

## **EFFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO CON ATMÓSFERA DE AIRE EN EL DESEMPEÑO *IN VITRO* Y LA ADHERENCIA DE UN RECUBRIMIENTO DE HIDROXIAPATITA MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN**

*Jhonatan Gómez Pérez<sup>1</sup>, María Esperanza López<sup>1</sup>, Hamilton Copete<sup>1</sup>, Fabio Vargas<sup>1</sup>*

1: GIMACYR, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

E-mail: jhonatan.gomez1@udea.edu.co

### **RESUMEN**

Se muestra la influencia generada por tratamientos térmicos en atmósfera de aire sobre las propiedades de recubrimientos de hidroxiapatita, depositados mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica sobre sustratos metálicos de Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V. Se realizaron tratamientos térmicos en atmósfera de aire a 600°C por 1 hora y a 800°C por 1 y 3 horas. Se evaluó microestructura, fases cristalinas presentes, microdureza de sustratos y recubrimientos, adherencia de recubrimientos y estabilidad de recubrimiento con mejores propiedades en fluidos fisiológicos simulados. Los recubrimientos muestran morfologías con formas típicas de recubrimientos realizados por proyección térmica con llama oxiacetilénica. Los espectros de Difracción de Rayos X (DRX) mostraron presencia de fases cristalinas correspondiente a hidroxiapatita, así como la presencia de oxapatita; fase secundaria ausente después de los tratamientos térmicos realizados, aumentando la cristalinidad de la hidroxiapatita. Después del tratamiento térmico se presentó una leve disminución de dureza de los sustratos. El tratamiento que mejor balance de propiedades presentó fue el realizado a 800°C por 3 horas, arrojando valores de adherencia  $13,37 \pm 0,21$  MPa. Los ensayos *in vitro* realizados mostraron la disolución de fases secundarias presentes en los recubrimientos a partir de la precipitación de cristales de calcio sobre la superficie de la capa cerámica. Los precipitados se observaron con mejor detalle con las imágenes tomadas con microscopia electrónica de barrido y éstos aumentaban a medida que incrementaban los días de inmersión en el fluido fisiológico simulado.

**Palabras Clave:** Recubrimiento, proyección térmica por combustión, tratamiento térmico, hidroxiapatita, ensayo *in vitro*, oxapatita.

### **EFFECT OF HEAT TREATMENTS WITH AIR ATMOSPHERE IN THE PERFORMANCE *IN VITRO* AND ADHERENCE OF OXY-FUEL THERMAL SPRAYED HYDROXYAPATITE COATINGS**

#### **ABSTRACT**

This paper shows the influence generated by heat treatments in air on properties of hydroxyapatite coatings, deposited by oxy-fuel thermal on substrates metallic Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V. Were conducted heat treatments in air to 600°C for 1 hour and to 800°C for 1 and 3 hours. Assessed microstructure, crystalline phases present, microhardness of substrates and coatings, adhesion of coatings and stability of coating with best properties in physiological fluids simulated. The coatings show morphologies with typical ways of coatings made by heat projection with flame oxyacetylene. The

spectra of x-ray diffraction (XRD) showed the presence of crystalline phases corresponding to hydroxyapatite, as well as the presence of oxapatite; secondary phase absent after the heat treatments made, increasing the crystallinity of hydroxyapatite. After heat treatment there was a slight decrease of hardness of the substrates. The treatment best balance of properties presented was the realized to 800°C for 3 hours, throwing adhesion values of  $13,37 \pm 0,21$  MPa. The *in vitro* tests carried out showed the dissolution of phases secondary in coatings from the precipitation of crystals of calcium on the surface of the ceramic coating, precipitates were observed with better detail with images taken with scanning electron microscopy and these were rising as it increased the days of immersion in the simulated physiological fluid.

**Keywords:** Coating, oxy-fuel thermal spraying, heat treatment, hydroxyapatite, *in vitro* test, oxyapatite.

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la hidroxiapatita se utiliza en múltiples áreas de la medicina, principalmente en aplicaciones ortopédicas y dentales, ya que tiene composición química similar a la del hueso humano [1]. La hidroxiapatita (HA) es un fosfato de calcio, de naturaleza cerámica, la cual es usada ampliamente como sustituto óseo por las características compatibles que tiene con el cuerpo humano. Tiene como fórmula química  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . A nivel de aplicaciones biomédicas es muy conocida, por lo cual presenta un amplio historial de uso como biomaterial. Se emplea en injertos óseos, ingeniería de tejidos óseos y matrices para liberación controlada de drogas y otra gran cantidad de aplicaciones [2]. La HA tiene también propiedades biocompatibles, bioactivas y de osteointegración, lo que hace de ella un biomaterial adecuado para uso en implantes médicos.

Existe una alta gama de materiales metálicos utilizados en la fabricación de implantes biomédicos, entre ellos las aleaciones de titanio, que en las últimas décadas han atraído mucho más la atención como biomateriales debido a su buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y equilibradas propiedades mecánicas [3]. La aleación más conocida y utilizada es  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ , presenta buenas propiedades a altas temperaturas por la presencia de fases como  $\alpha$  y  $\beta$ , las cuales son estabilizadas por el Al y V respectivamente, confiriéndole resistencia mecánica al ser tratada térmicamente. La aleación  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  es usada como sustrato metálico para recubrimientos de hidroxiapatita por diferentes técnicas de proyección, y brinda la resistencia mecánica requerida por los implantes biomédicos, acompañado por la bioactividad de la hidroxiapatita necesitada por el cuerpo [4,5].

Los recubrimientos con biocerámicos se han convertido en una alternativa altamente visible en el mejoramiento de materiales que reemplazan total o parcialmente partes del cuerpo humano que han sido deterioradas por distintos factores, por esta razón son utilizados como materia prima en los diversos métodos empleados para recubrir [6]. Una técnica muy estudiada pero poco utilizada es la proyección térmica por llama oxiacetilénica, la cual tiene ciertas ventajas con respecto a otras técnicas como HVOF o plasma atmosférico (APS). Entre las más importantes se encuentran menor consumo energético y partículas de proyección sometidas a gradientes de temperaturas menores. Sin embargo, la proyección térmica por combustión genera cambios microestructurales en la hidroxiapatita, produciendo transformaciones de fases en ella. La hidroxiapatita al ser un fosfato de calcio, tiene cambios microestructurales cuando está expuesta a diferentes temperaturas, por ejemplo, cuando se utiliza para hacer recubrimientos para implantes biomédicos por proyección térmica por llama oxiacetilénica, sube a temperaturas mayores a los 2000°C para que se produzca el proceso de fusión del polvo cerámico y pueda ser depositado en los diferentes sustratos

metálicos. Ésta HA sufre un rápido enfriamiento y pueden aparecer otras fases de fosfatos de calcio distintas a la hidroxiapatita, las cuales tienen menor cristalinidad o en su defecto son amorfas, entre ellas están los fosfatos de calcio amorfo, los fosfatos tricálcico alfa y beta ( $\alpha$ -TCP y  $\beta$ -TCP) y la oxiapatita, entre otros. Los cambios producidos en la microestructura de la hidroxiapatita podrían generar debilidad en las diversas propiedades de los recubrimientos bioactivos tales como la disminución de la adherencia y la baja estabilidad ante la inmersión en fluidos fisiológicos, lo que implica baja funcionalidad de dicho recubrimiento [7].

Se plantea una alternativa de mejoramiento de algunas propiedades de los recubrimientos de hidroxiapatita realizados por proyección térmica por llama, la cual se basa en someter el recubrimiento a diferentes tratamientos térmicos en atmósfera de aire. Los tratamientos actúan de tal forma que mejoren la calidad de los recubrimientos, brindando impecables acabados superficiales y porosidad deseada. En general, los tratamientos térmicos se utilizan para incrementar la adherencia, dar buena resistencia a la corrosión y alta dureza a los recubrimientos [8,9].

Este trabajo tiene como objetivo estudiar la HA depositada sobre sustratos metálicos de la aleación Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V como recubrimiento, elaborados mediante la técnica de proyección térmica con llama oxiacetilénica. Los recubrimientos son sometidos a tratamientos térmicos en atmósfera de aire, buscando mejorar sus propiedades mecánicas y el desempeño *in vitro*.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1 Caracterización de materia prima

#### 2.1.1 Polvo cerámico para recubrimiento

Se utilizó Hidroxiapatita comercial de la marca Captal 30 de la empresa Plasma Biotal para realizar los recubrimientos. Se determinó la distribución del tamaño de partícula mediante Difracción Láser en el equipo Mastersizer 2000, para predecir el comportamiento de los polvos al ser alimentados y transportados a través de la antorcha. La composición elemental de los polvos de hidroxiapatita se verificó en un equipo espectrómetro ARL OPTIM'X WDXRF, de la casa fabricante Thermo Scientific de Fluorescencia de Rayos X (FRX), el cual permitió determinar la relación molar Ca/P. Se realizó una caracterización estructural de los polvos mediante un equipo de Difracción de Rayos X de referencia Panalytical X'pert PRO MPD con fuente de radiación de cobre (Cu  $\alpha$ ,  $\lambda=1.5406$  Å), polarizado con potencia de 1.8 kW y rango de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $60^\circ$ , con velocidad de paso de  $0.02^\circ/\text{paso}$ , para comprobar las fases presentes en el material y la cristalinidad del mismo. La morfología y estructura de los polvos se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL JSM 6490 LV.

#### 2.1.2 Sustratos metálicos

Se usaron sustratos metálicos de la aleación Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V para proyectar polvos de hidroxiapatita, se utilizaron dos formas de probetas para el desarrollo del proyecto. Una probeta usada para ensayos de caracterización y microdureza, con forma de disco y dimensiones 15 mm de diámetro y 6 mm de espesor. La segunda probeta se utilizó en los ensayos de adherencia y ensayo *in-vitro*, de geometría cilíndrica de 25.4 mm de diámetro y 30 mm de altura. Se evaluaron características microestructurales de los sustratos utilizados en los recubrimientos tratados térmicamente mediante microscopía óptica. Los sustratos metálicos fueron atacados con Kevlar al 5% durante 15 segundos,

determinando la existencia de cambios en la microestructura una vez sometidos a las diferentes temperaturas de tratamientos térmicos. Se determinó la composición química del sustrato mediante FRX.

## **2.2 Desarrollo de recubrimientos cerámicos**

### *2.2.1 Preparación superficial del sustrato*

Para realizar los recubrimientos se hizo una preparación superficial a los sustratos metálicos mediante chorro abrasivo con corindón hasta obtener rugosidades (Ra) superficiales promedio en el rango 10 a 12  $\mu\text{m}$ , de tal forma que se garantice un buen anclaje mecánico [10]. La rugosidad fue medida con un rugosímetro marca MITUTOYO SJ-201. Se realizó limpieza previa a los tratamientos de cada uno de los sustratos con ultrasonido en baño de alcohol etílico industrial por 20 minutos, seguido de limpieza superficial con cinta adhesiva y limpieza final en ultrasonido en baño con acetona por 20 minutos eliminando contenido de corindón adherido a la superficie del sustrato.

### *2.2.2 Elaboración de los recubrimientos de hidroxiapatita*

En experimentos previos se encontraron los parámetros adecuados de proyección, los cuales fueron seleccionados mediante la utilización del software Jets et Poudres, en donde son exhibidas las mejores propiedades mecánicas. Los parámetros mencionados se toman del trabajo de investigación realizado por Copete [11]. Se realizaron los recubrimientos de HA en las diferentes probetas de caracterización y adherencia, mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica en la cámara ARESTE 1 utilizando una antorcha Terodyn 2000, la cual está a cargo de los grupos de investigación GIMACYR y GIPIMME de la Universidad de Antioquia. Con el fin de minimizar los esfuerzos residuales producidos durante el enfriamiento de los recubrimientos se utilizó un sistema de enfriamiento frontal con aire a temperatura ambiente. Las variables que estuvieron constantes en la elaboración de los recubrimientos fueron:

- Flujo de material: 12 g/min controlado por un sistema de distribución de polvos TUMAC.
- Temperatura de precalentamiento de los sustratos: aproximadamente 250°C.
- Pases de proyección: 2 pases a velocidad de 0.6 cm/s y 115 rpm para el desplazamiento vertical de la antorcha y la rotación de los sustratos respectivamente.
- Distancia de proyección: 12 cm
- Flujo de oxígeno: 70 L/min
- Flujo de acetileno: 22 L/min
- Flujo de nitrógeno: 17 L/min

## **2.3 Desarrollo de los tratamientos térmicos**

Los recubrimientos fueron sometidos a tratamiento térmico en un horno LINDBERG/BLUE M en atmósfera de aire a una temperatura de 800°C a tiempos de sostenimiento de 1 y 3 horas y a 600°C durante 1 hora. La velocidad de calentamiento del horno para el tratamiento fue de 10°C/min y un posterior enfriamiento en el horno de los recubrimientos. Se utilizó la convención mostrada en la Tabla 1 para identificar mejor los tratamientos térmicos realizados.

**Tabla 1.** Convención de tratamientos térmicos realizados.

Convención	Tratamiento Térmico
<b>HA1-600</b>	Recubrimiento tratado a 600°C por 1 hora en atmósfera de aire
<b>HA1-800</b>	Recubrimiento tratado a 800°C por 1 hora en atmósfera de aire
<b>HA3-800</b>	Recubrimiento tratado a 800°C por 3 horas en atmósfera de aire

## 2.4 Caracterización de los recubrimientos

### 2.4.1 Recubrimientos sin y con tratamiento térmico.

Los recubrimientos obtenidos se analizaron en su sección transversal. Inicialmente se sometieron a un proceso de preparación para análisis metalográfico basado en la norma ASTM E1920 [12]. La sección transversal fue analizada con el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6490 LV y se determinó por medio de la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EED) la relación molar calcio/fósforo. Con el procedimiento realizado se analizó la sección transversal en cuanto a su estructura y los posibles defectos generados tales como poros, grietas o partículas parcialmente fundidas. De manera análoga se analizó la parte superior de éstos, teniendo en cuenta la forma cómo estaban dispersos y acoplados los *splats* a lo largo del área cubierta por la HA. Con el ensayo de Difracción de Rayos X (DRX) se determinó los probables cambios de fases y cristalinidad una vez que fue proyectado el material. Después de realizados los diversos tratamientos térmicos en atmósfera de aire, las fases resultantes se analizaron con el equipo de DRX de referencia PANalytical X'pert PRO MPD y con las condiciones de ensayo mostradas en la sección 2.1.1.

### 2.4.2 Ensayo de microdureza

Se realizaron ensayos de microindentación Vickers en un microdurómetro SHIMADZU HMV-G-20DT a los recubrimientos tratados térmicamente y a los sustratos metálicos. Para los sustratos metálicos de Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V se hicieron 5 indentaciones, con una carga de 500 g durante 15 s. De manera análoga, para los recubrimientos la carga fue 50 g durante un tiempo de 15 s y 10 indentaciones adecuadas a lo largo de toda la superficie del recubrimiento. La microdureza se realizó bajo los parámetros y condiciones especificados en la norma ASTM C1327 [13], iniciando con curva de calibración para medida de carga crítica del recubrimiento cerámico y posterior medida de microdureza. Con la medida de esta propiedad mecánica al igual que la adherencia se verificó la influencia de los tratamientos térmicos realizados en la dureza.

### 2.4.3 Adherencia

La medida de adherencia fue obtenida a partir de ensayos de tracción realizados en una máquina universal SHIMADZU AG-250 kGN según los parámetros establecidos en la norma ASTM F1147 [14]. La celda de carga utilizada en la medida de esta propiedad fue de 10 ton y la velocidad de ensayo fue a 1mm/min, el ensayo fue realizado por triplicado. Se evaluó la fuerza de unión entre el recubrimiento y el sustrato a partir de la unión de los mismos con una resina epóxica comercial.

### 2.4.4 Desempeño in vitro

El recubrimiento que presentó mejor balance de propiedades mecánicas fue sumergido en fluidos fisiológicos simulados (SBF) durante 1, 3 y 9 días en un equipo SHAKER HEIDOLPH a 37°C,

regulado por el sistema INKUBATOR 1000 y frecuencia de vibración 136 rpm, siguiendo el protocolo de Kokubo [5]. Un área de 3.14 cm<sup>2</sup> en los recubrimientos de hidroxiapatita fue expuesta durante los días mencionados para conocer su respuesta a ambientes parecidos al del cuerpo humano y evaluar su estabilidad en condiciones *in vitro*. El resultado de este ensayo se evaluó mediante espectroscopía electrónica de barrido, analizando microestructura y relaciones elementales de Ca/P de las diferentes fases observadas. Adicionalmente se analizó cada uno de los fluidos en donde estuvieron expuestos los recubrimientos mediante espectrofotometría de emisión atómica en el equipo AGILENT MP-4100, y se determinó la concentración de iones calcio.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1 Resultados y análisis de materia prima

##### 3.1.1 Hidroxiapatita

El ensayo de distribución de tamaño de partícula (DTP) realizado a la HA comercial utilizada son mostrados en la Figura 1. Los resultados muestran una distribución de frecuencias monomodal donde el rango de partícula se encuentra aproximadamente entre 10 y 100 μm. Adicionalmente la Figura 1b revela los D-valores típicos para partículas de geometría esférica obtenidos de la curva de avance en cuanto al % de partícula acumulado, mostrando los valores de d<sub>10</sub>, d<sub>50</sub> y d<sub>90</sub> con valores de 11,18, 23,06 y 41,48 μm respectivamente.

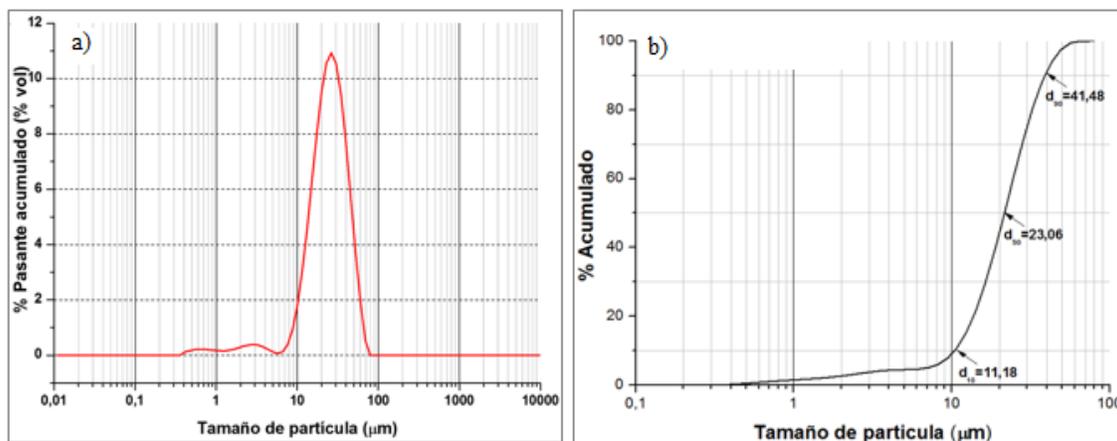


Figura 1. DTP de Hidroxiapatita utilizada a) Distribución de frecuencia, b) Curva S.

A partir de la composición química de la hidroxiapatita por fluorescencia de rayos X mostrada en la Tabla 2, se muestra que un 58,06% porcentaje en peso de CaO es muy cercano al porcentaje ideal, el cual es 57%.

Tabla 2. Composición química de hidroxiapatita por FRX.

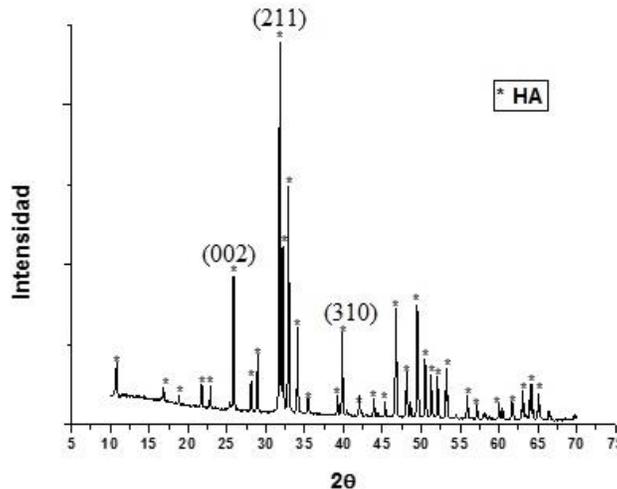
Óxidos	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>
%peso	58,06	40,8	0,49	0,347	0,096	0,046	0,036
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CuO	TiO <sub>2</sub>	NiO	ZrO <sub>2</sub>
	0,031	0,024	0,0179	0,0179	0,0148	0,0105	0,0064

La Tabla 3 muestra la relación molar Ca/P de la hidroxiapatita utilizada, la cual se encuentra en el rango adecuado para ser utilizada como material para recubrimientos bioactivos (entre 1,4 y 2) [15].

**Tabla 3.** Relación molar calcio-fósforo.

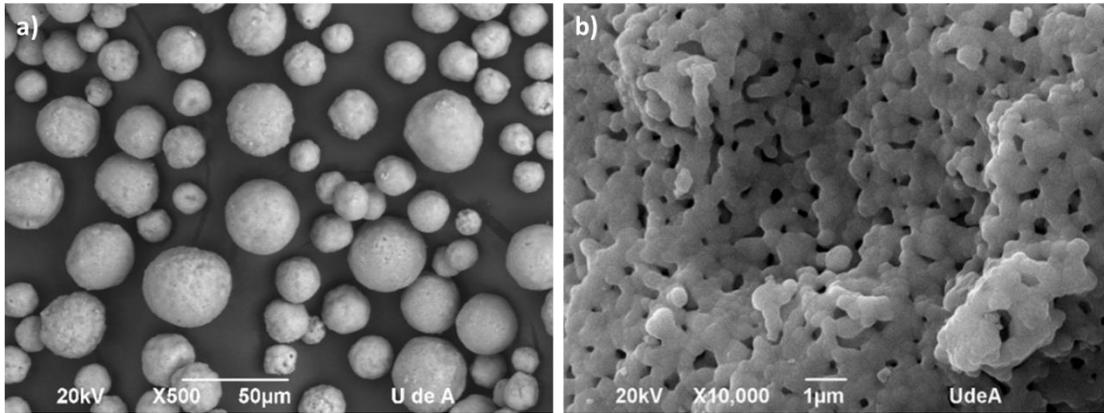
Elemento	Moles	Relación Ca/P
Ca	1,04	1,79
P	0,58	

En la Figura 2 se muestra el análisis espectral realizado a los polvos mediante DRX y con la asistencia del software High Score Plus se logró detectar los picos que el material ensayado presentaba. La HA contenía todos los picos principales (\*HA), los picos se presentan en los planos cristalinos con índices de Miller: (211) para el pico principal a un ángulo  $2\theta$  de  $31,78^\circ$ , otros picos corresponden a los planos (300) y (002), que aparecen a  $33,7^\circ$  y  $25,85^\circ$ ; (210), (202) y (310) a valores  $2\theta$  de  $28,6^\circ$ ,  $34,01^\circ$  y  $39,55^\circ$  respectivamente [5].



**Figura 2.** Difracción de rayos X de la hidroxiapatita utilizada como materia prima.

La técnica de microscopía electrónica de barrido reveló la estructura de los polvos utilizados, los cuales presentan una morfología esférica y son estructuralmente porosos. La Figura 3a muestra la distribución de tamaño de partícula de los polvos y su morfología, complementando el resultado mostrado en el DTP realizado a los mismos, y la Figura 3b muestra su forma porosa dentro de cada partícula.



**Figura 3.** Polvos de hidroxiapatita a) Partículas distribuidas b) Porosidad de partícula.

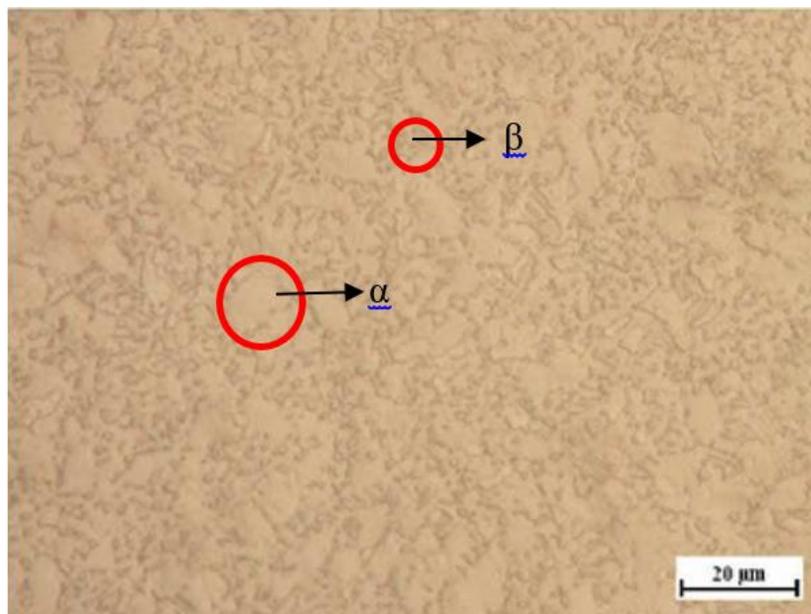
### 3.1.2 Sustrato metálico de $Ti_6Al_4V$

La aleación de titanio utilizada se analizó mediante FRX. El resultado de la composición química se presenta en la Tabla 4, en donde el porcentaje en peso de aluminio es 6% y vanadio 4%. Se observa que la aleación tiene la composición adecuada de un biomaterial.

**Tabla 4.** Composición elemental de aleación de titanio.

Elemento	O	N	C	H	Al	Fe	V	Ti
% peso	0,18	0,015	0,04	0,006	6	0,13	4	Hasta 100%

El análisis metalográfico del sustrato metálico en estado as-cast que se usó en el desarrollo de los recubrimientos se muestra en la Figura 4. El resultado de la metalografía mostró la presencia de dos fases importantes en la aleación  $Ti_6Al_4V$ , las cuales son una matriz clara correspondiente a la fase alfa ( $\alpha$ ) y una fase dispersa oscura ( $\beta$ ).

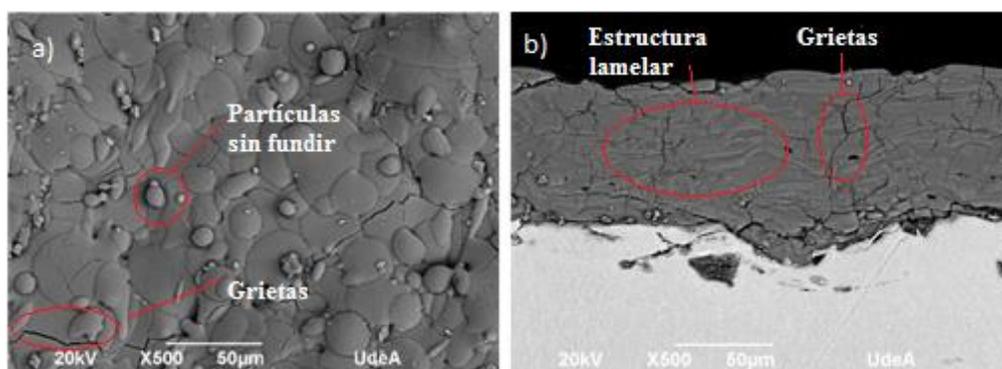


**Figura 4.** Micrografía del sustrato metálico utilizado para los recubrimientos de hidroxiapatita.

### 3.2 Resultados de los recubrimientos de hidroxiapatita obtenidos

#### 3.2.1 Estructura

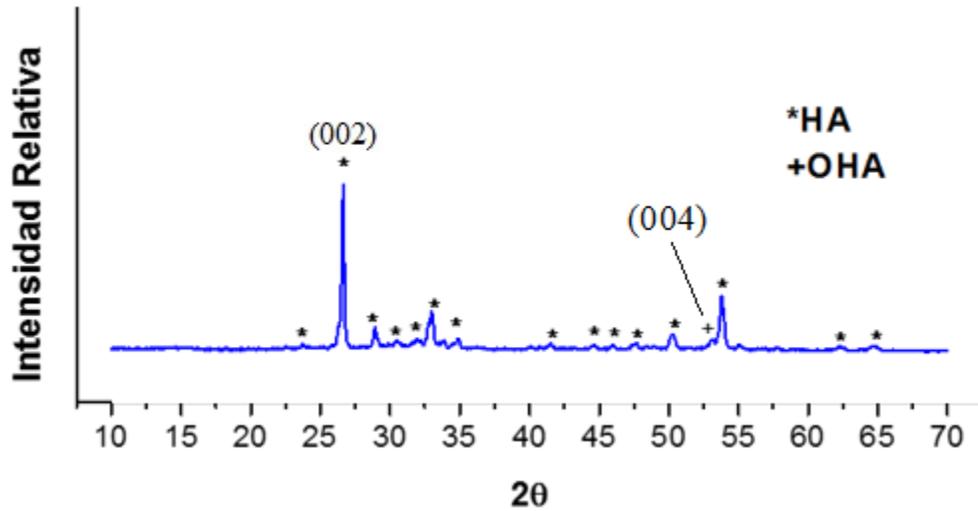
La Figura 5 muestra la estructura de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica por llama oxiacetilénica. Todos los recubrimientos desarrollados presentaron morfología similar, debido a que fueron elaborados en las mismas condiciones. La Figura 5a muestra la morfología superficial del recubrimiento, en donde se observa apilamiento de partículas en forma de splats producto de la fusión. Se muestra también formación de grietas en toda el área proyectada, las cuales son inherentes a la técnica de proyección y se atribuyen a los gradientes de temperaturas a los que está sometida la partícula en su ciclo de deposición, es decir alta temperatura para fundir la partícula y enfriamiento rápido para deposición de la misma. Además el recubrimiento presenta partículas parcialmente fundidas. La Figura 5b) muestra la sección transversal del mismo recubrimiento, en donde se observa una estructura lamellar producto de la apilación de partículas que pasaron de tener una morfología esférica a plana por la velocidad conferida en su paso por la antorcha. Se identifican grietas en dirección transversal y perpendicular y también se observan dos colores en las diferentes lamellas. Las dos tonalidades presentadas ratifican la fusión incompleta de muchas de las partículas de hidroxiapatita proyectadas, lo que implica la posible formación de fases secundarias y amorfas en todo el volumen del recubrimiento.



**Figura 5.** Estructura de los recubrimientos a) Vista superficial b) Vista transversal.

#### 3.2.2 Fases cristalinas

La Figura 6 muestra el espectro de DRX del recubrimiento elaborado. Se observa un cambio en la intensidad de algunos de sus picos característicos con respecto a la hidroxiapatita inicial utilizada. El pico principal ubicado cerca del ángulo  $26,5^\circ$  correspondiente a la dirección (002) aumenta su intensidad con respecto al pico cercano al ángulo  $31,78^\circ$  característico de la orientación (211) y el cual es el principal pico de la materia prima. La característica atenuada del pico principal de la hidroxiapatita es debido al cambio de orientación de cristalización que las partículas adquieren al ser sometidas a procesos de fusión-enfriamiento a velocidades demasiado altas [11]. Hay presencia de una fase secundaria de menor cristalinidad llamada Oxyapatita (OHA), la cual es de fácil disolución en presencia de fluidos fisiológicos y aparece en el momento justo que la partícula de hidroxiapatita tiene contacto con oxígeno a altas temperaturas. La fase muestra un pico de baja intensidad en un ángulo cercano a  $54^\circ$  cercano a un pico principal de la hidroxiapatita [16].

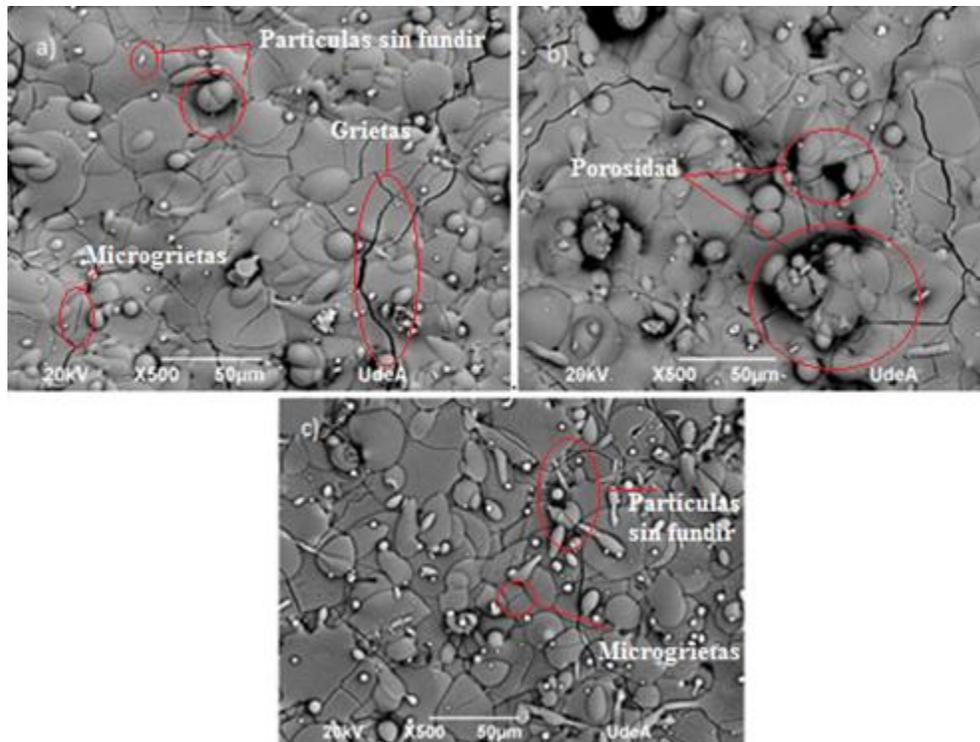


**Figura 6.** Espectro de difracción de rayos X de recubrimientos obtenidos, HA: Hidroxiapatita; OHA: Oxyapatita.

### 3.3 Resultados y análisis de tratamientos térmicos realizados a recubrimientos de hidroxiapatita

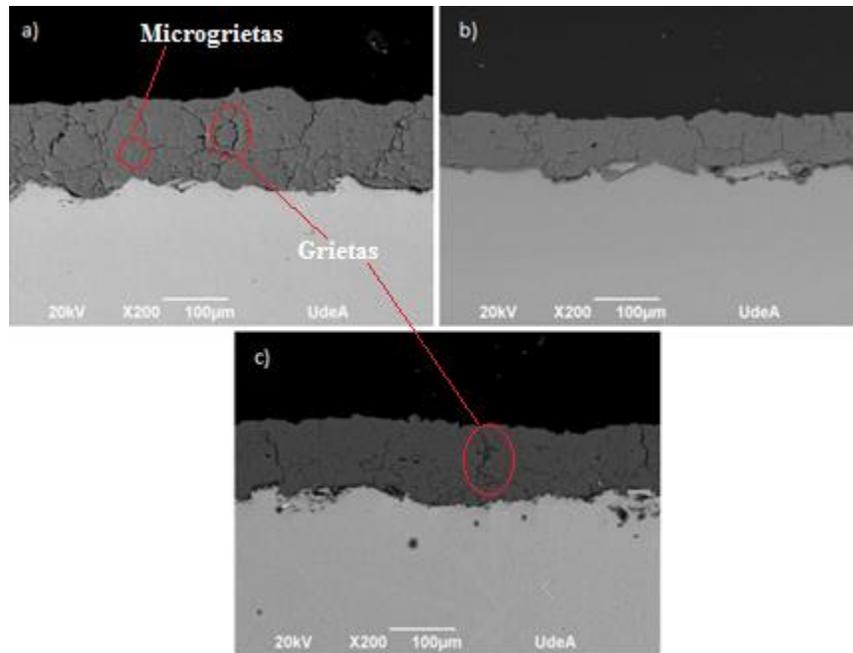
#### 3.3.1 Estructura

La morfología superficial de los recubrimientos tratados térmicamente en atmósfera de aire se observa en la Figura 7. En general, para los recubrimientos HA1-600, HA1-800 y HA3-800 se identificó una morfología heterogénea, con presencia de partículas parcialmente fundidas y la presencia de grietas es marcada en los tres recubrimientos, siendo más agresiva y de mayor longitud en el recubrimiento HA3-800, pero no se observan en todo el recubrimiento, y menos notable en el recubrimiento HA1-600. El recubrimiento mostrado en la Figura 7a muestra pequeñas grietas que se propagan en todo el área y que se conectan con grietas de longitud superior. Hay una mayor rugosidad ( $R_a = 7,24 \pm 1,2$ ) en la superficie del recubrimiento HA3-800 así como la presencia de poros; la formación de las grietas en mayor proporción es debida a la temperatura de tratamiento a las que se someten dichos recubrimientos así como la diferencia de dilatación térmica de los materiales sustrato-recubrimiento, provocando la presencia de esfuerzos térmicos residuales, en donde la energía almacenada en dicho proceso intenta salir espontáneamente produciendo las diferentes grietas [11].

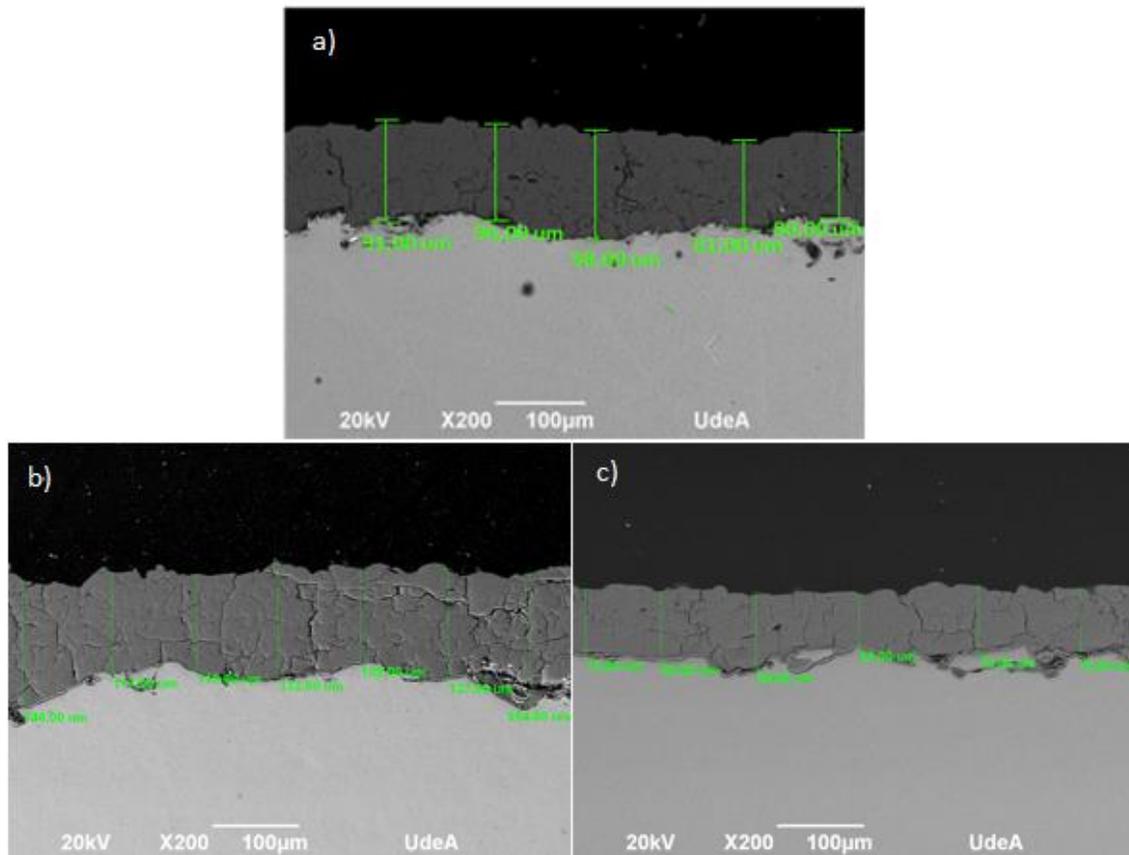


**Figura 7.** Vista superior de recubrimientos tratados térmicamente en atmósfera de aire a) HA1-800 b) HA3-800 c) HA1-600.

La Figura 8 muestra la sección transversal analizada para los recubrimientos tratados en atmósfera de aire. Se observa como la estructura lamellar deja de resaltarse para todos los recubrimientos, lo que en primera instancia aumentaría la cristalinidad de todos y la posible eliminación de fases secundarias como la oxyapatita, ya que dichas fases aparecen en la interfaz entre lamellas. La formación de grietas se confirma con el análisis de estas imágenes y se evidencia en la profundidad de las mismas. La presencia de grietas paralelas a la superficie del sustrato es mucho menor para el recubrimiento HA3-800 y a su vez mayor para el recubrimiento HA1-800. El recubrimiento HA1-600 presenta pocas grietas perpendiculares, pero de gran profundidad casi hasta la superficie del sustrato. La Figura 9 muestra los espesores medidos mediante microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos tratados térmicamente. Se observa que el espesor menor lo tuvo el recubrimiento HA3-800 ( $77,67 \pm 2,3$ ), el cual se encuentra en el rango determinado por la norma ISO-13779-2 [15] (50 a 150  $\mu\text{m}$ ). El espesor presentado por el recubrimiento permite su uso como implante, ya que cumple con los demás requisitos que establece la norma.



**Figura 8.** Sección transversal recubrimientos tratados en atmósfera de aire a) HA1-800 b) HA3-800 c) HA1-600.



**Figura 9.** Espesores de recubrimientos tratados en atmósfera de aire a) HA1-600, b) HA1-800 y c) HA3-800.

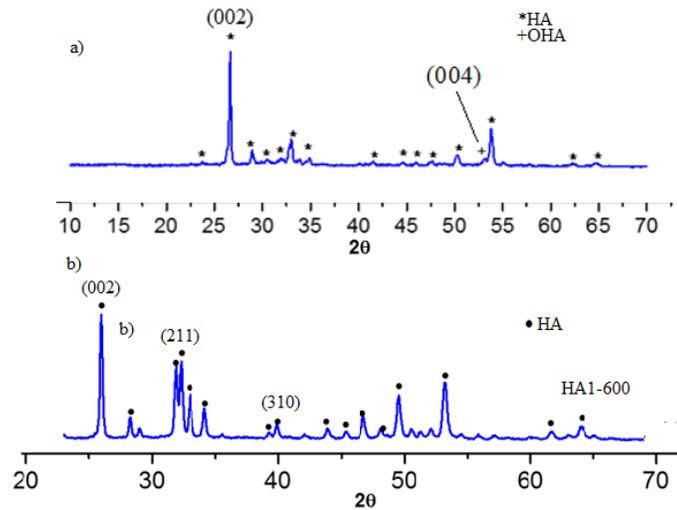
A partir del EDS realizado para cada recubrimiento se determinó la relación molar calcio/fósforo que cada uno de ellos presentaba. Esta relación es importante conocerla porque a partir de su cuantificación se garantiza que el recubrimiento tratado cumpla la norma y esté dentro del rango de relaciones establecido para uso como implante. Todas las relaciones halladas a los recubrimientos tratados en atmósfera de aire estuvieron dentro del rango permitido y son adecuados para ser utilizados como bioimplante. El porcentaje de Ca y P de cada uno de los recubrimientos y su respectiva relación Ca/P se muestra en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Relación molar Ca/P de recubrimientos tratados térmicamente.

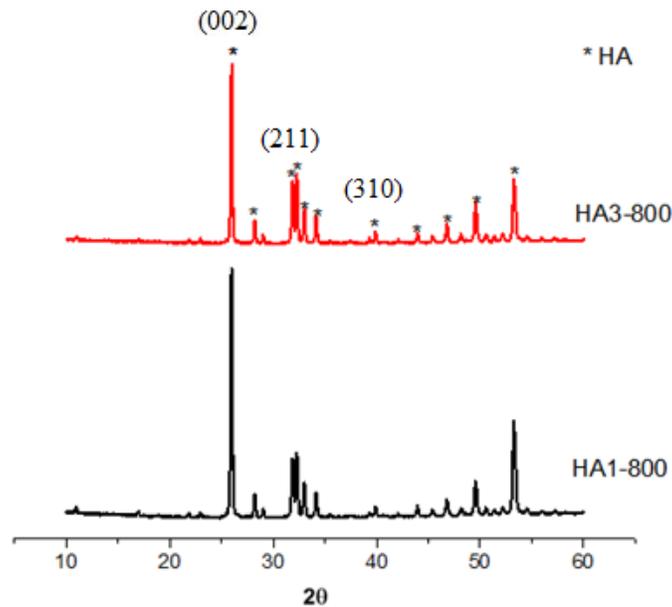
Tratamiento térmico	Moles por elemento		Relación molar Ca/P
	Ca	P	
<b>HA1-600</b>	0,98	0,56	1,75
<b>HA1-800</b>	0,64	0,37	1,73
<b>HA3-800</b>	0,83	0,49	1,69

### 3.3.2 Fases presentes

El análisis de fases de los recubrimientos tratados térmicamente en atmósfera de aire se presenta en las Figuras 10 y 11. En estas figuras se hace una comparación del cambio que obtuvieron cada uno de los recubrimientos sometidos a las temperaturas de tratamiento. Se hizo una comparación de los espectros con el espectro generado por el recubrimiento sin tratamiento y se evidenciaron algunos cambios. El recubrimiento sin tratar térmicamente mostrado en la Figura 10a presentó un cambio en la orientación cristalina, seguido de una transformación hacia una fase secundaria (Oxiapatita) la cual tiene orientación en el plano (004) cercano a un pico principal de la hidroxiapatita presentado en un ángulo cercano a los  $55^\circ$ , mientras ninguno de los recubrimientos tratados térmicamente presentó el pico doble y de baja intensidad en un ángulo cercano a  $55^\circ$  y perteneciente a la Oxiapatita. Una vez realizado los tratamientos dicho pico desapareció por completo. Hubo cambios en la esbeltez e intensidad de los picos principales de la hidroxiapatita de todo los recubrimientos tratados; en primera instancia en los espectros de difracción de rayos X de los recubrimientos tratados térmicamente se disminuye la relación de intensidades entre el pico de la orientación (002) cercano a un ángulo  $2\Theta$  de  $26^\circ$  y el pico principal cerca de  $31,78^\circ$  correspondiente a la orientación (211), de tal forma que este pico aumenta su intensidad considerablemente respecto al recubrimiento inicial el cual no tuvo ningún tratamiento térmico. El fenómeno por el cual se genera esta desaparición de fase oxiapatita es porque la deshidroxilación producida por el recubrimiento a ambientes relativamente húmedos, es decir, a temperatura ambiente desaparece al momento de volver a someter el recubrimiento a ciertas temperaturas, incluso cuando se aísla totalmente aplicando un efecto de vacío y dicho pico desaparece por completo [16].



**Figura 10.** DRX recubrimiento a) Sin tratar térmicamente b) HA1-600 (HA: hidroxiapatita; OHA: oxiapatita).



**Figura 11.** DRX recubrimientos HA1-800 y HA3-800.

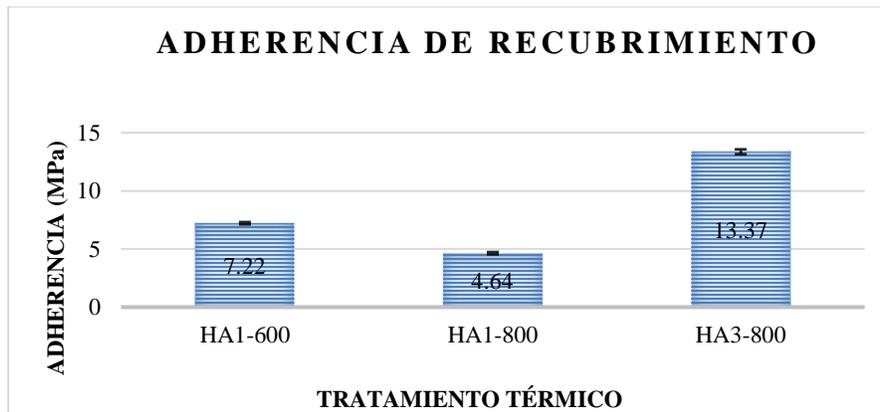
La Tabla 6 muestra de forma general las propiedades encontradas en los recubrimientos tratados en atmósfera de aire. Esta muestra también las desviaciones que hay asociadas a cada una de las medidas obtenidas. Se observa de forma clara que el recubrimiento que presentó mejores propiedades fue el HA3-800 arrojando resultados de adherencia muy buenos, los resultados están apoyados en las medidas de dureza del recubrimiento, rugosidad del sustrato y espesor del recubrimiento.

**Tabla 6.** Propiedades encontradas en los recubrimientos tratados térmicamente.

Tratamiento térmico	Dureza Vickers (Hv)		Rugosidad sustrato (Ra)	Espesor (µm)	Adherencia (MPa)
	Sustrato (carga: 500 g)	Recubrimiento (carga: 50 g)			
<b>HA1-600</b>	298,10 ± 7,61	402,11 ± 20,1	10,30 ± 0,3	89,20 ± 7,2	7,22 ± 0,1
<b>HA1-800</b>	299,20 ± 4,54	411,50 ± 43,78	10,26 ± 0,7	127,85 ± 8,1	4,64 ± 0,1
<b>HA3-800</b>	290,20 ± 7,79	416,63 ± 33,45	10,95 ± 0,15	77,67 ± 2,3	13,37 ± 0,21

### 3.3.3 Adherencia

Los resultados obtenidos para las medidas de adherencia se muestran en la Figura 12. Estos muestran que el recubrimiento tratado térmicamente que obtuvo mayor valor en adherencia fue el HA3-800 con medida  $13,37 \pm 0,21$  MPa, y el recubrimiento con menor valor fue HA1-800 ( $4,64 \pm 0,1$ ). Los valores de adherencia obtenidos son un reflejo de la microestructura presentada por cada recubrimiento y se deben al efecto generado por el correspondiente tratamiento térmico. Tratamientos con mayor número de grietas fallarán de forma cohesiva disminuyendo en gran medida su adherencia, así mismo los recubrimientos con microestructura homogénea y porcentaje de grietas mínimos garantizan un fallo cuando se sometan a tracción unidireccional de manera adhesiva. De esta forma el problema de adherencia entre sustrato-recubrimiento queda limitado a la forma como se genere el mejor anclaje mecánico entre las dos partes como los son sustrato metálico y recubrimiento cerámico. Los tratamientos térmicos ayudaron a disminuir en su totalidad la cantidad de esfuerzos residuales internos y mejorar microestructura de estos mismos. De igual manera el tratamiento térmico mejora la unión cohesiva en la estructura interna del recubrimiento, es decir, mejora la adhesión interna entre partículas de hidroxiapatita en todo el recubrimiento [11].



**Figura 12.** Adherencia de recubrimientos tratados térmicamente.

### 3.3.4 Microdureza

Las microdurezas obtenidas, con un rango medio de 400 HV aproximadamente para los tres tratamientos (Figura 13), estuvieron por encima del rango que se tiene de dureza para recubrimientos de hidroxiapatita (300 y 400 HV) [6]. Debido a que los espacios entre lamelas desaparecen, los recubrimientos oponen resistencia a ser indentados.

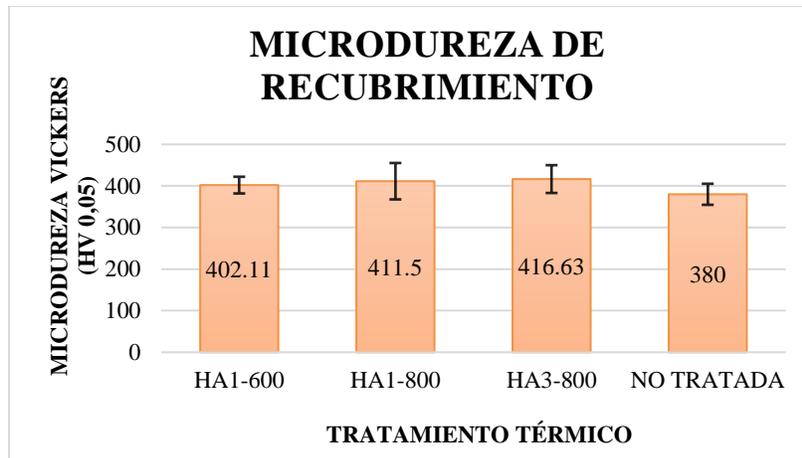
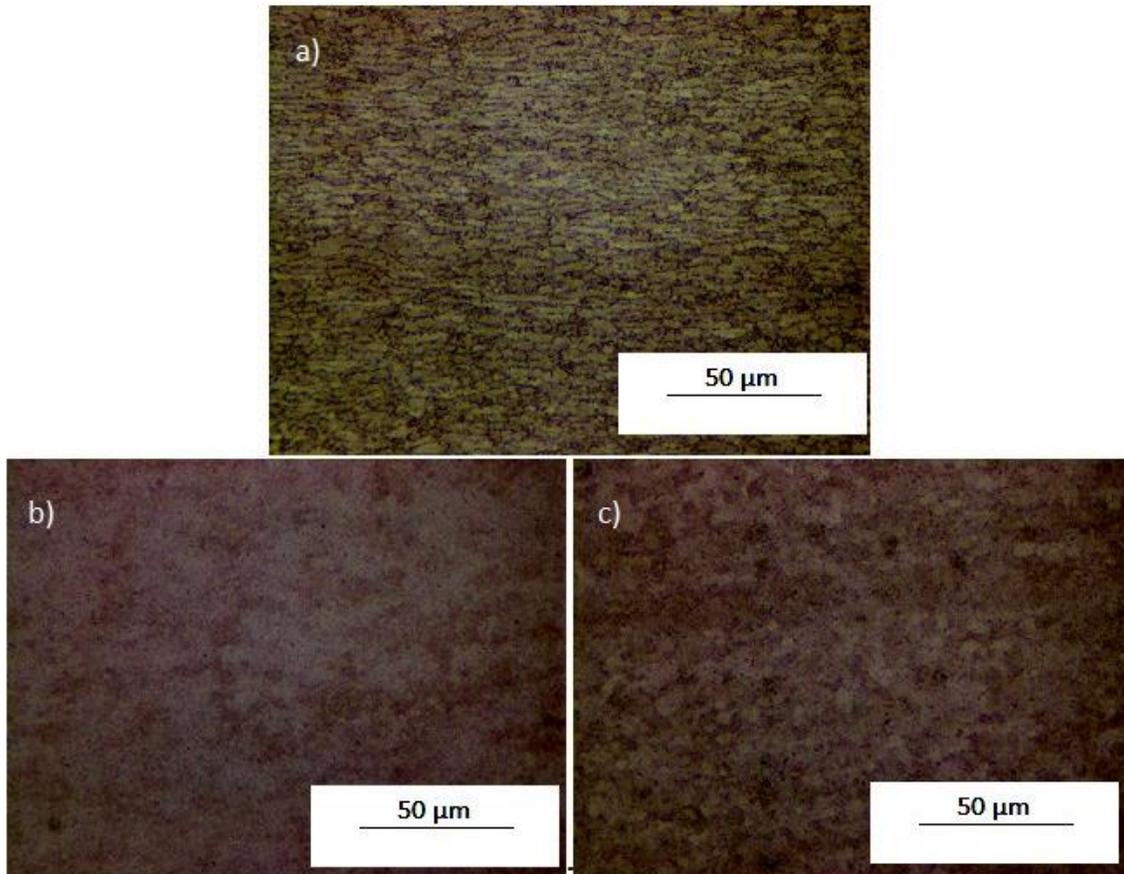


Figura 13. Microdureza de recubrimientos tratados térmicamente.

### 3.4 Resultado de evaluación del sustrato de Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V tratado térmicamente

#### 3.4.1 Microscopía óptica

El estudio microscópico para cada uno de los sustratos tratados térmicamente mostró una estructura similar a la estructura del sustrato de partida. Todos los sustratos presentaron una estructura bifásica en donde se evidenció la fase alfa ( $\alpha$ ) y la fase dispersa oscura beta ( $\beta$ ). Hubo un aumento del tamaño de grano de la aleación, afectando en gran medida a las aleaciones tratadas en atmósfera de aire a 800°C. En todos los sustratos se muestra la forma como la fase alfa tiene un crecimiento considerable en su tamaño de grano basados en las distintas micrografías obtenidas, lo que provoca en cierta instancia una disminución leve de sus propiedades mecánicas. En teoría, este tipo de aleación no sufre ningún cambio microestructural a las temperaturas y tiempos tratados. Sin embargo el tiempo de tratamiento produjo un incremento del tamaño de grano (fase alfa) con respecto a la aleación inicial mostrado anteriormente, lo que se traduce en la difusión de elementos de las fases beta hacia la fase alfa debilitando en primera instancia la microdureza de esta aleación [17]. Los cambios de fases para esta aleación se evidencian por encima de los 870°C, por lo cual se puede asegurar que no hubo ningún tipo de cambio de fase en la aleación tratada térmicamente. Los sustratos de los recubrimientos HA1-800 y HA3-800 fueron los recubrimientos que más se vieron afectados por dicha temperatura, sin embargo, lo que se evidencia en las Figuras 14b y 14c es un crecimiento mucho mayor del tamaño de grano, es decir, de la fase alfa.



**Figura 14.** Micrografías de sustratos metálicos tratados térmicamente a) HA1-600 b) HA1-800 c) HA3-800.

### 3.4.2 Microdureza

Según los resultados obtenidos, la variación de dureza de todos los sustratos no fue muy notable. La dureza registrada estuvo en un valor aproximado de 300 HV para este tipo de aleaciones. Se concluye que hubo disminución de la dureza de los sustratos al ser tratados térmicamente. Esta aparente disminución es debida al crecimiento de la fase alfa en todos los sustratos. La variable que sin duda tiene más impacto en la disminución de esta propiedad es el tiempo, sin embargo, la gráfica mostrada en la Figura 14 arroja detalles de cómo fue el comportamiento de dureza para cada uno de los sustratos. Se muestra que el recubrimiento que obtuvo mayor dureza ( $299,2 \pm 4,54$  HV) fue el tratado durante 1 hora a  $800^{\circ}\text{C}$  y el de menos dureza ( $290,20 \pm 7,79$  HV) fue el tratado a  $800^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas. Se destaca que todas las desviaciones estándar de las durezas medidas hacen que la dureza del sustrato esté dentro del rango de dureza en el que se encuentra el sustrato inicial sin tratamiento térmico, el cual está entre 300-400 HV.

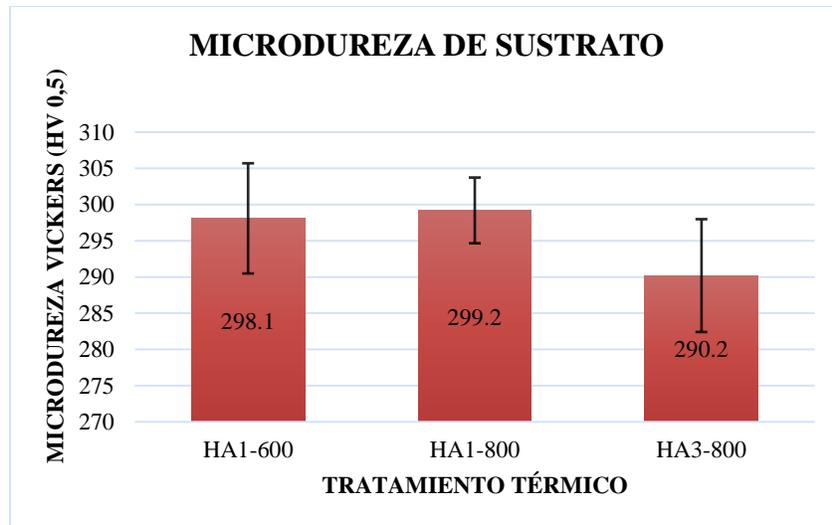
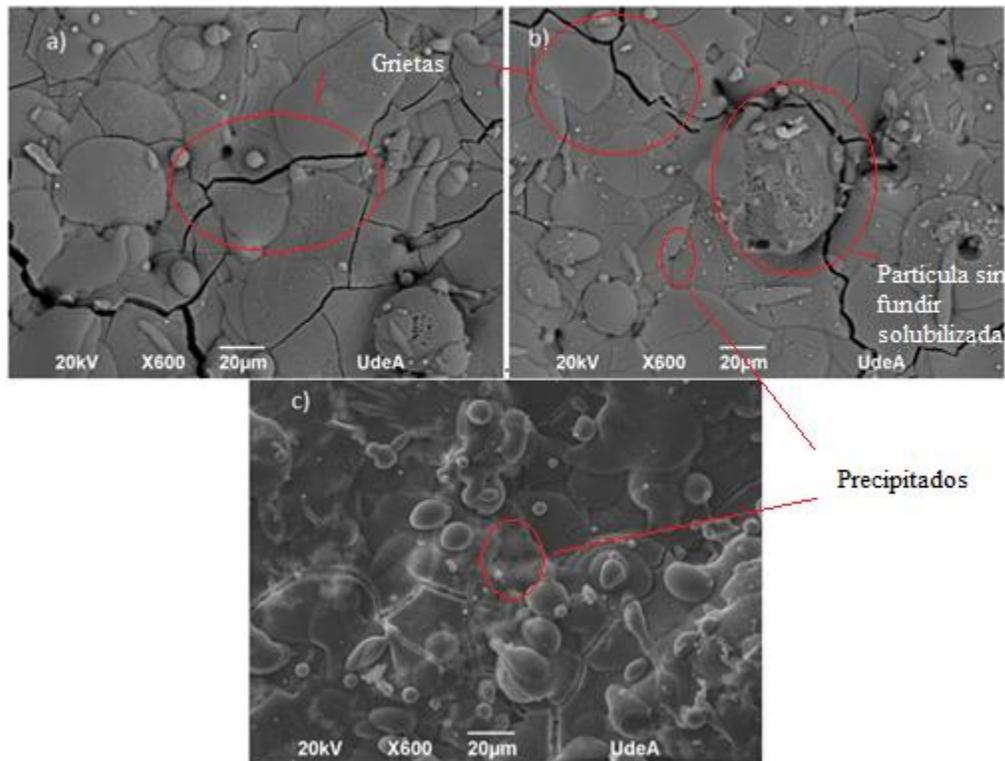


Figura 14. Microdureza de sustratos sometidos a tratamientos térmicos.

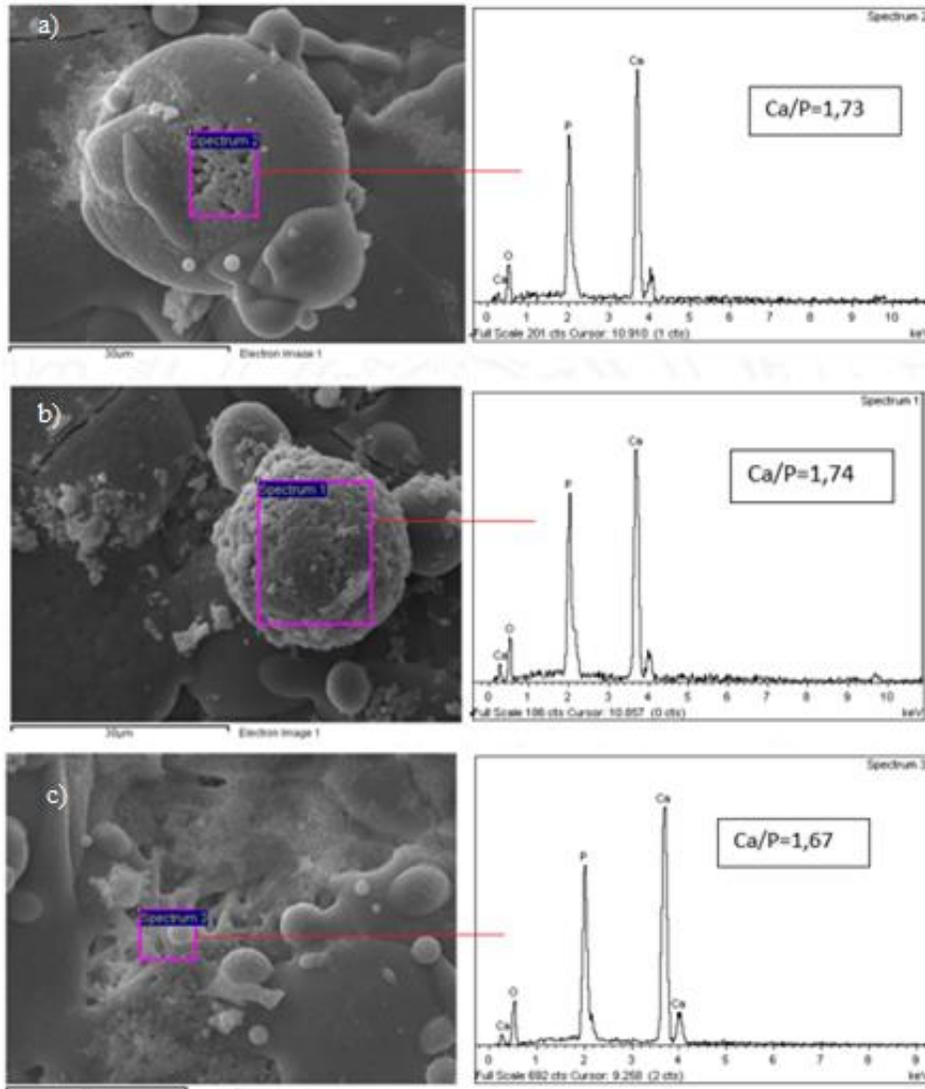
### 3.5 Ensayos *in vitro*

El análisis *in vitro* se le realizó al recubrimiento HA3-800, ya que fue el que obtuvo la mejor medida de adherencia, por lo que su rendimiento mecánico al ser implantado tendría un desempeño mejor que los recubrimientos tratados a otras temperaturas. La Figura 15 muestra el comportamiento del recubrimiento HA3-800 sometido al fluido fisiológico a 1, 3 y 9 días de inmersión. La Figura 15a muestra el cambio superficial del recubrimiento con respecto al recubrimiento inicial HA3-800 sin exposición, atribuido a una leve disolución posiblemente de fases secundarias residuales presentes en algunas partículas semifundidas [9]. Este cambio es debido al inicio de la reacción entre el recubrimiento y el fluido fisiológico simulado. La rugosidad del recubrimiento juega un papel importante en la precipitación de iones en la superficie del recubrimiento, ya que al tener una mayor área superficial se aumentan los sitios de nucleación en los cuales aparece apatita de composición similar a la del hueso. El fluido comienza hacer un efecto de disolución graduada en toda la superficie, no es muy severa la disolución, pero se evidencia el cambio de forma en algunas partes del recubrimiento. La Figura 15b muestra el recubrimiento después de estar 3 días expuesto en el fluido, el cambio generado por el tiempo de exposición es evidente, se observa disolución superficial mayor en algunas zonas e inicia la precipitación de algunas partículas de color blanco en tamaños relativamente pequeños, la existencia de dichos precipitados son generados a partir de los iones de calcio presentes en el fluido fisiológico [2,18]. Después de 9 días de exposición, como lo muestra la Figura 15c, el recubrimiento presenta una formación mayor de precipitados, hay precipitados pertenecientes a cristales de calcio con tamaño de partícula aún mayor. Se esperaría una mayor disolución, pero los tratamientos térmicos ayudaron en gran medida a la cristalización de la hidroxiapatita, sin embargo, por la formación de dichos cristales hubo también disolución en menor grado del recubrimiento de hidroxiapatita, así como de la desaparición de gran parte de fases secundarias, es decir poca disolución de estas fases, debido a que los recubrimientos tratados térmicamente mostraron mejor esbeltez en los picos de difracción de rayos X, concediendo así mayor cristalinidad a la hidroxiapatita y a su vez menores velocidades de disolución, y por ende buena estabilidad de la hidroxiapatita recubierta y tratada térmicamente [3].

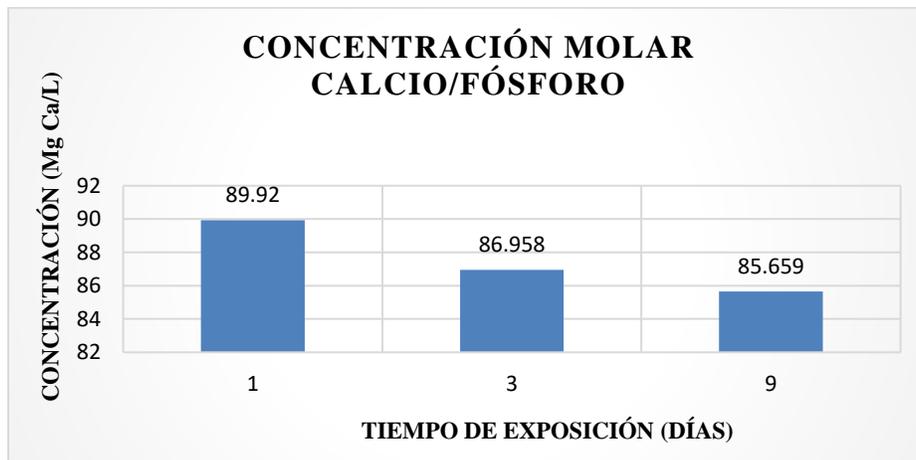


**Figura 15.** Recubrimiento HA3-800 sometido a) 1 día b) 3 días y c) 9 días de exposición en fluido fisiológico simulado.

La Figura 16 muestra el avance del proceso de disolución de algunas partículas que no fueron fundidas en su totalidad. Se identifica claramente el porcentaje de disolución que hay entre 1, 3 y 9 días de exposición. Se observa como la partícula de hidroxiapatita porosa comienza su disolución y al pasar los días aumenta el contenido de precipitados en la superficie adyacente. Los resultados del análisis químico elemental realizado mediante barrido de energía dispersiva confirma la presencia de precipitados producidos sobre la superficie; las relaciones de Ca/P son muy similares entre sí y se muestran en cada una de las imágenes. La concentración de los iones calcio presentes en el fluido fisiológico simulado después de sumergir el recubrimiento HA3-800 a diferentes días se muestra en la Figura 17, donde se observa una disminución de la concentración de iones calcio en el fluido debido a la precipitación de apatita en la superficie del recubrimiento [19]. La concentración de calcio en el fluido disminuye desde 89,920 mg Ca/L en primer día hasta 85659 mg Ca/L en 9 días de inmersión.



**Figura 16.** Disolución de partícula semi-fundida de recubrimiento HA3-800 a) 1 b) 3 y c) días de exposición en fluido fisiológico simulado.



**Figura 17.** Concentración de iones calcio en fluido fisiológico simulado.

#### 4. CONCLUSIONES

Los recubrimientos de hidroxiapatita obtenidos son típicos de la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica, presentando una estructura heterogénea en toda el área superficial, La presencia de poros, grietas y una gran cantidad de partículas semifundidas fueron constantes en todos los recubrimientos trabajados.

El recubrimiento que presentó el mejor balance de propiedades fue el HA3-800. Dicho recubrimiento mostró resultados de adherencia aceptables ( $13,37 \pm 0,21$  MPa), los cuales están muy cercanos al descrito en la norma ISO 13779-2 en donde el valor mínimo permitido es 15 MPa [15]. Estos resultados están apoyados en las medidas de dureza del recubrimiento, rugosidad del sustrato y espesor del recubrimiento. Por ello se establece este recubrimiento como el mejor tratado térmicamente para promover buena adherencia y buena estabilidad fisiológica.

El recubrimiento de hidroxiapatita HA3-800, expuesto al fluido fisiológico simulado durante 1, 3 y 9 días, mostró poca disolubilidad de la capa de recubrimiento, con posterior precipitación de cristales ricos en calcio, esto fue corroborado por la disminución de la concentración de iones calcio presentes en el fluido a medida que aumentó el tiempo de inmersión. Los sustratos metálicos recubiertos, cuando se les hace el tratamiento térmico, sufren cambio microestructural en cuanto a su tamaño de grano, generando tamaños de grano mayores a los que tiene la aleación de Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V inicial. Su dureza no cambia significativamente y están dentro del rango de dureza permitido, el cual está reportado entre 300 y 400 HV. Con los tratamientos térmicos realizados en esta investigación, el material de Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V no pierde sus propiedades de dureza, estando en un valor aproximado a los 300 HV, por lo que son apropiados para utilizar como sustratos de recubrimientos de hidroxiapatita en tratamientos térmicos posteriores.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a la Universidad de Antioquia por los recursos suministrados para la investigación. Al CODI por el apoyo económico brindado mediante el proyecto PR16-1-02. Finalmente agradecimientos a los grupos de investigación GIMACYR y GIPIMME por apoyar en su totalidad la investigación.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] Fernández, J., Gilemany, J. M., Gaona, M., “La proyección térmica en la obtención de recubrimientos biocompatibles : ventajas de la proyección térmica por alta velocidad ( hvof ) sobre la proyección térmica por plasma atmosférico ( aps )”, *Biomecánica*, vol. 13, no. 1, pp. 16–39, 2005.
- [2] Copete, H., Vargas, F., Echavarría, A., “Evaluación del comportamiento in vitro de recubrimientos de ha depositados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica sobre un sustrato de Ti6Al4V”, *Dyna*, vol. 10, no. 472, pp. 101–107, 2012.
- [3] Zhou, X., Guduru, R. K., “Hap-metal based biocomposite coatings and characteristics of plasma-deposited hap-Ti/Ti6Al4V coatings,” 2014.
- [4] ASM International Handbook Committee, “Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials” vol. 2, pp. 1770–1782, 1990.
- [5] Copete, H., *Implementación de un Procedimiento In-vitro con Fluido Fisiológico para Evaluar el Comportamiento Recubrimientos de Hidroxiapatita Depositada mediante Proyección Térmica sobre un SustratoTi-6Al-4V*, Universidad de Antioquia, 2011.

- [6] Gadow, R., Killinger, A., Stiegler, N., “Hydroxyapatite coatings for biomedical applications deposited by different thermal spray techniques”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, no. 4, pp. 1157–1164, 2010.
- [7] Bernal, S., *Estudio de la Calidad de Recubrimientos de Hidroxiapatita sobre Acero Inoxidable Implantable Aplicados mediante Proyección Térmica con Plasma*, Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Bogotá, Colombia, 2013.
- [8] Yang, C., Lui, T., “Effect of crystallization on the bonding strength and failures of plasma-sprayed hydroxyapatite”, *Mater. Trans.*, vol. 48, no. 2, pp. 211–218, 2007.
- [9] Chen, J., Wolke, J. G. C., De Groot, K., “Microstructure and crystallinity in hydroxyapatite coatings”, *Biomaterials*, vol. 15, no. 5, pp. 396–399, Apr. 1994.
- [10] Mellali, M., Grimaud, A., Leger, A. C., et al., “Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation”, *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 6, no. 2, pp. 217–227, 1997.
- [11] COPETE, H., *Obtención de Recubrimientos de Hidroxiapatita Comercial con Propiedades Mecánicas y Bioactivas Aptas para su Uso en Implantes Biomédicos*, Universidad de Antioquia. Facultad de ingeniería. Departamento de Ingeniería de Materiales., Medellín, 2016.
- [12] Conshohocken, W., “Standard guide for metallographic preparation of thermal sprayed coatings 1,” vol. 3, no. Reapproved 2014, pp. 1–5, 2015.
- [13] ASTM, I., “Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics 1,” In: ASTM STANDARDS, 2015.
- [14] F1147, A., “Standard test method for tension testing of calcium phosphate and metallic coatings,” vol. 5, no. Reapproved 2011, pp. 1–8, 2013.
- [15] STANDARD, I., “Implants for surgery- hydroxyapatite,” vol. 2008, 2009.
- [16] Gross, K., Berndt, C. C., “Oxyapatite in hydroxyapatite coatings oxyapatite in hydroxyapatite coatings”, *J. Mater. Sci.*, 1998.
- [17] Venkatesh, B. D., Chen, D. L., Bhole, S. D., “Effect of heat treatment on mechanical properties of Ti–6Al–4V eli alloy”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 506, no. 1–2, pp. 117–124, Apr. 2009.
- [18] Kweh, S. W. K., Khor, K. A., Cheang, P., “An in vitro investigation of plasma sprayed hydroxyapatite ( ha ) coatings produced with flame-spheroidized feedstock”, *Biomaterials*, vol. 23, pp. 775–785, 2002.
- [19] Fernández, J., Gaona, M., Guilemany, J. M., “Effect of heat treatments on hvof hydroxyapatite coatings”, *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 220–228, May. 2007.