

Aplicación de diseño experimental para la evaluación del efecto del ataque químico con HNO₃/HF en la mojabilidad de la aleación Ti-35Nb-7Zr

Inti Gutiérrez¹, S. Schneider², B. Ferreira²

¹ Ingeniería Biomédica, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología del Instituto Politécnico Nacional, México D.F.

² Departamento de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Brasil

Resumen- Se presenta la investigación en biomateriales de una aleación de titanio con propiedades mecánicas cercanas al hueso y la evaluación del efecto en la mojabilidad de la aplicación de un método de modificación de superficie por HNO₃/HF a través del diseño experimental por el método de Taguchi.

Las principales causas de falla en implantes de titanio son la diferencia entre modulo de elasticidad entre el biomaterial y el hueso, así como la baja resistencia al desgaste. Métodos de modificación de superficie pueden mejorar la relación entre biomateriales y el cuerpo.

El objetivo es evaluar el efecto del ataque químico por HNO₃/HF en la mojabilidad de la aleación Ti-35Nb-7Zr utilizando Diseño de Experimentos.

La metodología empleada abarca: la preparación de las muestras desde el tratamiento térmico para modificar la microestructura, pasando por la aplicación del método de modificación de superficie variando concentración y tiempo, evaluación por microscopia electrónica de barrido, análisis de microdureza y finalmente medidas de ángulo de contacto para determinar el efecto en la mojabilidad.

Los resultados demostraron que la mojabilidad de la aleación Ti-35Nb-7Zr es resultado de las condiciones de la superficie, microestructura y preparación de las muestras como se esperaba. Siendo por orden de importancia los factores y condiciones de alta concentración del ataque ácido, alta temperatura de tratamiento térmico y finalmente bajo tiempo de ataque para mojabilidad alta.

Palabras clave --- Biomateriales, mojabilidad, método de modificación de superficie

I. INTRODUCCIÓN

El titanio ha sido ampliamente estudiado en las últimas décadas y se sabe que es un material biocompatible bastante atractivo para aplicaciones

médicas debido a sus propiedades mecánicas, las cuales son más cercanas a las del hueso que otros metales utilizados. Sin embargo la diferencia entre el modulo de elasticidad del titanio y hueso sigue siendo alta, y presenta baja resistencia al desgaste lo cual limita en tiempo su uso dentro del cuerpo en aplicaciones ortopédicas.

Diferencia entre el módulo de elasticidad del material del implante y el hueso puede contribuir a la generación de una severa concentración de tensión, conocida como blindaje, lo cual puede debilitar los huesos y deteriorar la fase de implantación de superficie / hueso. El módulo de elasticidad es un factor importante en la selección de los biomateriales [1]. Debido a sus propiedades mecánicas la aleación Ti-35Nb-7Zr desarrollada en el Departamento de Ingeniería de Materiales de la EEL de la USP se presenta como una atractiva alternativa de solución.

En los implantes quirúrgicos, el rendimiento a largo plazo normalmente se restringe por las propiedades de su superficie. La pobre propiedad tribológica del titanio y sus aleaciones, tales como baja resistencia al desgaste conducen al problema de la vida reducida de los implantes. La ingeniería de superficies desempeña un papel importante en la mejora del desempeño de los dispositivos ortopédicos de titanio para mejorar sus capacidades naturales [2].

La evaluación de la modificación de superficie es realizada a partir de estudios de mojabilidad que involucran generalmente la medición de ángulo de contacto, como los datos primarios, que indica el grado de humedecimiento cuando interactúan un sólido y un líquido. Pequeños ángulos de contacto (<90 °) corresponden con mojabilidad alta [3].

Actualmente se estiman aproximadamente 1 millón de reemplazos de cadera y 250,000 reemplazos de rodilla por año en el mundo. Se espera que se dupliquen de 1999 y al 2025 debido al crecimiento poblacional y mejora calidad de vida [4].

La meta de este trabajo es obtener un material biocompatible, biofuncional y que promueva la integración ósea, es decir que mejore la adherencia celular en su superficie, que dure más tiempo dentro del cuerpo que los que se utilizan actualmente y con ello mejorar la calidad de vida del usuario.

II. METODOLOGÍA

Después de analizar algunos casos similares, se enfocó el interés en tres variables principales que influyen en formación de la estructura cristalina, modificación de superficie y mojabilidad:

- a) Temperatura de tratamiento térmico pasando por la temperatura de recrystalización teórica calculada
- b) Concentración y c) Tiempo en tres diferentes niveles, del ataque ácido los cuales varían el grado de modificación superficial.

| Factores de variación | Nivel 1 | Nivel 2 | Nivel 3 |
|---|---------|---------|---------|
| A: Temperatura de tratamiento térmico (C) | 500 | 700 | 1000 |
| B: Concentración de la solución (HNO₃/HF) | 1 : 0,2 | 1 : 0,6 | 1 : 1 |
| C: Tiempo del ataque químico ácido (s) | 20 | 40 | 60 |

Fig.1 Factores de control y niveles del método de modificación de superficie.

1) *Obtención de muestras:* Adquiridas de un trabajo anterior del equipo de trabajo de Biomateriales del Departamento de Materiales de la EEL-USP [5]. Cortadas en la sierra de baja velocidad Isomet en piezas de 3 mm de espesor.

2) *Tratamiento térmico:* Encapsuladas en tubos de cuarzo, con purga de Ar, herméticamente sellados a presión reducida. Tratamiento térmico en mufla a 500, 700 y 1000 por 30 min respectivamente, enfriado rápido en agua con hielo para fijar la estructura adquirida en el tratamiento térmico.

3) *Preparación de las muestras:* Con métodos metalográficos de montaje en baquelita, lijado y pulido.

4) *Validación de microestructura:* con Microscopía Óptica. Ataque químico variando C y t, Microscopía Electrónica de Barredura con electrón secundario y retrodisperso.

5) *Medición de propiedades mecánicas:* Medición del ángulo de contacto y ensayo de microdureza Vickers.

III. RESULTADOS

A. Microestructura

Imágenes obtenidas por MEB (Microscopio Electrónico de Barrido) de la aleación Ti-35Nb-7Zr solubilizada a 1000°C /2h WQ, forjada y tratada a 500°C, 700°C, 1000°C /30min WQ.

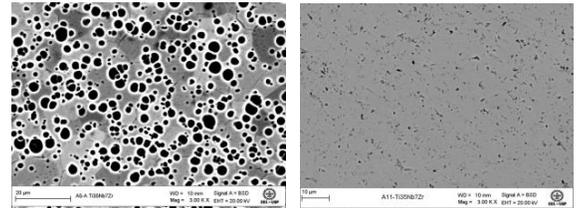


Fig.2 Imágenes de tratamiento a 700°C y 1000 °C por electrón retrodisperso, magnificación de 3000x

Se observa mayor cantidad de picaduras a tratamiento térmico de 700 °C. A menor temperatura tenemos granos de menor tamaño y sabemos que existe mayor cantidad de energía en las fronteras de grano. Existe preferencia de reacción en zonas de mayor energía, pues se precisa menos “energía” para la transformación. Por lo tanto:

A menor temperatura de tratamiento- menor tamaño de grano- mayor cantidad de fronteras, energía y picaduras.

B. Dureza

Las muestras presentan una relación decreciente de la dureza al incrementar la temperatura del tratamiento térmico.

| Tratamiento térmico (°C) | Microdureza Vickers (HV) |
|--------------------------|--------------------------|
| 500 | 195 ±6 |
| 700 | 172 ±4 |
| 1000 | 166 ±3 |

Fig.3 Valores de dureza Vickers en relación a la temperatura de tratamiento térmico.

Podemos observar de las imágenes y las medidas de dureza, que las propiedades del material están asociadas a la microestructura. Sabemos que existe mayor cantidad de energía en las fronteras de grano, por tanto:

A menor tamaño de grano—mayor cantidad de granos y mayor cantidad de fronteras— lo que implica mayor energía y resistencia a la deformación.

C. *Angulo de contacto*

La mejor medida de ángulo de contacto fue en la muestra 6 con condiciones de tratamiento térmico de 700° C cercana a la temperatura de recristalización teórica calculada, concentración alta 1:1 y tiempo bajo del ataque químico como se observa en la Fig.4.

| Temperatura (°C) | Concentración (HNO ₃ /HF) | | Tiempo de Ataque (s) | Ángulo de contacto (°) |
|------------------|--------------------------------------|----------|----------------------|------------------------|
| | 500 | 1 a 0,02 | | 20 |
| 1 a 0,06 | | | 40 | 73,53 ±0,91 |
| 1 a 1 | | | 60 | 64,32 ±0,28 |
| 700 | 1 a 0,02 | | 40 | 66,18 ±0,43 |
| | 1 a 0,06 | | 60 | 76,99 ±0,51 |
| | 1 a 1 | | 20 | 50,34 ±0,85 |
| 1000 | 1 a 0,02 | | 60 | 59,34 ±1,21 |
| | 1 a 0,06 | | 20 | 64,28 ±0,18 |
| | 1 a 1 | | 40 | 41,48 ±0,26 |

Fig.4 Valores de ángulo de contacto en relación a la combinación de variables de control.

La última muestra tuvo que ser repetida para obtener mejores resultados y análisis, pues el metal quedo por debajo de la baquelita. De acuerdo con la referencia todas nuestras muestras presentaron mojabilidad alta (por debajo de los 90 grados de medida en el ángulo de contacto) [3].

D. *Análisis Estadístico*

De acuerdo al análisis estadístico realizado en Minitab, las variables más significativas y sus mejores condiciones son:

1. Alta concentración del ataque ácido.
2. Alta temperatura de tratamiento térmico.
3. Bajo tiempo de ataque.

IV. CONCLUSIONES

Mediante la metodología descrita en el presente trabajo se pudo evaluar el efecto del ataque químico por HNO₃/HF en la mojabilidad de la aleación Ti-35Nb-7Zr utilizando Diseño de Experimentos (DOE).

Se comprobó que la condición de mojabilidad baja de la aleación Ti-35Nb-7Zr es resultado de las condiciones de la superficie, microestructura y preparación de las muestras, demostrando así que se trata de un material hidrofílico. Esta información nos servirá para conocer mejor las condiciones del método

de modificación de superficie por ataque químico que permitan incrementar la adherencia celular y reducir el tiempo de recuperación, mejorando la calidad de vida de los usuarios.

En los resultados se observó que el tratamiento térmico promueve la transformación alotrópica de la estructura cristalina cuando la temperatura de tratamiento se encuentra en el rango de temperatura de recristalización teórica calculada.

Por otro lado, el ataque químico por HNO₃/HF incrementa el ángulo de contacto de las muestras, siendo de mayor relevancia la concentración que el tiempo del ataque en la modificación de la superficie para mantener ángulos bajos.

En relación a las propiedades mecánicas: a menor temperatura de tratamiento - menor tamaño de grano- mayor cantidad de fronteras, energía y picaduras. a menor tamaño de grano—mayor cantidad de granos y mayor cantidad de fronteras— lo que implica mayor energía, resistencia a la deformación y dureza.

El presente trabajo puede ser la base para la evaluación del crecimiento celular en las muestras de la aleación Ti-35Nb-7Zr con superficie modificada por el ataque ácido, lo cual permitirá determinar las ventajas de la biocompatibilidad del material.

Por otro lado, se podrán comparar diferentes propiedades como: ángulo de contacto, mojabilidad, energía de superficie, propiedades mecánicas y crecimiento celular de diferentes métodos de modificación de superficie para la aleación Ti-35Nb-7Zr, ataque ácido, HA, crecimiento de nanotubos de Ti por electrólisis, entre otros, de manera que se pueda demostrar el comportamiento del material utilizado en aplicaciones biológicas.

La finalidad de desarrollar métodos como el presentado, ayuda a proporcionar información objetiva sobre la actuación del biomaterial permitiendo así justificar su utilización para mejorar las condiciones de afinidad y estabilidad.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Nitesh R. Patel, "A Review on Biomaterials: Scope, Applications and Human Anatomy significance", 2012
 [2] M. Geetha, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants", 2009
 [3] Springer, "Contact angle and wetting properties", 2013
 [4] Marjan Bahrami Nasab, "Metallic Biomaterials of Knee and Hip" 2010
 [5] Zuleika Beatriz, "Efeito da memória de forma e superelastidade da liga Ti-35Nb-7Zr para aplicações biomédicas", São Jose dos Campos (SP), Brasil, 2013.