

Recubrimientos de vidrios de fosfatos de calcio sobre circonas

José Angel Delgado García-Menocal, Francisco Javier Gil Mur,* Salvador Martínez Manent, Maria Pau Ginebra Molins,* Lizette Morejón Alonso y José Antonio Planell Estany.***

Centro de Biomateriales, Universidad de la Habana, Ciudad de La Habana, Código Postal 10400, Cuba. Correo electrónico: jadelgado@biomat.uh.cu. *Centre de Reserca en Ingenieria Biomédica, Universidad Politécnic de Catalunya, 08028, Barcelona, España. **Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales, Facultad de Geología, Universidad de Barcelona, 08028, Barcelona, España.

Recibido: 14 de mayo de 2003. Aceptado: 22 de enero de 2004.

Palabras clave: circonas, recubrimientos, biovidrios, fosfato de calcio, degradación.
Key words: zirconia, coatings, calcium phosphate glass, degradation.

RESUMEN. Se presentan los resultados obtenidos en la preparación y caracterización microestructural de un recubrimiento de vidrio de fosfato de calcio (biovidrio) sobre dos sustratos cerámicos de circonas. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo a 1 100 °C durante 2 h en aire. Los materiales se caracterizaron empleando microscopía electrónica de barrido (*MEB*) y de barrido ambiental (*MEBA*), difracción de rayos-X (*DRX*) y microanálisis por separación de energías de rayos-X (*SERX*) acoplado al *MEB*. Además, se estudiaron los cambios ocurridos en las superficies de los materiales después de dos semanas en una disolución fisiológica simulada (*DFS*). Las observaciones por *MEB* revelaron una buena deposición de la capa de biovidrio sobre los dos sustratos de circonas. Los resultados de microanálisis por *SERX* demostraron la difusión del magnesio de la estructura de la circonas hacia el vidrio en el caso de los sustratos estabilizados con óxido de magnesio, así como la difusión del calcio desde la capa de biovidrio a la circonas estabilizada en este caso con óxido de itrio. En el caso de los resultados de difracción de rayos-X, la formación de nuevas fases asociadas a cierta cristalización del biovidrio, así como a la difusión del calcio y magnesio antes mencionada le confieren una determinada complejidad a su interpretación. En cuanto al comportamiento después de dos semanas en *DFS*, las observaciones por *MEB* y *MEBA* permitieron apreciar cambios significativos en la microestructura de la capa de biovidrio asociados a su degradación. En ningún caso se encontraron evidencias de la formación de capa de apatita.

ABSTRACT. The results obtained in the preparation and micro-structural characterization of the calcium phosphate glasses coating on two different zirconia substrates are discussed. The thermal treatments were carried out at 1 100 °C for 2 h in air. The materials were characterized by scanning electron microscope (SEM), environment scanning electron microscope (ESEM), X-ray diffraction (XRD) and microanalysis by energy-dispersive-spectrometer (EDS) coupled to SEM. Also, the changes occurred at the material surfaces after two weeks in simulated body fluid (SBF) were studied. The observations by SEM showed a good deposition of the glass coatings on both zirconia substrates. The microanalysis results by EDS demonstrated the diffusion of magnesium from zirconia structure to glass for magnesia partially stabilized zirconia and the diffusion of calcium from glass to substrate for yttrium partially stabilized zirconia was also observed. The formation of new phases associated with crystallization of glass and the diffusion of calcium and magnesium provide a certain complexity to XRD patterns interpretations. After two weeks in SBF, the observations by ESEM and SEM revealed that significant changes at the surfaces of the materials were occurred. The changes were related with the glass degradation by effect of the SBF solution. No formation of apatite layer was observed.

INTRODUCCION

Desde hace varios años las cerámicas de óxido de zirconio (circonas) se han empleado como componentes protésicos en la reparación de articulaciones dañadas del sistema óseo.¹ La utilización de estos materiales se justifica por sus excelentes propiedades mecánicas así como por la ausencia de reacciones de rechazo por parte del tejido huésped.² Precisamente, una de sus limitaciones es su incapacidad para enlazarse directamente al hueso debido precisamente a la falta de bioactividad. Diversas han sido las variantes que se han propuesto con el objetivo de conferirle bioactividad a las cerámicas de circonas^{3,4} y en este sentido, el empleo de vidrios de fosfato de calcio (biovidrios) aparece como una alternativa interesante.

En este trabajo se empleó un vidrio de fosfato de calcio obtenido en el laboratorio (BV-11) y como sustratos se utilizaron dos materiales cerámicos de circonas, uno de ellos estabilizado con óxido de itrio (*Y-PSZ*) y el otro con óxido de magnesio (*Mg-PSZ*). Para evaluar la calidad de la deposición de la capa de vidrio sobre las circonas se empleó la microscopía electrónica de barrido (*MEB*). La composición de fases cristalinas se determinó mediante el uso de la difracción de rayos-X (*DRX*) y la composición química mediante el microanálisis por separación de energías de rayos-X (*SERX*) acoplado al *MEB*. Otro de los objetivos del trabajo fue determinar los cambios

que ocurrían en la superficie de los materiales después de su inmersión en una disolución fisiológica simulada (DFS), la formación de una capa de apatita sería indicativo de la bioactividad de los materiales preparados en este trabajo.

MATERIALES Y METODOS

El vidrio de fosfato de calcio, denominado BV-11, fue obtenido en el laboratorio a partir de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$. Los substratos de circona (*Mg-PSZ*) y (*Y-PSZ*) fueron obtenidos de productos comerciales, los bloques de circona fueron cortados en una sierra de precisión *Struers Minitom*. En el caso del vidrio, se empleó una fracción de partículas de tamaño inferior a $150\ \mu\text{m}$. Las partículas de vidrio se depositaron encima de la circona formando una suspensión en etanol, la cual se dejó secar al aire, posteriormente, las muestras fueron colocadas en el horno y se sinterizaron a $1100\ ^\circ\text{C}$ durante 2 h en aire.

Para algunas observaciones al MEB (JEOL, JSM 6300) y para el microanálisis por SERX (OXFORD LINK Modelo ISIS 3000) fue necesario pulir metalográficamente las muestras previamente incluidas en resina. Los difractogramas (DRX) fueron obtenidos en un equipo Siemens (modelo D-500) con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\ \text{\AA}$). La disolución de DFS se preparó siguiendo un protocolo reportado previamente,⁵ las muestras fueron colocadas en frascos de polietileno empleando una relación de $10\ \text{mL}$ de disolución/ cm^2 de las cerámicas. Los frascos se colocaron en una estufa a $37\ ^\circ\text{C}$ durante 15 d. Transcurrida la primera semana, se cambió la disolución. Los cambios ocurridos en la superficie de los materiales después de dos semanas en DFS fueron observados en el MEBA (ElectroScan 2020), antes de las observaciones, las muestras fueron lavadas varias veces con agua destilada.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de DRX revelaron la formación de fases fosfatocálcicas asociadas con la cristalización de la capa de biovidrio (Fig. 1) después del tratamiento térmico. Este resultado concuerda con lo obtenido por otros autores que han trabajado con materiales similares.⁴ La mezcla de fases formadas en el proceso de cristalización del vidrio durante el enfriamiento además de aquellas debido a los procesos de difusión térmica del magnesio y el calcio, le confieren cierta complejidad a la interpreta-

ción de los difractogramas. En este caso, se comprobó la presencia de una fase mayoritaria asociada con un pirofosfato de calcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) tanto para el substrato de *Mg-PSZ* como para el de *Y-PSZ*. En el caso del primer substrato, también se identificó una reflexión correspondiente al fosfato de magnesio [$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$].

Los resultados del microanálisis (SERX) y las observaciones al MEB demostraron en primer lugar, una buena deposición de la capa de biovidrio sobre el substrato (Fig. 2). Fue posible observar una excelente continuidad en la interfase entre la capa de biovidrio y la estructura de circona. Asimismo, en el recubrimiento se apreciaron zonas más claras y otras más oscuras representativas de diferentes composiciones químicas. Al analizar dichas zonas por SERX se pudo comprobar la presen-

cia de magnesio en las regiones más oscuras, como se mencionó con anterioridad, la presencia de este elemento en la capa de biovidrio, se explica por su difusión desde la estructura de la circona debido al tratamiento térmico a que fue sometido el material (Fig. 3).

En el caso de los substratos de *Y-PSZ*, se encontró cierta difusión del calcio desde el recubrimiento hacia la estructura de la circona aunque solo en zonas algo cercanas a la interfase (alrededor de 5 mm).

Después de dos semanas en DFS, se observó una significativa degradación del recubrimiento de biovidrio por efecto de la disolución [Fig. 4 (a y b)]. En este caso, no se observó la formación de una capa de apatita que como se mencionó anteriormente sería un indicio favorable de la bioactividad del recubrimiento. Según estos resultados, aunque el vi-

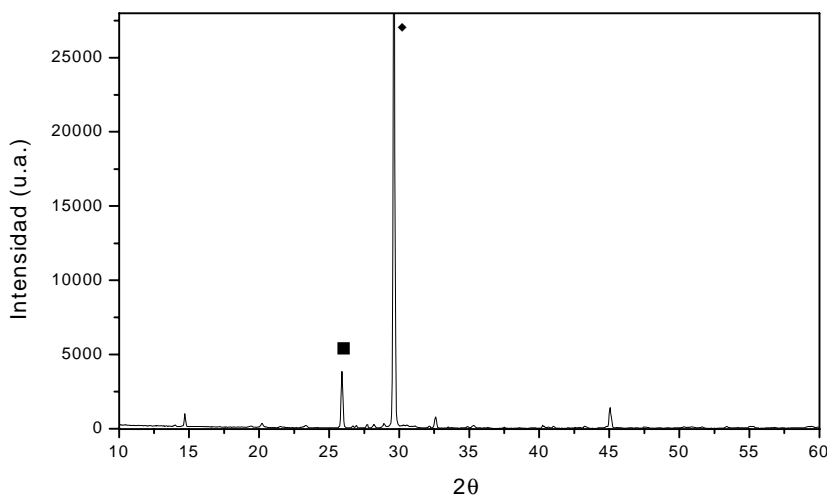


Fig. 1. Difractograma de una muestra de circona (*Mg-PSZ*) recubierta con BV-11 tratada a $1100\ ^\circ\text{C}$ durante 2 h. \blacktriangle $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ \blacksquare $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

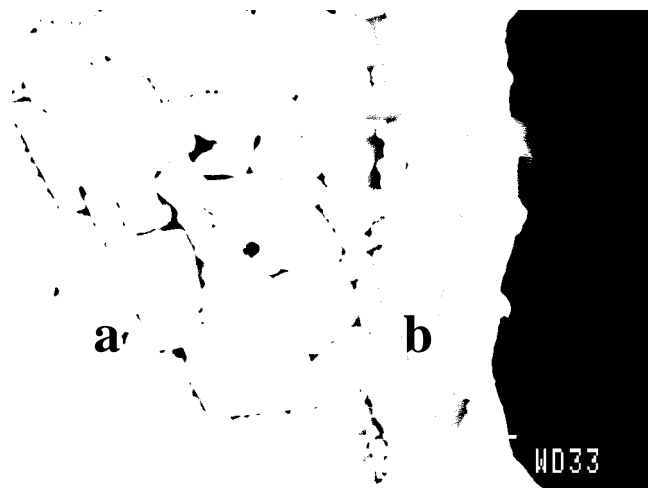


Fig. 2. Micrografía en la que se aprecia la buena deposición de la capa de biovidrio (b) sobre la circona (a).

drio empleado en este trabajo presenta un elevado potencial degradativo, es decir, una gran solubilidad en el medio fisiológico, la naturale-

za de la composición de su superficie no favorece el crecimiento de capa de apatita después de estar dos semanas en contacto con el DFS.

CONCLUSIONES

Se propone un método sencillo para obtener recubrimientos de fosfato de calcio sobre cerámicas de zircona, los cuales presentan una buena deposición de la capa de vidrio por microscopia electrónica de barrido. Debido al proceso de obtención de los recubrimientos, se produce la difusión del calcio y del magnesio, así como la cristalización del vidrio en nuevas fases (nuevos compuestos) de fosfato de calcio, algunos de los cuales pueden ser identificados mediante difracción de rayos-X y microanálisis por separación de energías de rayos-X. Si bien se comprobó que el vidrio utilizado para el recubrimiento presenta un elevado potencial degradativo, no fue posible observar la formación de capa de apatita después de dos semanas en disolución fisiológica simulada.

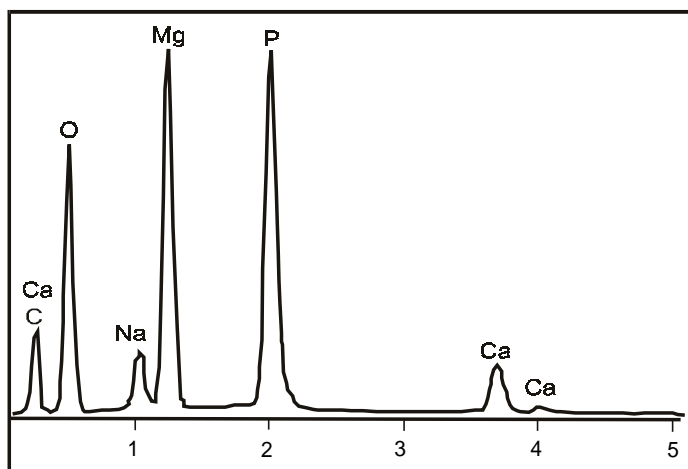


Fig. 3. Espectro de energía de rayos-X SERX en el que se aprecia la presencia de un contenido de magnesio significativo en la capa de biovidrio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores manifiestan su agradecimiento a la Agencia Española de Cooperación Internacional y al Ministerio de Educación, Cultura y Deportes de España por la financiación de parte de esta investigación. Asimismo, agradecen a Melba Navarro y a Gloria Ávila por suministrar las muestras de biovidrio (BV-11) empleadas en este trabajo y a Montse Marsall y José María Manero por las observaciones al SEM y al ESEM, respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

1. Piconi C., Maccauro G. *Biomaterials*, **20**, 1, 1999.
2. Piconi C., *et al.* *Biomaterials*, **19**, 1489, 1998.
3. Delgado J.A., *et al.* *J. Mater. Sci.: Mat. Med.*, **10**, 715, 1999.
4. Krajewski A., Ravaglioli A., Mazzocchi M., Fini M., *J. Mater. Sci.: Mat. Med.*, **9**, 309, 1998.
5. Kokubo T., Kushitani H., Sakka H., Kitsugi T., Yamamuro T., *J. Biomed. Mater. Res.*, **24**, 721, 1990.

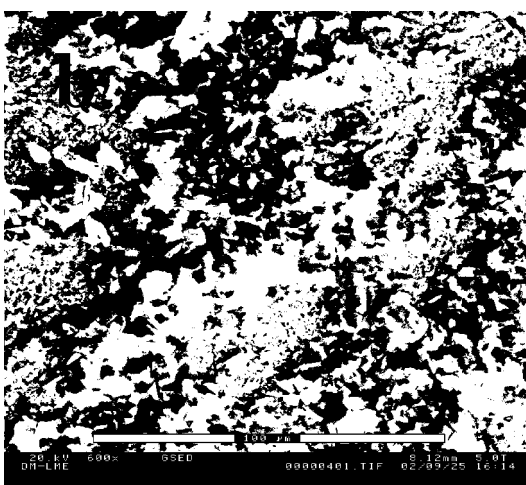


Fig. 4. Microestructuras de las superficies de las muestras antes (a) y después de 2 semanas en SBF (b).