

## RECUBRIMIENTOS VÍTREO SILÍCEOS CON ADICIÓN DE WOLLASTONITA Y NANOTUBOS DE CARBONO DEPOSITADOS SOBRE ACERO INOXIDABLE 316L

*Saudith Alvarez*<sup>1</sup>, *Germán Sierra*<sup>2</sup> *Claudia García*<sup>3\*</sup>,

1: Físico, Estudiante de Maestría en Ciencias Física, Grupo de Cerámicos y Vítreos Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín, Colombia

2\*: Docente Escuela de Materiales, Grupo de Cerámicos y Vítreos, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Colombia

3: Docente Escuela de Física, Grupo de Cerámicos y Vítreos, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Colombia

\* Contacto: [cpgarcía@unal.edu.co](mailto:cpgarcía@unal.edu.co)

### RESUMEN

Existen algunos metales y aleaciones metálicas que han sido usadas como biomateriales para el reemplazamiento de piezas dentales y prótesis, por sus propiedades mecánicas privilegiadas. El acero inoxidable 316L es una alternativa de bajo costo pero cuando se somete a flexiones y torsiones en presencia de fluidos corporales rompe la capa pasiva que lo protege y se corroe. Depositar un recubrimiento sobre su superficie es una posible solución para el problema, pero la mayoría de las técnicas de depositación involucran altas temperaturas que son perjudiciales para la aleación metálica. Además, es necesario reforzar la adherencia del recubrimiento a la superficie metálica con el fin de garantizar el correcto desempeño de la aleación recubierta y evitar cuerpos extraños a través de los fluidos fisiológicos. En nuestro trabajo se ha obtenido, mediante la técnica sol gel, un recubrimiento vítreo silíceo con adición de partículas bioactivas de Wollastonita y Nanotubos de Carbono (NTC) como fase de refuerzo. Los recubrimientos fueron depositados por el método de Inmersión-Extracción sobre un sustrato de acero inoxidable 316L.

**Palabras Clave:** *Sol-gel, Nanotubos de Carbono, Wollastonita, Adherencia*

### ABSTRACT

The Stainless Steel 316 L is a Biomaterial used as replacement of dental pieces and prosthesis, but this material is sensitive to corrosion when is subjected to bending or torsion in the presence of Simulated Body Fluid (SBF); coat the surface of such material is an alternative for solve the problem; however the majority of coating deposition techniques involve high temperatures harmful for metal alloy. Also is necessary to strengthen the adhesion of the coating to the metal surface in order to ensure proper performance of the coated alloy and prevent foreign bodies through physiological fluids. In our work is obtained a glass siliceous coating containing carbon nanotubes by Sol-gel Technique and deposited by method Dip-Coating onto the Stainless Steel 316L substrates.

**Keywords:** *Sol-gel, Carbon Nanotubes, Wollastonite, Adhesion*

## **1 INTRODUCCIÓN**

El acero inoxidable AISI 316L es el biomaterial más utilizado para la fabricación de implantes temporales, pero estas aleaciones presentan algunas limitaciones al ser usadas como implantes permanentes, debido a la liberación de iones metálicos que ocurre durante la interacción de estos aceros con los fluidos fisiológicos. Una alternativa para minimizar la liberación de iones, es la modificación superficial de los implantes metálicos, por medio de recubrimientos inorgánicos cerámicos o vítreos aplicados por sol-gel[1]. Sobre el Acero inoxidable 316L se suelen realizar modificaciones superficiales como la deposición de capas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con el fin de brindar protección antioxidante y anti corrosiva incluso a altas temperaturas[2, 3] y a su vez promover su bioactividad en presencia de fluidos fisiológicos[4]. Por otra parte los recubrimientos con adición de Wollastonita, en presencia de Fluido Corporal Simulado (SBF) generan la precipitación de capas apatíticas sobre la superficie del recubrimiento con lo cual queda comprobada su bioactividad [5].

El descubrimiento de los nanotubos de carbono (NTC) ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías en la ingeniería debido a que poseen propiedades estructurales, físicas, eléctricas y mecánicas extraordinarias [6]. Los NTC tienen potenciales aplicaciones como refuerzo de materiales compuestos [7-10], depósitos contenedores de hidrógeno [11], capacitores [12], biosensores moleculares [13]. Es posible encontrarlos como fase de refuerzo en recubrimientos silíceos obtenidos por sol gel[13], en recubrimientos bioactivos con partículas vítreas sobre acero y otros metales depositados por electroforesis[14-16], en recubrimientos con Hidroxiapatita depositados por aerosol[17], sin que se vea comprometida la bioactividad de los mismos y mejorando propiedades mecánicas[18]. La adición de NTC a otros recubrimientos depositados sobre metales también favorece la resistencia a la corrosión[9].

El desarrollo de recubrimientos basados en materiales inorgánicos bioactivos (hidroxiapatita, vidrios bioactivos) es tema de muchos estudios con el objetivo de mejorar la adhesión de tejidos a la superficie del implante[18, 19]. El uso de los NTC dentro de recubrimientos bioactivos podría significar la suma de buenas propiedades mecánicas con buen comportamiento desde el punto de vista biológico. El reto consiste en obtener una buena dispersión de los NTC dentro de otra fase que los contenga puesto que de esto depende en gran medida alcanzar un producto final con las propiedades deseadas[20, 21], por ello algunos trabajos se han centrado en el desarrollo de surfactantes con el fin de lograr una homogénea dispersión de NTC; tales como: el cloruro dimetil amonio [22], Bicarbonato de Amonio  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , Sodio dodecil sulfato SDS, Tritonx-100 [23, 24], Cloruro trimetil Amonio[24].

La técnica sol-gel es ventajosa para obtener recubrimientos por inmersión porque proporciona mezclas homogéneas, involucra bajas temperaturas, es de bajo costo y fácil de llevar a cabo[1]. Es por esto que la ruta sol-gel se perfila como una técnica adecuada para fabricar recubrimientos de sílice-NTC densos y libres de defectos[5]

## 2 MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Refinamiento y Funcionalización de los NTC

Los nanotubos de carbono utilizados en el presente trabajo fueron refinados usando Ácido Nítrico en proporción 60/1 P/P, sometidos a sonicación por dos horas y luego lavados en agua destilada hasta obtener pH Neutro; luego de lo cual se secaron a 70°C por 12 horas. La funcionalización se realizó sometiendo 1 g de nanotubos a agitación vigorosa en una solución acuosa de Triton X-100 al 1% p/p . Los NTC-Triton fueron lavados y secados a 100°C por 12 horas.

### 2.2 Preparación del Sol

El sol de sílice se preparó a partir de una reacción de catálisis acida utilizando alcóxidos de silicio. Como precursores de sílice se utilizaron tetraetoxisilano (TEOS, ABCR), y metitrietoxisilano (MTES, ABCR) en proporción molar 40:60, los cuales se disolvieron en etanol absoluto (Panreac), y se catalizaron con ácido acético y ácido nítrico diluido (0.1N). La reacción se llevó a cabo a una temperatura constante de 40°C y agitación constante durante un tiempo de 3 horas, obteniéndose un sol con un pH entre 1 y 2, que mostró ser estable y altamente translucido. Posterior a ello se dejó envejecer por 48 horas y se procedió a efectuar los recubrimientos.

### 2.3 Preparación del sustrato

Como sustrato se usaron placas de Acero Inoxidable AISI 316 L pulidas a espejo y lavadas en agua jabonosa, sonicadas en agua destilada y luego en alcohol.

### 2.4 Partículas de Wollastonita

Las partículas de wollastonita que se usaron para la preparación de suspensiones son de uso comercial. Esta wollastonita se identifica con la referencia NYDA1250, producida por la empresa NYCO Minerals, New York, USA. Las partículas fueron maceradas antes para evitar su aglomeración.

### 2.5 Obtención de los Recubrimientos

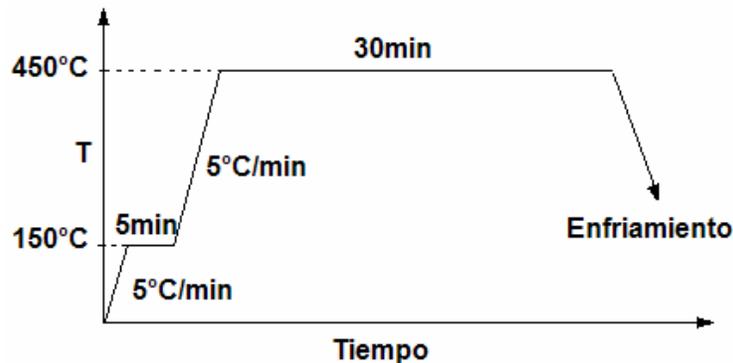
Se realizó la suspensión de 0.5% en peso de NTC en la solución de sílice anteriormente preparada usando como dispersante Orotan SP-20 en una proporción de 0.5% en peso con respecto a la cantidad de NTC. Independientemente se realizó la suspensión de 10% en peso de partículas de wollastonita en el sol usando como dispersante 3% en peso de éster de fosfato. Las suspensiones que combinaron NTC y wollastonita se realizaron utilizando Orotan SP-20 como dispersante y usando en todos los casos, agitación de alta cizalla.

La obtención de los recubrimientos se llevó a cabo mediante la técnica Dip-Coating con velocidad de ascenso 4cm/min para obtener el espesor mínimo deseado, de acuerdo con la expresión

$$e = \frac{0.94(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}}(\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad del sol de sílice,  $U$  la velocidad de extracción del sustrato recubierto,  $\gamma_{LV}$  es la tensión superficial,  $\rho$  es la densidad del líquido y  $g$  es el valor de la aceleración de la gravedad. El espesor de la capa se controla en forma directa por características tales como la viscosidad y la velocidad de extracción, las cuales están en oposición a la fuerza de arrastre generada por la gravedad que actúa sobre la capa depositada.

Los recubrimientos tienen, como mínimo, dos capas. Entre la depositación de una capa y otra el sustrato recubierto se somete a tratamiento térmico intermedio a 450°C durante media hora. La rampa de temperatura usada para todos los tratamientos térmicos, se detalla en la Figura 1



**Figura 1.** Rampa de Temperatura usada para el tratamiento térmico de los recubrimientos

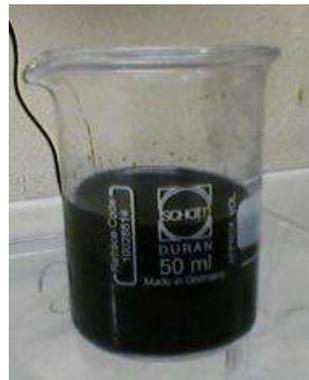
La Tabla 1 presenta los tres tipos de recubrimientos obtenidos

**Tabla 1.** Tipo de recubrimientos

Nomenclatura usada	Primera capa	Segunda capa	Tercera capa
Tipo I	Sol de sílice	Nanotubos de carbono dispersos en el sol de sílice	Partículas de wollastonita dispersas en el sol de sílice
Tipo II	Nanotubo de carbono dispersos en el sol de sílice	Partículas de wollastonita dispersas en el sol de sílice	
Tipo III	Sol de sílice	Nanotubos de carbono y Partículas de wollastonita dispersas en el sol de sílice	

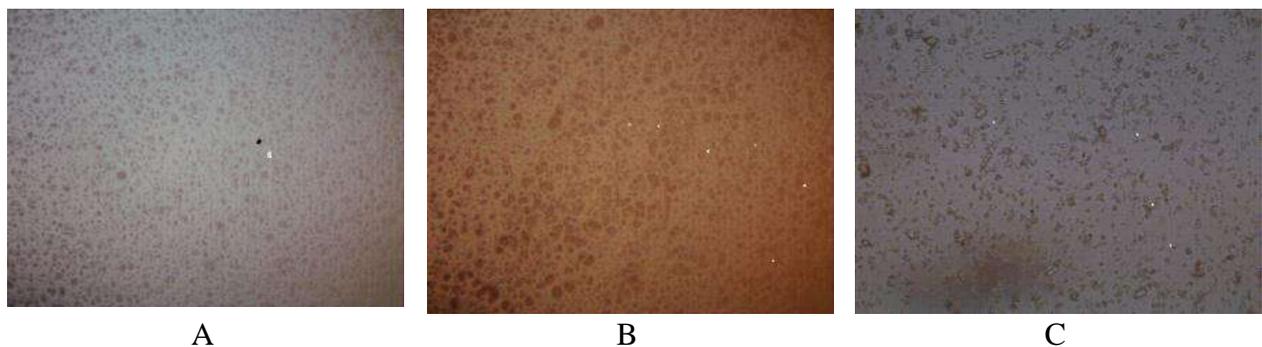
### 3 RESULTADOS

Las dispersiones de los nanotubos, las de las partículas de wollastonita y las de los nanotubos con partículas de wollastonita, resultaron estables y homogéneas. Las dispersiones de los nanotubos permanecieron estables a temperatura de  $-15^{\circ}\text{C}$  durante 15 días, sin que se vieran en ellas cambios apreciables de color y/o textura (Figura 2). Esta suspensión se dejó secar y como resultado se obtuvo un monolito de color negro perfectamente homogéneo. Al hacerle tratamiento térmico a este monolito, se vuelve muy frágil y no resiste manipulación mecánica. Sin embargo, la estabilidad de la suspensión de los nanotubos en el sol de sílice, es un aspecto que vale la pena explorar con más detenimiento.



**Figura 2.** Aspecto de la suspensión de 0.5% en peso de NTC en el sol de sílice

Fue posible obtener recubrimientos íntegros y sin defectos apreciables de los tres tipos de recubrimientos. La Figura 3 muestra el aspecto de la superficie de los recubrimientos mediante fotomicrografías obtenidas en el microscopio óptico con luz reflejada.



**Figura 3.** Fotomicrografías obtenidas en el microscopio óptico con luz reflejada de la superficie de los recubrimientos A) Tipo I, B) Tipo II y C) Tipo III. X 200

Las partículas de wollastonita se observan bien dispersas y distribuidas homogéneamente en la superficie del recubrimiento. No hay defectos asociados a las partículas consistentes en fracturas o descascaramientos.

Es necesario estimar la bioactividad in vitro, el comportamiento electroquímico y la adherencia al sustrato de los recubrimientos en comparación con el acero desnudo, para sacar conclusiones frente a la conveniencia de usar los recubrimientos.

#### **4 CONCLUSIONES PARCIALES**

Los dispersantes usados Orotan SP-20 para los NTC y Ester de Fosfato para la Wollastonita fueron eficaces para lograr la estabilidad de las suspensiones hasta obtener los recubrimientos. Los recubrimientos obtenidos por el método Dip Coating mostraron partículas adheridas y bien distribuidas en la superficie del sustrato. Los recubrimientos se observaron homogéneos, sin defectos y sin fracturas.

#### **5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Mendoza Emigdio, G.C., "Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de Acero inoxidable revisión Estado del Arte". DYNA, 2007. **74**(153): p. 101-110.
2. Alfonso Vásquez, J.d.D., "Ciencia e Ingeniería de la superficie de los materiales metálicos" Consejo superior de investigaciones científicas, 2000. **31**: p. 392.
3. Maggio, R.D., Dry and wet corrosion behaviour of AISI 304 stainless steel coated by sol-gel ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> films. Thin Solid Films, 1996. **268**: p. 127-135.
4. García, C., Bioactivación de materiales de uso ortopédico. Tesis de doctorado, 2004.
5. Mendoza, E., Recubrimientos silíceos con partículas de wollastonita depositados por la técnica sol-gel sobre acero 316L. Tesis de Maestría, 2007.
6. René R. Balandrán-Quintana, G.I.R.-V., Ana M. Mendoza-Wilson y Rogerio Sotelo-Mundo., "Nanotubos de Carbono y Nanobiotecnología". Interciencia, 2008. **33** (5 ): p. 331-336.
7. Yang, Z., et al., Preparation and properties of Ni/P/single-walled carbon nanotubes composite coatings by means of electroless plating. Thin Solid Films, 2004. **466**(1-2): p. 86-91.
8. Nanjundan Ashok Kumar, H.S.G., Jong Su Kim, Yong Seok Jeong, Yeon Tae Jeong, "Preparation of poly 2-hydroxyethyl methacrylate functionalized carbon nanotubes as novel biomaterial nanocomposites". European Polymer Journal, 2008. **44**: p. 579-586.
9. Praveen, B.M., et al., "Corrosion studies of carbon nanotubes-Zn composite coating". Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(12): p. 5836-5842.
10. Balani, K., et al., "In situ carbon nanotube reinforcements in a plasma-sprayed aluminum oxide nanocomposite coating". Acta Materialia, 2008. **56**(3): p. 571-579.
11. Kuan-Yu Lin, J.-K.C., Chih-Yao Chen, Wen-Ta Tsai, "Effects of heat treatment on materials characteristics and hydrogen storage capability of multi-wall carbon nanotubes". Diamond & Related Materials, 2009. **18**: p. 553-556.
12. Frackowiak, E.B., F., "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors". Carbon, 2001. **39**(937): p. 183-184.

13. López, A.J., et al., "Tough ceramic coatings: Carbon nanotube reinforced silica sol-gel". *Applied Surface Science*, 2010. **256**: p. 6375-6384.
14. Kaya, C., "Electrophoretic deposition of carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite bioactive layers on Ti-6Al-4V, alloys for biomedical applications". *Ceramics international*, 2008(34): p. 1843 - 1847.
15. M Charlotte Schausten, D.M., Rainer Telle, Aldo R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition of carbon nanotubes and bioactive glass particles for bioactive Composite coatings". *Ceramics international*, 2010(36): p. 307-312.
16. Singh, I., et al., "Bioactive ceramic coatings containing carbon nanotubes on metallic substrates by electrophoretic deposition". *J Mater Sci*, 2006. **41**: p. 8144-8151.
17. Hahn, B.-D., et al., "Mechanical and in vitro biological performances of hydroxyapatite-carbon nanotube composite coatings deposited on Ti by aerosol deposition". *Acta Biomaterialia*, 2009. **5**(8): p. 3205-3214.
18. Tercero, J.E., et al., "Effect of carbon nanotube and aluminum oxide addition on plasma-sprayed hydroxyapatite coating's mechanical properties and biocompatibility". *Materials Science and Engineering C*, 2009. **29**(7): p. 2195-2202.
19. Balani, K., et al., "Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro". *Biomaterials*, 2007. **28**(4): p. 618-624.
20. Vaisman, L., H.D. Wagner, and G. Marom, "The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes" *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006. **128-130**: p. 37-46.
21. Vandervorst, P., et al., "The fine dispersion of functionalized carbon nanotubes in acrylic latex coatings". *Progress in Organics Coatings*, 2006. **57**: p. 91-97.
22. Yanyan Wang, X.W., Baoyan Wu, Zixia Zhaoa, and S.L. Feng Yin, Xia Qin, Qiang Chen, "Dispersion of single-walled carbon nanotubes in poly(diallyldimethylammonium chloride) for preparation of a glucose biosensor". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008. **130**: p. 809-815.
23. Peng-Cheng Ma, N.A.S., Gad Marom, Jang-Kyo Kim, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review". *Composites*, 2010. **41**: p. 1345-1367.
24. P.S. Goh, B.C.N., A.F. Ismail, M. Aziz, S.M. Sanip, "Surfactant dispersed multi-walled carbon nanotube/polyetherimide nanocomposite membrane". *Solid State Sciences*, 2010(12): p. 2155 - 2162.