

RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA (HA) SOBRE Ti-6Al-4V POR PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN

G.A. Muñoz ⁽¹⁾, S.M. Álvarez ⁽¹⁾, L.E. Correa ⁽¹⁾, M.E. López ⁽¹⁾, A. Echavarría ⁽³⁾,
T. Ríos ⁽²⁾

- (1) Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Grupo GIPIMME, Universidad de Antioquia, COLOMBIA
- (2) Representante de Investigación y Desarrollo Industrias Médicas Sampedro, Medellín, COLOMBIA.
- (3) Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Universidad de Antioquia, COLOMBIA

E-mail: guillermo1981462@gmail.com

RESUMEN

Los recubrimientos de Hidroxiapatita sintética (HA) han sido utilizados en las últimas décadas en implantes ortopédicos u odontológicos alrededor del mundo, esto debido a que dicho recubrimiento sirve como interfaz entre el cuerpo humano y la prótesis. En este trabajo se obtuvieron recubrimientos de HA con espesores entre los 80 y 120 micrones los cuales son los espesores recomendados para este tipo de películas. Los polvos utilizados fueron sintetizados por el método de precipitación desarrollado por investigadores de la Universidad de Antioquia (procedimiento en proceso de patente), se caracterizaron por difracción de Rayos X (DRX) obteniéndose una sola fase de HA, al ser caracterizados por Fluorescencia de Rayos X (WFRX) se obtuvo una relación Ca/P de 1.715 la cual se encuentra en el rango de uso para este tipo de polvos, además, se hizo análisis granulométrico y Microscopía electrónica de Barrido (SEM) para determinar el tamaño de partícula y morfología respectivamente. Los recubrimientos fueron depositados por Proyección térmica por Combustión la cual es una técnica no explorada hasta el momento para estas aplicaciones. Estos fueron caracterizados por DRX y WFRX para determinar la variación en las propiedades químicas y presencia de fases entre los polvos de HA iniciales y la HA depositada. Por último se hizo un Análisis por SEM para observar y determinar la porosidad de los recubrimientos, las muestras fueron analizadas utilizando el software NISELEMENTES (NIKON) por medio de las micrografías SEM de la sección transversal de cada uno de los recubrimientos obteniéndose una porosidad de 16.46% la cual se encuentra en el rango para la técnica de depósito utilizada.

Tópico 4: Materiales Cerámicos

Palabras clave: Hidroxiapatita, Proyección Térmica por Combustión, Precipitación, Recubrimiento.

1. INTRODUCCIÓN

La modificación de superficies mediante la generación de capas ha sido un mecanismo muy utilizado en las distintas industrias a nivel mundial. Entre las múltiples técnicas de depósito de recubrimientos destaca la Proyección Térmica, la cual fue desarrollada a principios del siglo XX

por Schoop y Guenther con el fin de obtener recubrimientos de Zinc. En los últimos tiempos se ha presentado un aumento significativo en la aplicación de recubrimientos en industrias tan variadas como la aeroespacial, generación de energía y la medicina, esta última, en ortopedia y odontología principalmente. Tan solo en los Estados Unidos el mercado de los recubrimientos cerámicos por Proyección Térmica en el año 2007 fue de 1.4 billones de Dólares, con una proyección a 2012 de 1.9 Billones [1]. Esta técnica de depósito es versátil, económica y de una relativa fácil aplicación. Estas características han sido explotadas en los últimos tiempos en la industria médica, siendo utilizada para depositar biomateriales y en especial Hidroxiapatita sintética en implantes ortopédicos.

La Hidroxiapatita sintética ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA) es un biomaterial que tiene una composición similar a la del hueso [2], su relación Ca/P ideal es de 1.67, sin embargo, se han utilizado en distintos estudios relaciones que varían entre 1.5 y 2 [3,8]. Al ser utilizada en recubrimientos de prótesis ortopédicas y debido a su similitud con su par natural, la película de HA promueve la formación de hueso alrededor del material implantado, lo que conlleva a una recuperación más rápida, además de disminuir el uso de antibióticos en los pacientes [3,4]. Esta juega un rol preponderante en las aplicaciones ortopédicas debido a sus propiedades osteoconductoras y bioactivas, ya que los recubrimientos obtenidos se fijan de una mejor manera al formarse un tejido circundante que presenta un enlazamiento fisicoquímico entre la prótesis y el hueso [3,4].

La Proyección Térmica por Combustión (PTC) es una técnica que no ha sido explorada hasta el momento para este tipo de aplicaciones, sin embargo, la Proyección a partir de Oxígeno Combustible de Alta Velocidad (HVOF) sí lo ha sido. Al ser técnicas que solo difieren en la velocidad a la cual las partículas son proyectadas sobre el sustrato y que manejan similares temperaturas de llama y gases de trabajo, se abre la puerta a que la PTC pueda ser utilizable para este tipo de recubrimientos. La alta porosidad (10-20% [5]) que se obtiene en las películas por PTC que pueden ser nocivos en otras aplicaciones como los recubrimientos duros, en esta es deseable debido a que facilita la fijación de los osteoblastos y la posterior vascularización del tejido naciente [3,4]. Con el paso del tiempo el recubrimiento es absorbido y reemplazado por tejido natural [6].

Los parámetros de depósito como la temperatura de la llama, la distancia y el flujo de gases pueden afectar las propiedades y características de los polvos utilizados, por esta razón se hace una caracterización de los polvos antes y después de ser proyectados.

El uso del Ti-6Al-4V como sustrato se debe a que es comúnmente utilizado en la industria médica para el tratamiento de lesiones óseas por sus propiedades físicas como son su dureza, densidad, resistencia al impacto y la fatiga, y principalmente por su no toxicidad al ser implantado en el cuerpo humano [7].

En el presente trabajo se reporta la obtención de películas de recubrimientos de HA sobre Ti-6Al-4V por PTC con espesores entre los 80-120 micrones a partir de polvos con una granulometría entre las 45-75 μ .

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los polvos de Hidroxiapatita fueron sintetizados en los laboratorios especializados de la Universidad de Antioquia por el método de precipitación (procedimiento en proceso de patente). Dicho método consiste en mezclar nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y fosfato de amonio ($\text{H}_2(\text{PO}_4)\text{NH}_4$) en un medio acuoso cada uno a un pH determinado. Después de ser diluidos individualmente, son mezclados y posteriormente agitados por 24 h obteniéndose una solución lechosa. Seguidamente se centrifuga dicha solución, proceso por el cual se obtiene un gel que es posteriormente calcinado a una temperatura de 850°C, obteniéndose finalmente HA (Ver figura 1).

La HA obtenida por síntesis artificial tiene la ventaja de ser muy pura y, además, durante el proceso de síntesis se pueden seleccionar la relación Ca/P, el tamaño de grano, la cristalinidad, entre otras características [9].

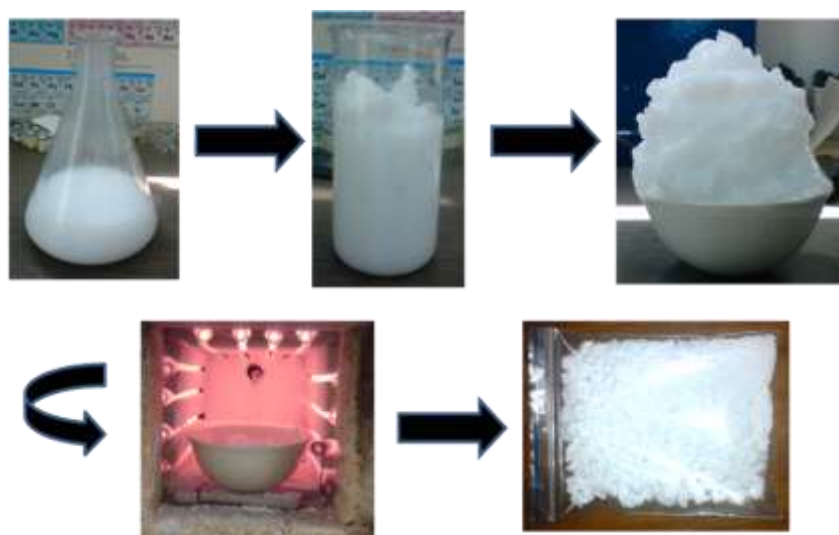


Figura. 1. Obtención de los polvos de HA.

Para alcanzar el tamaño adecuado de los polvos de HA, estos son molidos en un molino centrífugo de circonita y tamizados en el rango de 45-75 micras. Debido a la molienda y al tamizado por vía seca se obtienen geometrías irregulares como se ve en la figura 2.

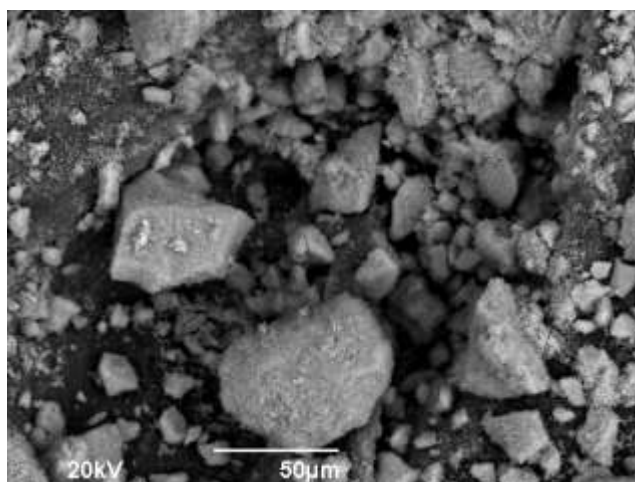


Figura. 2. Imagen SEM de los polvos de HA con granulometría entre 45-75 micras.

Antes de depositar los polvos de HA, se le hace un tratamiento superficial al sustrato de Ti-6Al-4V por medio de un chorro abrasivo de alúmina al sustrato de Ti-6Al-4V, obteniéndose una rugosidad entre 5-6 micras. Esta rugosidad es la recomendada para obtener el anclaje físico que se presenta entre un recubrimiento cerámico y un sustrato metálico [4].

Los recubrimientos se aplicaron con la antorcha Super Jet Eutalloy después de precalentar el sustrato a una temperatura de 237°C, para evitar choques térmicos con las partículas, a una distancia de 3 cm, con flujos acetileno (9 pies³/h) y oxígeno (37 pies³/h), con un nivel de flujómetro de 7.4 Oxígeno y 10.4 de Acetileno.

La caracterización de los recubrimientos finales se hizo por DRX, para analizar las posibles variaciones en la cristalinidad de la HA, y SEM para cuantificar la porosidad y espesor de los recubrimientos obtenidos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO

Se realizaron metalografías a diferentes aumentos, la muestra se atacó con solución Keller con el fin de observar la microestructura del material y confirmar los elementos de la aleación y sus características como lo es: el tamaño de grano, la frontera de grano, las fases o fase característica de la aleación. Las muestras fueron analizadas en un microscopio óptico de marca OLYMPUS BX41. A este tipo de aleación el proveedor le realiza un recocido para dar propiedades requeridas para su aplicación como implante biomédico, con este se logra la recrystalización, obteniéndose granos poligonales y equiaxiales. Esto se verificó al realizar la metalografía de la aleación observada en la figura 3.

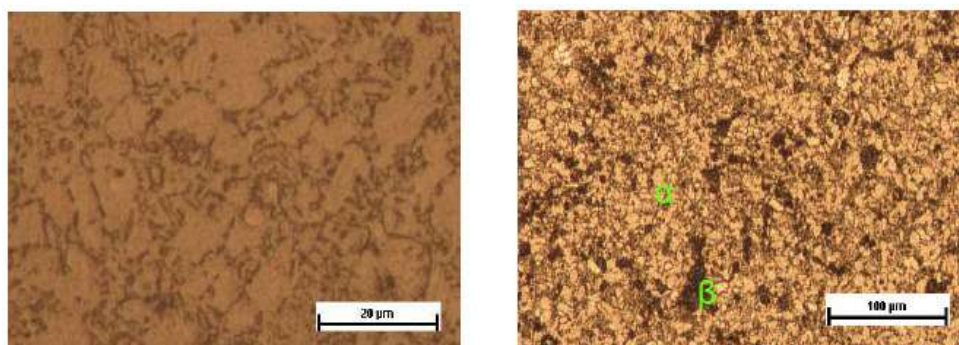


Figura. 3. Metalografía ti-6Al-4V.

En cada uno de los campos se observan las fases características de dicha aleación de acuerdo a su composición química y diagrama de fase tal como lo ilustra la figura 4. En estas microfotografías se diferencian zonas blancas que son la fase alfa en forma de placas y zonas oscuras o negras que son la fase beta en la zona intergranular [10].

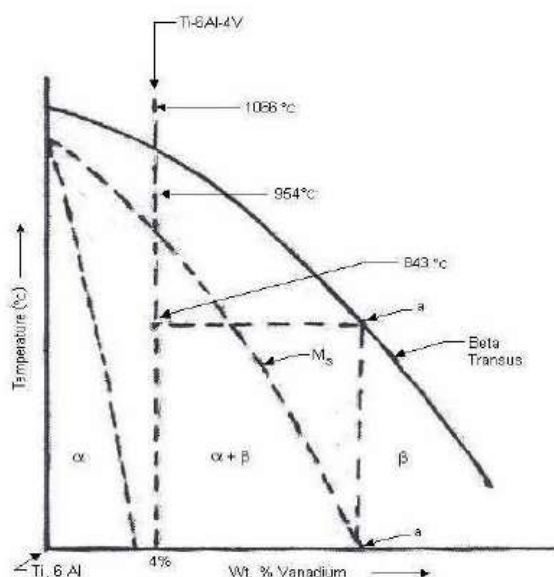


Figura. 4. Diagrama de fases Ti-6Al-4V. Tomado Ref. 11.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS

Los polvos fueron sintetizados por el método de precipitación desarrollado en los laboratorios especializados de la Universidad de Antioquia. En primera medida se hizo una caracterización química de los polvos mediante Fluorescencia de Rayos X por longitud de onda dispersa (XRF-WD), utilizando un espectrómetro marca Thermo, referencia Optimix RLX. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 1. Composición por elementos de la HA.

Elemento	Porcentaje en peso	Error	Número de moles
Ca	40.22	0.18	1.0035
P	18.1242	0.11	0.5851

Con los resultados obtenidos se obtuvo una relación molar de $Ca/P = 1.715$ la cual se encuentra en el rango aceptable para este tipo de biomateriales, el cual se encuentra entre 1.5 y 2, con una relación ideal de 1.67 [8].

El tamaño de partícula de este polvo fue determinado mediante difracción por láser, utilizando el equipo Master Sizer 2000, los resultados obtenidos permiten establecer que la distribución de tamaño de partícula se encuentra entre 0.1 – 100 micrones. Cabe resaltar que en el proceso de tamizado se buscaba un tamaño que oscilara entre 45-75 micrones, sin embargo, debido a que se trata de una molienda mecánica donde se pueden presentar geometrías de partícula alargadas las cuales se cuelan con las partículas que cumplen con el tamaño de la malla lo cual se ve reflejado en la figura 1, además, debido a la naturaleza hidróscopica de la HA las partículas de tamaños menores a 45 micras pueden aglomerarse, dicho comportamiento se ve reflejado en el lado izquierdo de la Fig. 5.

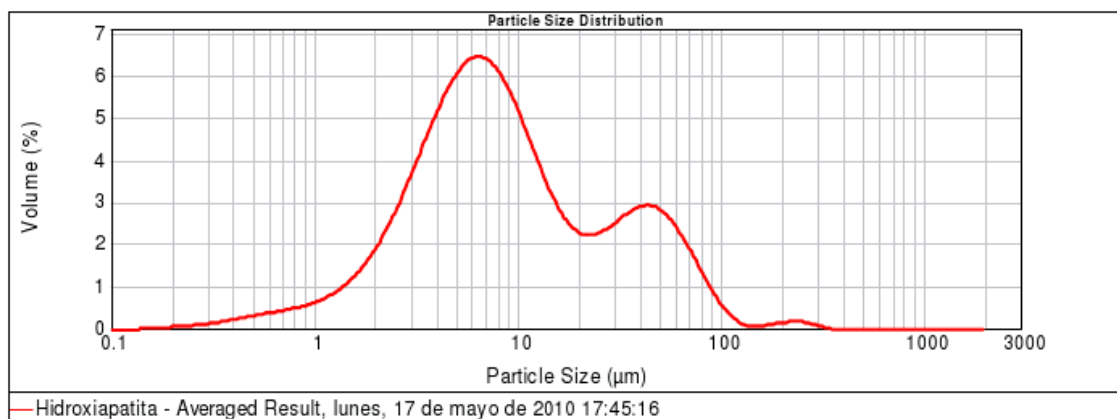


Figura. 5. Distribución de tamaño de partícula de los polvos de HA.

El análisis de las fases presentes en los polvos utilizados como materia prima para la elaboración de los recubrimientos se realizó mediante Difracción de Rayos X (DRX), en un difractómetro Rigaku, utilizando ánodo de cobre. En la Figura 2 se observan los picos representativos de la Hidroxiapatita, la cual es comparada con un patrón que se encuentra en la literatura, dicho patrón está localizado en la base de datos de la página MINCRYST, ficha CPDS 2086 [12].

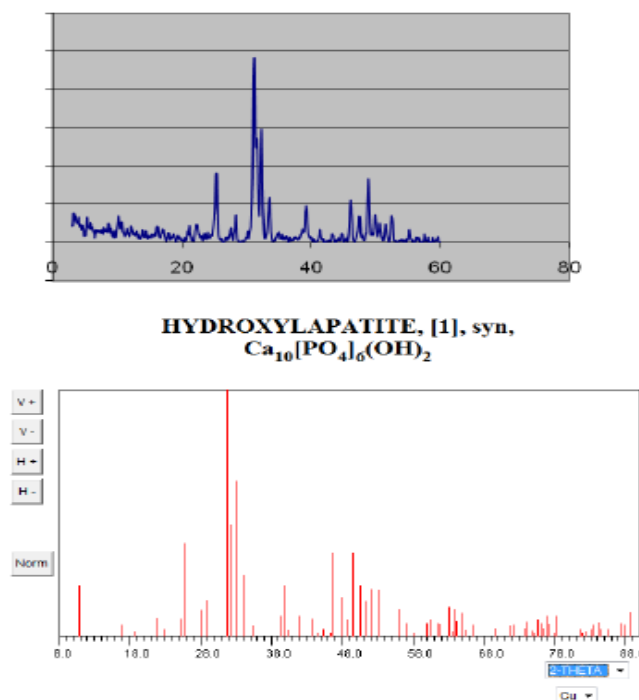


Figura 6. Patrón de HA (inferior). Difractograma polvos de HA utilizados (superior).

Al comparar los difractogramas se observa una correspondencia bastante alta, no se observan fases indeseables de fosfatos cálcicos.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

3.3.1 Caracterización por Difracción de Rayos X

La caracterización del recubrimiento se realizó en un difractómetro Rigaku, utilizando ánodo de cobre, figura 7. En él se nota una pequeña variación en el ancho del pico central, dicha variación se asocia a un cambio en la cristalinidad de los polvos [8], sin embargo, los picos característicos de la Hidroxiapatita siguen presentes. La aparición o no de picos relacionados con fosfatos cálcicos no se puede ser refutada debido a la resolución del equipo utilizado.

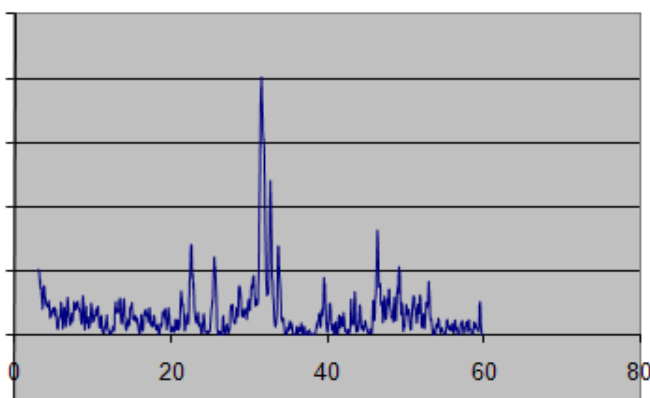


Figura 7. Difractograma del recubrimiento de HA.

3.3.2 Caracterización por SEM

La caracterización por SEM se hizo principalmente para hacer una medición del espesor del recubrimiento, ya que dicha característica debe estar según se recomienda en la bibliografía en el rango entre los 80 -120 micrones, espesores inferiores pueden ser reabsorbidos de manera rápida, y los superiores pueden presentar falla por agrietamiento [3, 4,6]. Los espesores obtenidos se muestran en la figura 8.

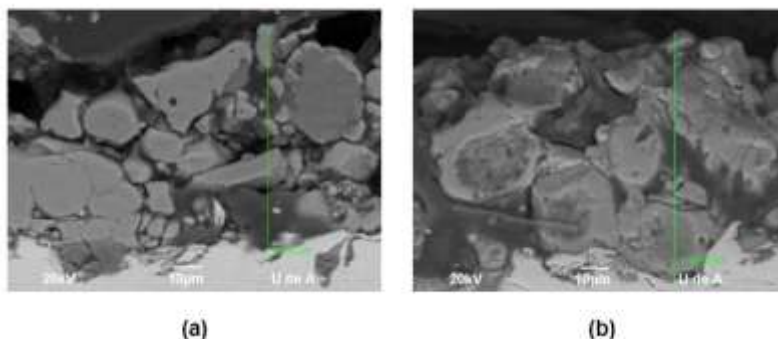


Figura 8. Imagen recubrimientos obtenidos. a) 80.44 micrones. b) 103.71 micrones.

Por otro lado las micrografías transversales se utilizaron para hacer una estimación de la porosidad del recubrimiento, dicho análisis se hizo mediante el software NISELEMENTES (NIKON) en micrografías SEM de la sección transversal de cada uno de los recubrimientos obteniéndose una porosidad de 16.46% la cual se encuentra en el rango para la técnica de depósito utilizada [5], ver figura 9.

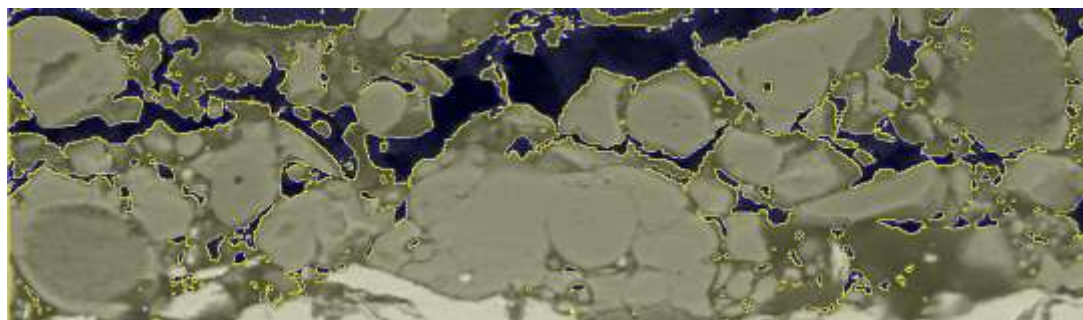


Figura 9. Estimación de la porosidad.

4. CONCLUSIONES

- Los polvos sintetizados pueden ser utilizables como materia prima en recubrimientos de HA para prótesis médicas de Ti-6Al-4V.
- Los recubrimientos de HA obtenidos mediante proyección térmica por llama presentan una variación en la cristalinidad de los polvos depositados, sin embargo, los picos característicos de la HA depositada después del depósito por proyección térmica, lo que indica que estos podrían ser utilizados en la industria médica.
- La porosidad de los recubrimientos se encuentra en el rango estimado para el proceso de depósito utilizado, además, con el resultado del DRX donde se mantienen los picos característicos de la HA se podría afirmar en primera aproximación que la proyección térmica por llama puede ser utilizada para proyectar HA con fines médicos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Antioquia por financiar los dos proyectos con los cuales se desarrolló la parte experimental del presente trabajo, los cuales son: 1) Producción y caracterización de polvos de Hidroxiapatita para recubrimientos por proyección térmica por llama, código FPPI08-1-02 convocatoria CODI pequeños proyectos 2008, y, 2) Estudio de las propiedades físico-químicas, mecánicas y del comportamiento in vitro de los recubrimientos de hidroxiapatita obtenidos mediante proyección térmica por llama y por plasma sobre sustratos de Ti-6Al-4V, código MC09-1-02 convocatoria CODI menor cuantía 2009.

6. REFERENCIAS

1. A. McWilliams, High-Performance Ceramic Coatings: Markets and Technologies, BCC Research; Report Code: AVM015D, Septiembre del 2007.
2. M.E de Rapp, N.E. de Recca, A. Fernández. "Hidroxiapatita de origen natural para aplicaciones biomédicas". 2007. Centro de Investigaciones en Sólidos, Buenos Aires (Argentina).
3. G. Pizà Vallespir. "Clavos de fijación externa recubiertos de Hidroxiapatita: Estudio clínico en alargamiento de extremidades". 2001. Tesis Doctoral, Universidad de Barcelona.
4. J.M. Navarrete, J. Gil, C. Trueba, Ll. Carrera, A. Navarro. "Estudio de la osteointegración del vástago femoral revestido de Hidroxiapatita mediante tomografía computada". 2003. Acta Ortopédica Mexicana, p. 287-297.
5. L. Pawlowski. "The science and engineering of thermal spray coatings", 2008, John Wiley and Sons, Inc.
6. C.H. Quek, K.A. Khor, P. Cheang. "Influence of processing parameters in the plasma spraying of Hydroxyapatite /Ti-6Al-4V composite coatings", 1999, Journal of material processing technology.
7. M.J. Andrade, H.A. Estupiñan, D.Y. Peña, C. Vasquez. "Comportamiento electroquímico de la aleación de Ti-6Al-4V anodizada en solución de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", Scientia et Technica. Núm. 36, 2007.
8. S. W. Kweh, K. A. Khor, P. Cheamg. "The production and characterization of hydroxyapatite (HA) powders", 1999, Journal of material processing technology.
9. M. Rincón, A. Rodríguez, M. E. Londoño, A. Echavarría. "Fabricación y caracterización de una matriz tridimensional de Hidroxiapatita macroporosa para aplicación en ingeniería de tejidos óseos", 2007, Revista Escuela de ingeniería de Antioquia.
10. S. M. Alvarez, L. E. Correa. "estudio experimental de las condiciones apropiadas para la obtención de recubrimientos de Hidroxiapatita sobre sustratos de Ti-6Al-4V, depositados por proyección térmica por llama", 2009, Tesis de Pregrado, Universidad de Antioquia.
11. J. B. Park, R. S. Lakes. "Biomaterials: an introduction". 1992. Plenum Press.
12. JCPDS International Centre for Diffraction Data (Database software), ver. 1.30, Newtown Square, PA, 1997.