia a la corrosión en condiciones de fluido corporal simulado aumenta con respecto al sustrato, presentando una capa pasiva estable con una profundidad de batido de 1.5 mm y canales de nanopartículas de 1 mm por 2 mm (profundidad y ancho) a diferencia de 0.04 mm y 0.02 mm por 4 mm respectivamente de la actual investigación.


Figura 17. Curvas de polarización potenciodinámicas de los nanocompuestos y sustrato de titanio

4. Conclusiones:

1. La microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva mostraron que las nanopartículas de hidroxiapatita y de hidroxiapatita dopada con óxido de silicio fueron batidas recubriendo el sustrato de manera uniforme durante el procesamiento por fricción batido, logrando fabricar exitosamente nanocompuestos superficiales de titanio e hidroxiapatita. La diferencia en composición de las nanopartículas de hidroxiapatita (pura y dopada con óxido de silicio) no produce modificación alguna en la apariencia y rugosidad de la superficies, las cuales dependen únicamente de los parámetros de procesamiento. A nivel macro la estructura del nanocompuesto presenta microporosidades.
2. Se logro establecer los parámetros óptimos para procesar el sustrato de titanio CP grado 2, con la herramienta no consumible sin pin fabricada de acero de designación comercial Bohler K340, evitando el desgaste severo de la herramienta reportado en otras investigaciones y la inclusión de material de la herramienta en el nanocompuesto.
3. La microestructura del nanocompuesto presenta grano fino solo en la zona de procesamiento, lográndose un batido en un rango de 10-25 μm a pesar de las 40 μm de penetración de la herramienta. Penetraciones más profundas incluso con una herramienta con pin con el material utilizado en esta investigación producen gran desgaste y deformación en la herramienta la cual podría provocar contaminación en el nanocompuesto. Farnoush [47] con una profundidad mayor de batido logro mejorar la resistencia a la corrosión del nanocompuesto en un entorno que simula el fluido corporal.
4. Debido al acabado superficial dejado por el proceso de FSP en los nanocompuestos y posiblemente a la poca concentración de las nanopartículas en la zona de batido, estas no presentaron una mayor resistencia a la corrosión que el sustrato de titanio. Sin embargo los nanocompuestos forman su película pasiva más rápido que el sustrato al tener un mayor potencial de corrosión. Eso debido a la presencia de HA y/o SiHA que aceleran la biocompatibilidad.
5. Las combinaciones de HA con SiHA presentan una formación de capa pasiva más rápida que la muestra C1 de 100% HA, seguido de la muestra C3, C4, C2. Se puede inferir la mejora de la resistencia a la corrosión en el entorno de fluido corporal simulado va de la mano con el aumento de la concentración en peso de SiHA, sin embargo la muestra C5 es la que presenta la mejor resistencia a la corrosión esto debido probablemente a que se alcanzo una concentración adecuada en peso de HA con SiHA en la zona de batido.

5. Futura Investigación

Una buena compatibilidad del implante con el cuerpo humano deriva de distintas variables, de las cuales en la actualidad algunas de estas se desconoce a ciencia cierta cómo influyen con el cuerpo humano. Sin embargo de la presente investigación se puede aplicar mejoras deducidas de los resultados encontrados y comparadas con otras investigaciones. Estas mejoras comprenden por ejemplo las siguientes:

- Lograr una mayor profundidad de la herramienta, de esta manera en un primer pase las nanopartículas estarán lo más compactas posibles para que en los pases siguientes se garantice una mayor concentración de nanopartículas batidas con el sustrato.
- Encontrar formas adecuadas de herramientas (hombro-pin), las cuales con los parámetros adecuados den lugar a superficies con mejores acabados superficiales.

- Evaluar la resistencia a la corrosión bajo condiciones de fluido corporal simulado de superficies procesadas con FSP con diferentes rugosidades, con el fin de evaluar el efecto de la rugosidad.
- El uso de una atmosfera protegida con argón, la cual evitara la reacción del titanio con contaminantes y mejorará el acabado superficial del nanocompuesto.

6. Agradecimientos

Muchas gracias a la Pontificia Universidad Católica del Perú por el financiamiento otorgado, a mi asesor el Dr. Francisco Rumiche Zapata y al coordinador de la Maestría en Ingeniería de Soldadura el Dr. Paul Lean Sifuentes por sus constantes aportes y apoyo en este proyecto.

A todas las personas que integran el laboratorio del Área de Materiales, Taller de Manufactura y la Unidad de Soldadura de la Sección de Ingeniería Mecánica de la PUCP, así como también a la empresa Stein Trices donde se desarrollaron los nanocompuestos.

7. Bibliografía:

- [1] U. Moore, Editor, Principles of Oral and Maxillofacial Surgery, Wiley, Blackwell, 2011.
- [2] C. Leyens y M. Peters, Editores, Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, Wiley VCH, 2003.
- [3] J. Davis, Editor: Handbook of Materials for Medical Devices, ASM International, Materials Park, Ohio, 2006.
- [4] G. Yang, F. He, E. Song, J. Hu, X. Wang y S. Zhao: In vivo comparison of bone formation on titanium implant surfaces coated with biomimetically deposited calcium phosphate or electrochemically deposited hydroxyapatite, The International Journal of Oral and Maxillofacial Implants 25, 4, 669-680, 2010.
- [5] Wojciech Suchanek, Masatomo Yashima, Masato Kakihana, Masahiro Yoshimura: Hydroxyapatite ceramics with selected sintering additives. Biomaterials, Volume 18, Pages 923-933 Issue 13, July 1997.
- [6] Alejandro Baeza, Isabel Izquierdo-Barba, María Vallet-Regí: Biotinylation of silicon-doped hydroxyapatite: A new approach to protein fixation for bone tissue regeneration. Acta Biomaterialia, Volume 6, Issue 3, Pages 743-749, March 2010.
- [7] H. Marques da Silva, M. Mateescu, A. Poncheb: Surface transformation of silicon-doped hydroxyapatite immersed in culture medium under dynamic and static conditions. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 75 349-355, 2010.
- [8] M. Vallet-Regí, D. Arcos: Silicon substituted hydroxyapatite. A method to upgrade calcium phosphate based implants. J Mater Chem pp. 1509-1516, 15 (2005).
- [9] L. Guo y H. Li: Fabrication and characterization of thin nano-hydroxyapatite coatings on titanium, Surface and Coatings Technology 185, 268-274, 2004.
- [10] H. Li, K. Khor, R. Kumar y P. Cheang: Characterization of hydroxyapatite/nano-zirconia composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray process, Surface and Coatings Technology 182, 227-236, 2004.
- [11] M. Kim, J. Ryu y Y. Sung: One-step approach for nano-crystalline hydroxyapatite coating on titanium via micro-arc oxidation, Electrochemistry Communications 9, 1886-1891, 2007.
- [12] G. Yang, F. He, J. Hu, X. Wang y Sh. Zhao: Effects of biomimetically and electrochemically deposited nano-hydroxyapatite coatings on osseointegration of porous titanium implants, Oral and maxillofacial implants 107, 782-789, 2009.
- [13] X. Hu, H. Shen, X. Xiong, Sh. Wang, J. Fang y Sh. Wei: One-step modification of nano-hydroxyapatite coating on titanium surface by hydrothermal method, Surface and Coatings Technology 205, 2000-2006, 2010.
- [14] J. Wang, Ch. Huang, Q. Wan, Y. Chen y Y. Chao: Characterization of fluoridated hydroxyapatite/zirconia nano-composite coating deposited by a modified electrocodeposition technique, Surface and Coatings Technology 204, 2576-2582, 2010.

- [15] M. Roy, A. Bandyopadhyay y S. Bose: Induction plasma sprayed nano hydroxyapatite coatings on titanium for orthopedic and dental implants, *Surface and Coatings Technology*, 205, 2785-2792, 2011
- [16] P. Fauchais: Topical Review: Understanding plasma spraying, *Journal of Physics D* 37, R86-R108, 2004.
- [17] H. Caulier, T. Lee, C. Yang, L. Chen, M. Wu y T. Liu: In vitro and in vivo biological responses of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings with posthydrothermal treatment, *Journal of Biomedical Materials Research A* 83, 263-271, 2007.
- [18] M. Weir, A. Rays, B. Misthropies, C. Sorrell y J. Evans: Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings on metal substrates, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 21, 39-48, 2001.
- [19] T. Kokubo, H. Kim, S. Nishiquchi y T. Nakamura: In vivo apatite foramtion induce don titanium metal and its alloys by chemical treatment, *Key Engineering Materials* 192-195, 3-6, 2001.
- [20] E. Tkalcec, M. Sauer, R. Nonninger y H. Schmidt: Sol-gel derived hydroxyapatite powders and coatings, *Journal of Materials Science* 36, 5253-5263, 2001.
- [21] P. Ramirus, A Wennerberg, C. Johansson, F. Cosentino, S. Tundo y E. Milella: Biological behavior of sol-gel coated dental implant, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 14, 539-545, 2003.
- [22] R. Mishra y M. Mahoney: Friction stir welding and processing, ASM International, 2008.
- [23] R. Mishra, Z. Ma e I. Charit: Friction stir processing: a novel technique for fabrication of surface Composite, *Materials Science and Engineering A* 341, 1-2, 307-310, 2003.
- [24] A. Shafiei-Zarghani, S.F. Kashani-Bozorg y A. Zarei-Hanzaki: Microstructures and mechanical properties of Al/Al₂O₃ surface nano-composite layer produced by friction stir processing: *Materials Science and Engineering A* 500, 1-2, 84-91, 2009.
- [25] C. Lee, J. Huang y P. Hsieh: Mg based nano-composites fabricated by friction stir processing, *Scripta Materialia* 54, 1415-1420, 2006.
- [24] Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka y M. Fukusumi: MWCNTs/AZ31 surface composites fabricated by friction stir processing, *Materials Science and Engineering A* 149, 344-348, 2006.
- [26] L. Johannes, L. Yowell, E. Sosa, S. Arepalli y R. Mishra: Survivability of single-walled carbon nanotubes during friction stir processing, *Nanotechnology* 17, 3081-3084, 2006.
- [27] D. Poma: Implementación del proceso de soldadura por fricción batido en los laboratorios de la sección Ingeniería Mecánica PUCP, Tesis conducente al título de Ingeniero Mecánico, PUCP, Lima, 2011.
- [28] R. Quiñones: Influencia del número de pases de procesamiento por fricción batido en la dureza y resistencia al desgaste de compuestos superficiales nanoestructurados AA5083-SiC, Tesis conducente al título de Magister en Ingeniería de Soldadura, PUCP, Lima, 2011.
- [29] M. Vichara: Optimizacion de los parametros de soldadura por friccion batido y su influencia en la soldabilidad de la aleación AA7075-T6. Tesis conducente al título de Magister en Ingeniería de Soldadura, PUCP, Lima, 2012.
- [30] ASTM Standard F67-06: Standard specification for unalloyed titanium for surgical implant applications, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006.
- [31] Fort Wayne Metals, www.fwmetals.com
- [32] Sigma-Aldrich, www.sigmaaldrich.com
- [33] Bohler K340 ISODUR – Cold work tool steel specification sheet, Bohler Edelstahl GmbH&Co, www.bohler-edelstahl.com
- [34] Haas Atuoation Inc. <http://www.haascnc.com>
- [35] M. Atapour, A. Pilchak, G.S. Frankel, J.C. Williams: Corrosion behaviour of investment cast and friction stir processed Ti-6Al-4V. *Corrosion Science* 52 (2010) 3062-3069.
- [36] A. Farias, G.F.Batalha, E.F.Prados , R.Magnabosco, S.Delijaicov: Tool wear evaluations in friction stir processing of commercial titanium Ti-6Al-4V. *ELSEVIER*. 28 November 2012.
- [37] Yu Zhang, Yutaka S. Sato, Hiroyuki Kokawa, Seung Hwan C. Park, Satoshi Hirano: Stir zone microstructure of commercial purity titanium friction stir welded using pcBN tool. *Materials Science and Engineering A* 488 (2008) 25-30

- [38] ASTM Standard E3-11: Standard Guide for, Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International. , West Conshohocken, PA, 2012.
- [39] ASTM Standard E407-07: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, ASTM International. , West Conshohocken, PA, 2012.
- [40] ASTM Standard E18-12: Standard test methods for Rockwell hardness of metallic materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- [41] Y. Santana Jiménez, M. Tejera Hil, M. Torrado Guerra, L.S. Baltés, J.C. Mirza Rosca: Interpretation of open circuit potential of two titanium alloys for a long time immersion in physiological fluid. Bulletin of the Transilvania University of Braşov - Vol. 2 (51) - 2009.
- [42] ASTM Standard G5-13: Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- [43] Atlas of microstructures of industrial alloys, ASM International, Metal Handbook 8va Edición vol 7.
- [44] L. Le Gu´ehennec, A. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amouriq: Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration, Dental materials 23 (2007) 844–854.
- [45] C.Y. Zhenga, F.L. Niew, Y.F. Zhenga, Y. Cheng, S.C. Weic, R.Z. Valiev: Enhanced in vitro biocompatibility of ultrafine-grained titanium with hierarchical porous surface. Applied Surface Science. Volume 257, Issue 13, 15 April 2011, Pages 5634–5640.
- [46] Ludek Joska, Jaroslav Fojt: The effect of porosity on barrier properties of DLC layers for dental implants, Applied Surface Science 262 (2012) 234– 239.
- [47] Hamidreza Farnousha, Ashkan Abdi Bastamia, Ali Sadeghib, Jamshid Aghazadeh Mohandesia, Fathollah Moztarzadeh : Tribological and corrosion behavior of friction stir processed Ti-CaP nanocomposites in simulated body fluid solution, Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 20 (2013) 90 – 97.
- [48] Ali Shamsipur, Seyed Farshid Kashani-Bozorg, Abbas Zarei-Hanzaki: The effects of friction-stir process parameters on the fabrication of Ti/SiC nano-composite surface layer. Surface and Coatings Technology. Volume 206, Issue 6, 15 December 2011, Pages 1372–1381.
- [49] Z.Q. Yao, Yu. Ivanisenko, T. Diemant, A. Caron, A. Chuvilin, J.Z. Jiang, R.Z. Valiev, M. Qi, H.-J. Fecht: Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing porous titania coating on ultrafine-grained titanium by micro-arc oxidation. Acta Biomaterialia 6 (2010) 2816–2825.
- [50] Honghong Shao, Chunhang Yu, Xiaojing Xu, Ji Wang, Rui Zhai, Xiaojing Wang: Influence of Ti nanocrystallization on microstructure, interface bonding, surface energy and blood compatibility of surface TiO₂ films. Applied Surface Science 257 (2010) 1649–1654.
- [51] Jianqing Su, Jiye Wang, Rajiv S. Mishra, Ray Xu, John A. Baumann: Microstructure and mechanical properties of a friction stir processed Ti–6Al–4V alloy. Materials Science & Engineering A 573 (2013) 67–74.
- [52] I. Gurappa. Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions. Materials Characterization 49 (2002) 73– 79.