

Propiedades mecánicas de recubrimientos biocompatibles de óxido de titanio producidos en un reactor aerosol-gel

M. Manso*, M. Langlet** y J. Martínez-Duart*

Resumen

En el presente trabajo se describe la formación de recubrimientos de óxido de titanio en función de los parámetros de funcionamiento de un reactor aerosol-gel. Se ha encontrado que las propiedades mecánicas de las películas pueden ser predeterminadas en función del grado de secado y condensación de la solución precursora. En concreto, se ha estimado la energía plástica de deformación en ensayos uniaxiales dinámicos de carga y descarga sobre recubrimientos formados a distintas temperaturas. Además se han obtenido los valores de dureza y módulo de elasticidad de dichos recubrimientos mediante indentaciones cíclicas de carga-descarga. Se han obtenido valores claramente diferenciados para cada tipo de recubrimiento observándose un aumento de las citadas magnitudes para las películas preparadas a temperaturas crecientes.

Palabras clave

Aerosol-gel. Óxido de titanio. Recubrimiento. Biocompatible.

Mechanical properties of biocompatible titania layers produced in an aerosol-gel reactor

Abstract

The present work deals with the formation of titania coatings depending on the parameters of an aerosol-gel reactor. It has been found that the mechanical properties of the films can be tailored by selecting the degree of drying and condensation of the precursor solution. To show it, the plastic deformation energy has been calculated from dynamic uniaxial tests over coatings formed at different temperatures. Furthermore, the values of hardness and elastic modulus of the coatings have been obtained from loading-unloading indentation cycles. Clearly different values were obtained for each coating and an increase of the above mentioned magnitudes was observed for the coatings prepared at higher sintering temperatures.

Keywords

Aerosol-gel. Titania. Coatings. Biocompatible.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las numerosas aplicaciones de las láminas delgadas de óxido de titanio (TiO_2) han sido ampliadas debido a las prometedoras propiedades que presentan como recubrimientos biocompatibles. Su capacidad para inducir la nucleación de apatitas tanto en pruebas *in vitro* como *in vivo*^[1], ha desencadenado una extensa investigación que intenta determinar las propiedades específicas de estos recubrimientos. Algunos autores vinculan esta capacidad con el método sol-gel para la preparación de los recubrimientos. La nucleación del fosfato cálcico estaría activada por la presencia de grupos funcionales hidroxilo adsorbidos

en la superficie tras el proceso de compactación del recubrimiento^[2]. Una ventaja de estos recubrimientos es la buena adherencia de las láminas de TiO_2 a las aleaciones de TiAlV , típicamente utilizadas como prótesis por sus altas prestaciones mecánicas.

El método sol-gel permite preparar de una manera sencilla los recubrimientos de TiO_2 con ciertas ventajas sobre los métodos de deposición física o química en fase vapor (PVD, CVD). La técnica aerosol-gel introduce algunos avances sobre los métodos convencionales de "spin-coating" y "deep-coating". El espesor puede ser modificado mediante distintos tiempos de deposición y ha sido optimizado para la deposición sobre sistemas de grandes dimensiones^[3].

(*) Departamento de Física Aplicada. Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Madrid (España).

(**) Laboratoire des Matériaux et de Génie Physique. Rue de la Houille Blanche-BP 46. 38402 Saint Martin d'Hères (Francia).

La técnica de nanoindentación se desarrolló durante los años 80 y ha permitido durante los 90 establecer las diferentes propiedades mecánicas existentes entre materiales en volumen y en lámina delgada y entre diferentes orientaciones de muestras monocristalinas^[4]. Este método ha sido también aplicado de forma satisfactoria en sistemas biológicos para caracterizar hueso cortical y lamelar-trabecular humano^[5]. En este trabajo se ha aplicado a láminas de TiO₂ preparadas por aerosol-gel para determinar las propiedades mecánicas de estos recubrimientos biocompatibles.

2. EXPERIMENTAL

Una disolución precursora 0,4 M de tetraisopropilortotitanato (TIPT) en etanol fue preparada, con una relación de agua $r_a = 0,82$ y $\text{pH} = 1,27$ tras mezclar durante 1,5 h y calentar durante 24 h a 60 °C. El aerosol formado a partir de la disolución precursora fue estabilizado durante 10 s y posteriormente conducido durante 20 s por un flujo de aire saturado de etanol. La deposición tiene lugar sobre sustratos de silicio (100). Tras el secado, los depósitos se sometieron a tratamientos térmicos entre 150 y 800 °C, dando lugar a las muestras denominadas TiO150, TiO800 y así sucesivamente. El proceso fue repetido diez veces para aumentar el espesor del recubrimiento.

Los diagramas de difracción de rayos-X (XRD) fueron obtenidos en un difractor Siemens /2 empleando los siguientes parámetros experimentales: 0,04 °/paso, 6s/paso. Los datos de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se tomaron en un espectrómetro Bio Rad FTS 165 (100 barridos a 20 Hz, resolución de 4 cm⁻¹). El espesor y el índice de refracción de los recubrimientos se midieron mediante elipsometría (Gaertner L116B) con luz de 632,8 nm y un ángulo de incidencia de 70 °. Los ensayos mecánicos se llevaron a cabo en un indentador dinámico Shimadzu DUH-200 con una punta de diamante tipo Berkovich y resoluciones de 20 mN en carga y 0,01 µm de profundidad. Para el cálculo de la energía de deformación plástica producida por el indentador se realizaron seis ensayos de carga y descarga completa, con una carga máxima de 10 mN. El cálculo de la dureza y el módulo elástico se realizó a partir de ensayos con cargas máximas de 6, 10, 30, 80, 120 y 200 mN aplicando el modelo descrito por Pharr y Oliver^[6]. Cada muestra recibió seis indentaciones. Se midieron cinco ciclos de carga permitiendo una descarga del 50 % tras 1 s de espera.

3. RESULTADOS

3.1. Difracción de rayos-X

Los diagramas XRD correspondientes a las muestras TiO 150 y TiO 300 mostraron picos anchos que indican la presencia de una fase de TiO₂ pobremente cristalizada. Tratamientos a temperaturas más elevadas activan drásticamente la proporción o fracción de volumen de la fase cristalina como puede observarse en la figura 1. Varios picos aparecen en el diagrama demostrándose que una fase policristalina forma las láminas TiO 500 y TiO 800. La posición de los picos en dichas muestras corresponde a la formación de la fase anatasa. El tratamiento a 800 °C produce picos más estrechos e intensos que reflejan un mayor tamaño cristalino. Las intensidades relativas de los picos de anatasa están de acuerdo con los patrones cristalográficos de esta fase. No existe por tanto una influencia del sustrato monocristalino que produzca direcciones preferentes de crecimiento.

3.2 . Espectroscopía infrarroja

Los espectros FTIR obtenidos de los recubrimientos se presentan en la figura 2. El aspecto más destacado de dichos espectros es el desplazamiento de la banda correspondiente a enlaces O-Ti-O, desde 450 cm⁻¹ para la muestra TiO 150 a 435 cm⁻¹ para las restantes. Este salto está de acuerdo con el cambio químico del titanio desde el grupo alcoxido (banda a 500 cm⁻¹) a enlaces con oxígeno. El

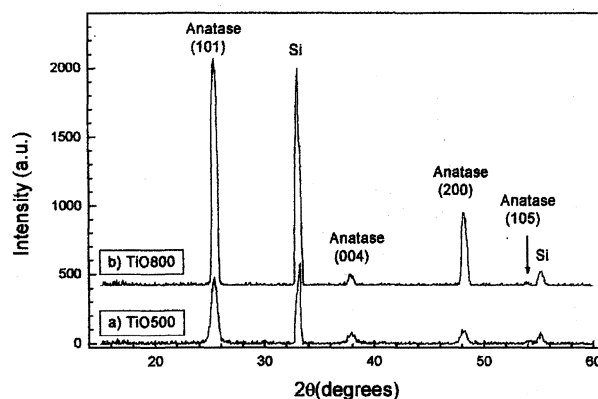


Figura 1. Diagramas XRD de los recubrimientos TiO 500 (1a) y TiO 800 (1b). Los picos muestran la presencia de un policristal cuyos picos han sido identificados con la fase anatasa.

Figure 1. XRD diagrams of the coatings TiO 500 (1a) and TiO 800 (1b). The peaks of the polycrystalline coating have been identified with the anatase phase.

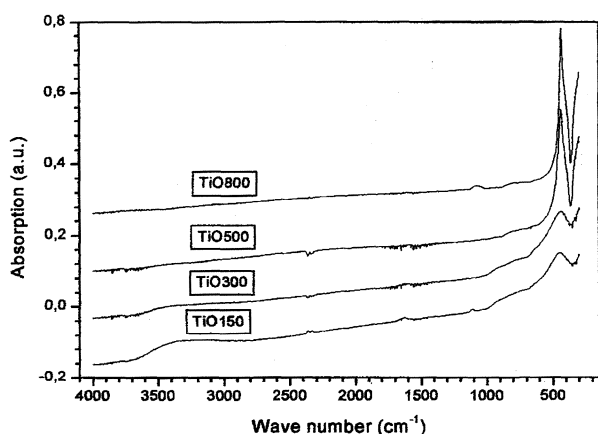


Figura 2. Espectros FTIR de los recubrimientos TiO 150, TiO 300, TiO 500 y TiO 800. La posición de la banda más intensa muestra la evolución a enlaces O-Ti-O.

Figure 2. FTIR spectra of the coatings TiO 150, TiO 300, TiO 500 and TiO 800. The position of the most intense band indicates the evolution to O-Ti-O bondings.

tratamiento a 500 °C aumenta notablemente la intensidad de la banda debido a la transición al estado cristalino. Algunas bandas asociadas a enlaces Ti-etoxi son detectadas en la muestra TiO 150 a 790, 930, 1030, 1075, 1120 y 1380 cm⁻¹. La intensidad de estas bandas, y la asociada a la presencia de agua molecular adsorbida a 1625 cm⁻¹, se reduce drásticamente tras tratamientos a 300 °C y superiores. La ancha banda producida por enlaces Ti-OH y centrada en 3400 cm⁻¹ aparece claramente en las muestras TiO 150 y TiO 300 pero no se detecta en los otros recubrimientos.

3.3. Elipsometría

Las medidas de espesores e índice de refracción sobre muestras tratadas a 500 °C muestran que el espesor obtenido tras la deposición de 2 láminas coincide con el doble del obtenido para una sola lámina. De esta forma se estimaron los espesores de las láminas obteniéndose valores en torno a 3 μm. La homogeneidad en la superficie quedó demostrada por la regularidad de los valores del índice de refracción que permanecieron para todas las muestras en el rango 2,21-2,22.

3.4. Nanoindentación

Las curvas de carga y descarga sobre las superficies de TiO₂ se presentan en la figura 3. Se observa que cada recubrimiento presenta un comportamiento mecánico diferente. Los valores de la energía de

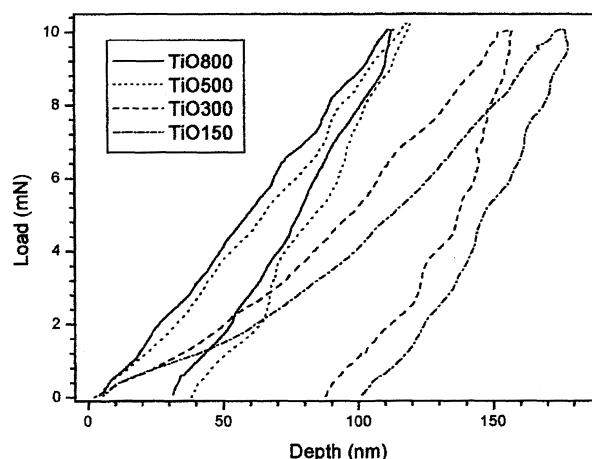


Figura 3. Ensayos de carga máxima 10mN con descarga total para los distintos recubrimientos. Las diferentes propiedades mecánicas entre las muestras son perceptibles.

Figure 3. Tests of 10mN maximal load with total unload for every coating. The mechanical differences between the samples are observed.

deformación plástica para una carga máxima de 10 mN se detallan en la tabla I. Para estimarla se calculó la diferencia entre las áreas determinadas por las curvas de carga y descarga.

Los resultados muestran que los recubrimientos TiO 150 y TiO 300 sufren una deformación plástica superior a los TiO 500 y TiO 800. Sin embargo, la diferencia en el comportamiento no es lineal. Se pueden definir dos grupos de muestras, delimitados por una temperatura de transición ente 300 y 500 °C, que está claramente relacionada con el grado de compactación de los recubrimientos.

El primer grupo, formado por las muestras tratadas a 150 y 300 °C, es claramente menos resistente a la carga de indentación. El segundo grupo incluye a las muestras más rígidas, formadas a 500 y 800 °C. Los valores de la máxima profundidad de indentación están representados en la figura 4. Nuevamente queda destacado que

Tabla I. Valores de las propiedades mecánicas de los recubrimientos

Table I. Values of the most important mechanical parameters for the coatings

	Energía plástica	Dureza	Módulo elástico
TiO150	401 ± 12	15,8 ± 0,8	142 ± 7
TiO300	388 ± 11	18,3 ± 0,9	150 ± 9
TiO500	170 ± 8	19,4 ± 0,7	169 ± 20
TiO800	164 ± 9	19,5 ± 0,7	186 ± 20

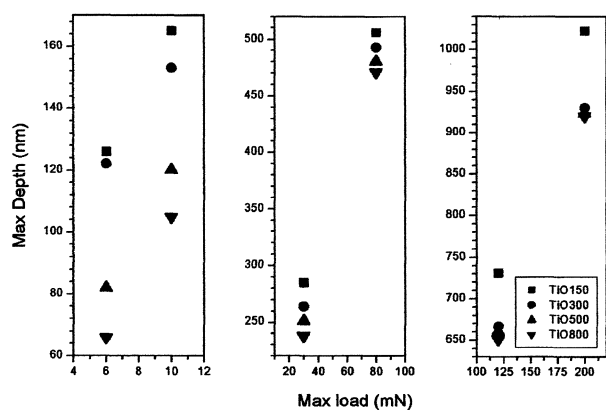


Figura 4. Representación de la máxima penetración para las distintas muestras sometidas a cargas de 6, 10, 30, 80, 120 y 200 mN.

Figure 4. Plots of the maximal penetration depth for the different samples tested at maximal loads of 6, 10, 30, 80, 120 and 200 mN.

las muestras preparadas a temperaturas más bajas generan una menor resistencia frente a la carga de indentación. El gráfico de la izquierda confirma que existe una sensibilidad de medida suficiente como para establecer dos grupos diferenciados de muestras. Sin embargo, no es posible establecer esta diferenciación para medidas a mayores cargas. Los valores de dureza y módulo elástico derivados de indentaciones de cinco ciclos se detallan en la tabla I. Se observa que, no sólo la dureza y el módulo elástico aumentan para temperaturas de preparación crecientes, sino que además existe un salto destacable en los valores de dichas propiedades entre las muestras preparadas a 300 y 500 °C.

4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha mostrado que se pueden obtener propiedades mecánicas selectivas para distintos recubrimientos de TiO_2 preparados en un reactor aerosol-gel. Para concretarlo, se han realizado ensayos de indentación que permiten calcular el módulo elástico y la dureza de los recubrimientos. Las diferencias que se observan están directamente relacionadas con las propiedades fisico-químicas del recubrimiento, analizadas mediante XRD y FTIR.

Los espectros FTIR muestran que para temperaturas de preparación crecientes, se produce una disminución de la intensidad relativa de las bandas

asignadas a grupos no específicos de la red (orgánicos, hidroxilo). Mediante XRD se ha determinado igualmente que la estructura, inicialmente amorfa a temperaturas inferiores a 300 °C, puede transformarse en una fase policristalina anatasa tras tratar térmicamente a 500 °C. Además, las medidas de elipsometría demostraron que los recubrimientos tienen un espesor total aproximado de 3 μm y presentan una gran homogeneidad.

Los ensayos de indentación han mostrado que las diferencias estructurales y composicionales existentes entre las muestras pueden ser identificadas con unas propiedades mecánicas características. Se han detectado dos comportamientos mecánicos, claramente diferenciados, delimitados por una temperatura de 500 °C. Los valores de dureza y módulo elástico determinados resultan comparables a los obtenidos para otros recubrimientos de óxido de titanio sol-gel^[7]. El conjunto de los resultados es de interés potencial para el desarrollo de recubrimientos sobre prótesis metálicas. La preparación de recubrimientos con propiedades elásticas adaptadas gradualmente al medio de interacción puede proporcionar prótesis de nueva generación que mejoren la intercara hueso implante.

Agradecimientos

M. Manso agradece a la CAM la financiación de la estancia en el "Laboratoire des Matériaux et de Génie Physique" de Grenoble.

REFERENCIAS

- [1] P. LI, I. KANGASNIEMI y K. DE GROOT, *Bioceramics* 6 (1993) 41-45.
- [2] P. LI, I. KANGASNIEMI, K. DE GROOT y T. KOKUBO, *J. Am. Cer. Soc.* 77 (1994) 1307-1312.
- [3] M. LANGLET y J.C. JOUBERT, French Patent 9014312 (1990), European Patent 0486393 A1 (1991)
- [4] F.K. MANTE, G.R. BARAN y B. LUCAS, *Biomater.* 20 (1999) 1051-1055.
- [5] J.Y. RHO, T.Y. TSUI y G.M. PHARR, *Biomater.* 18 (1997) 1325-1330.
- [6] W.C. OLIVER y G.M. PHARR, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564-83.
- [7] A.K. JÄMTING, J.M. BELL, M.V. SWAIN, L.S. WIELUNSKI y R. CLISSOLD, *Thin Solid Films* 332 (1998) 189-194.