

CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA DEPOSITADOS SOBRE ACERO INOXIDABLE IMPLANTABLE.

Sandra Paola Bernal Gaona^{1,3*}, *Carlos Julio Cortés Rodríguez*^{2,3*}

1: Maestría en Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia

2: PhD, Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia

3: Grupo de Investigación en Biomecánica, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá,
Colombia

* Contacto: cjcortesr@unal.edu.co

RESUMEN

El presente trabajo muestra el reconocimiento de algunas características de calidad de recubrimientos de hidroxiapatita (HA) depositados sobre sustratos de acero inoxidable implantable mediante proyección térmica con plasma atmosférico.

Los recubrimientos fueron realizados empleando diferentes tamaños de grano de HA y una variación de la preparación superficial de los sustratos, adicionalmente se realizó una variación de su espesor. Mediante difracción de rayos X se buscó encontrar fases amorfas diferentes a la HA dentro de los recubrimientos, las imágenes obtenidas mediante SEM permitieron observar la morfología de los recubrimientos, y se realizaron ensayos para evaluar la adherencia de los mismos al sustrato.

Palabras Clave: *Hidroxiapatita, Recubrimientos Biocompatibles, Proyección Térmica*

ABSTRACT

The present work shows the recognition of some characteristics of quality of hydroxyapatite (HA) coatings deposited on implantable stainless steel substrates with atmospheric plasma spray. The coatings were done employing different grains sizes of HA and a variation of the surface preparation of the substrates, also was done a variation of its thickness. X ray diffractometry was searched to find amorphous phases different from the HA in the coatings, the pictures obtained with SEM allowed to watch the morphology of the coatings, and were performed tests to evaluate the adhesion of these to the substrates.

Keywords: *Hydroxyapatite, Biocompatible Coatings, Plasma Spray*

1 INTRODUCCIÓN

El objetivo del proyecto de investigación fue el de realizar un acercamiento al proceso de deposición de recubrimientos de HA sobre sustratos de acero inoxidable implantable mediante el proceso de proyección térmica con plasma atmosférico considerando algunos estudios desarrollados previamente [1, 2], con el fin de encontrar los parámetros de proceso adecuados para el desarrollo de los mismos, y de proyectar el posterior empleo en la realización de productos ortopédicos implantables. En esta primera aproximación se buscó evaluar algunas de

las características de calidad que se requieren para cumplir con el objetivo en las aplicaciones biomédicas, como lo son la cristalinidad del recubrimiento y su adherencia al sustrato.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Recursos

Se emplearon sustratos de acero inoxidable AISI 316 L, usado en la fabricación de diferentes productos ortopédicos. La superficie de estos sustratos fue modificada mediante chorro de óxido de aluminio empleando dos tipos de granalla (abrasivo), la selección de estos tipos de granalla fue realizada considerando los valores de rugosidad superficial frecuentemente utilizados en la industria para la fabricación de recubrimientos cerámicos [1]. Se empleó hidroxiapatita en polvo de dos tamaños de grano (10 y 30 μm), fabricadas por la empresas Fluidnova® y Teknimed®. Se empleó un equipo de proyección térmica con plasma atmosférico Sulzer® Metco 3MBII, que emplea gases de H y N₂, y posee un rango de potencias entre 35 y 40 kW.

2.2 Parámetros

Los valores de los parámetros empleados para las deposiciones se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de deposición constantes

Parámetro	S.I.
Gas principal	N ₂
Caudal de gas	2,83 m ³ /h
Presión de gas	0,34 MPa
Gas secundario	H
Caudal de gas	0,71 m ³ /h
Presión de gas	0,34 MPa
Amperaje	400 A
Voltaje	90 V
Rata de aplicación	2,72 kg/h
Ángulo de inyección del polvo	90°
Distancia de proyección	0,076 m

2.3 Caracterizaciones y ensayos de adherencia

Para las difractometrías se utilizó un difractómetro de rayos X marca Rigaku®, modelo Ultima 3. Para los análisis SEM se empleó un microscopio JEOL®, modelo JSM 6490-LV. Se evaluó la adherencia al sustrato de los recubrimientos mediante un ensayo de tensión realizado según la norma ISO 13779 [3]. Para esta prueba fue empleada una máquina de ensayos mecánicos marca Shimadzu®, modelo AG-IC.

3 RESULTADOS

3.1 DRX

El resultado de la difracción de los recubrimientos de HA de 10 μm se muestra en la Figura 1a, donde se observa una pérdida de cristalinidad de los recubrimientos respecto a la cristalinidad del polvo de HA pura, y la cantidad de ruido en el patrón de difracción muestra que es un recubrimiento bastante amorfo. Se observa además la formación de las fases amorfas fosfato tricálcico (TCP), fosfato tetracálcico (TTCP) y óxido de calcio (CaO), resultado de la degradación térmica de la HA debido a las altas temperaturas experimentadas durante su permanencia en el plasma [1, 2, 4].

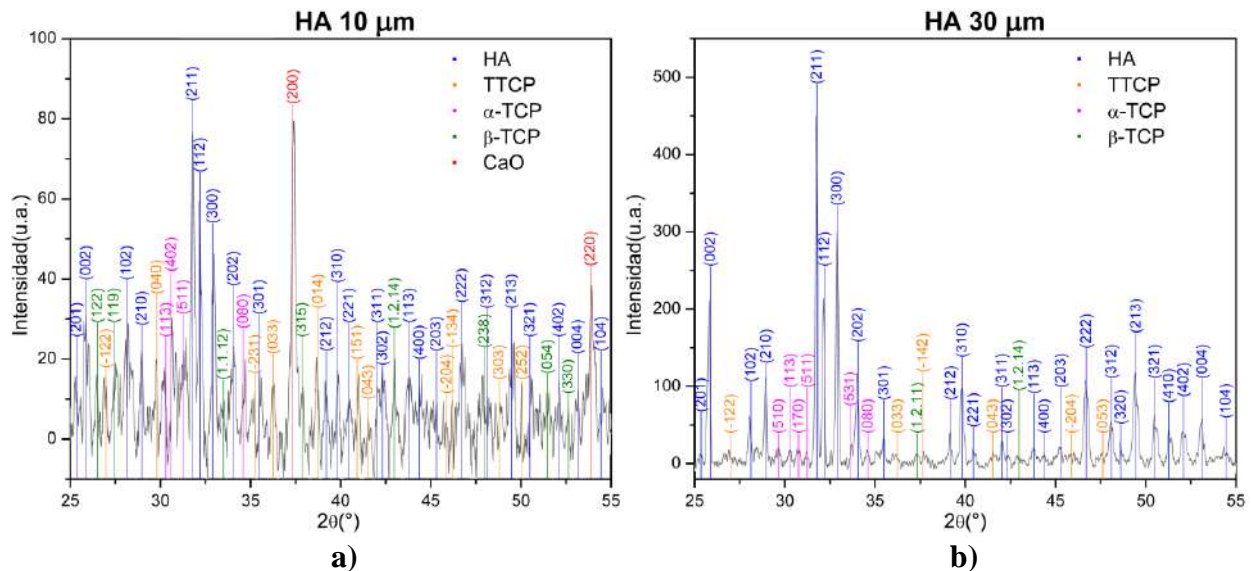


Figura 1. Difractometría de recubrimientos de HA de 10 μm y 30 μm .

En la Figura 1b se encuentra el resultado de la difracción de los recubrimientos de HA de 30 μm , donde se observa una mayor cristalinidad respecto a los recubrimientos de HA de 10 μm y una cantidad de ruido mucho menor al notado en la difracción de estos últimos. Se observa también la presencia de fases amorfas aunque en una menor proporción que en los recubrimientos de HA de 10 μm , y sólo se encuentran fosfato tricálcico (TCP) y fosfato tetracálcico (TTCP).

3.2 SEM

La Figura 2a muestra la microscopía SEM del recubrimiento de HA de 10 μm , en esta se percibe la estructura típica que presentan los recubrimientos depositados mediante el proceso de proyección térmica, donde se observan algunas porosidades, cavidades y partículas sin fundir, y splats de formas desiguales.

La microscopía SEM del recubrimiento de HA de 30 μm (Figura 2b), permite observar una estructura similar a la obtenida en los recubrimientos de HA de 10 μm , pero con una superficie con menor cantidad de partículas sin fundir y menor cantidad de porosidades. También se distinguen mejor los splats depositados en los recubrimientos de HA de 30 μm .

En las dos imágenes se alcanzan a observar unas pequeñas grietas generadas por las tensiones residuales, producto de tensiones internas asociadas al crecimiento de la capa, y a las tensiones térmicas producidas debido al choque térmico entre el sustrato y el material fundido (que posee una alta temperatura) [1, 5]. Adicionalmente no se encuentran inclusiones de material diferente a la HA.

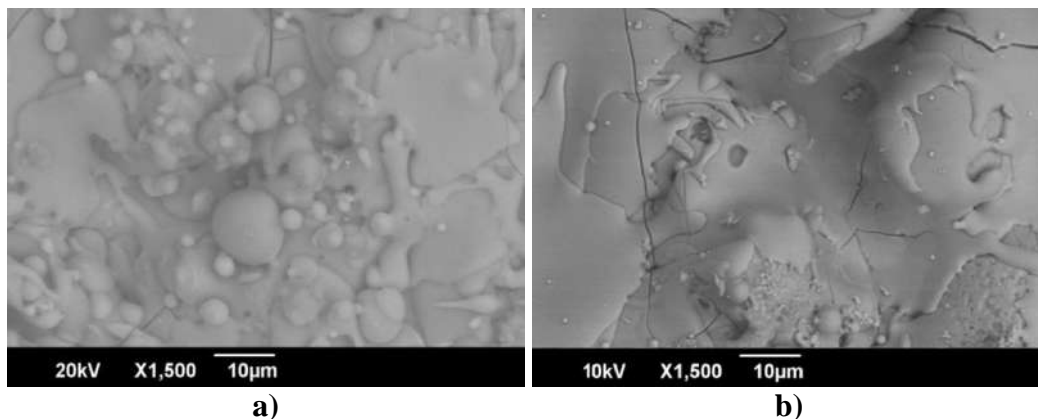


Figura 2. Microscopía SEM de recubrimiento de HA de 10 µm y 30 µm.

3.3. Ensayo de adherencia

Se depositaron recubrimientos de HA de 10 y 30 µm de tamaño de grano de dos espesores de capa diferentes (50 - 100 µm y 100 - 150 µm respectivamente) sobre sustratos preparados superficialmente con dos tipos de granalla, granalla fina (F) y granalla gruesa (G).

Los esfuerzos soportados por los recubrimientos y los valores de rugosidad superficial de los sustratos (medidos con un rugosímetro HOMMEL TESTER T500® de marca Hommelwerke®), se encuentran en las Tablas 2 y 3, allí se observa cómo varía la rugosidad superficial del sustrato según el tipo de granalla empleada, y se hace visible el aumento de la rugosidad superficial de los sustratos preparados con granalla gruesa.

Tabla 2. Esfuerzos de falla de la adherencia (recubrimientos de HA de 10 µm)

Probeta	R _a sustrato	R _z sustrato	R _{máx} sustrato	Esfuerzo
Granalla-Espesor	(µm)	(µm)	(µm)	(MPa)
F-50	4,5	28,1	37,0	31,1
F-100	2,9	18,8	23,9	20,4
G-50	6,5	36,7	47,8	30,5
G-100	6,4	36,4	46,2	21,6

Tabla 3. Esfuerzos de falla de la adherencia (recubrimientos de HA de 30 µm)

Probeta	R _a sustrato	R _z sustrato	R _{máx} sustrato	Esfuerzo
Granalla-Espesor	(µm)	(µm)	(µm)	(MPa)
F-100	1,79	12,56	14,78	1,9
F-150	2,32	15,42	19,77	3,17
G-100	5,65	33,35	44,21	4,89
G-150	7,45	40,47	49,15	2,78

Las Figuras 3 y 4 muestran la comparación de las probetas y contraprobetas antes y después del ensayo de tensión, donde se ve que en la mayoría de las muestras gran parte del recubrimiento se desprende de la probeta y queda en la contraprobeta. También se puede ver la forma como estos se delaminan, en especial los depositados sobre los sustratos preparados con granalla fina.

















Probeta Granalla-Espesor	Antes		Después	
	Probeta	Contraprobeta	Probeta	Contraprobeta
F-50				
F-100				
G-50				
G-100				

Figura 3. Resultados de la prueba de adherencia (recubrimientos de HA de 10 μm)











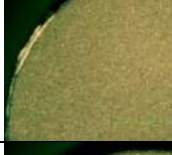




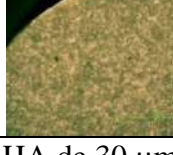
Probeta Granalla-Espesor	Antes		Después	
	Probeta	Contraprobeta	Probeta	Contraprobeta
F-100				
F-150				
G-100				
G-150				

Figura 4. Resultados de la prueba de adherencia (recubrimientos de HA de 30 μm)

El cambio presentado en los esfuerzos soportados por los recubrimientos y en las características de su falla, muestra una mejor adherencia en las muestras preparadas superficialmente con la granalla gruesa, pues al aumentar la rugosidad superficial del sustrato se genera una mayor área de contacto con el recubrimiento. También se notó una disminución del esfuerzo soportado y una aceleración de la falla del recubrimiento al aumentar el espesor de la capa, debido a que al aumentar este también lo hacen las tensiones internas de la capa, lo que genera más grietas que pueden facilitar la delaminación y desprendimiento del recubrimiento [1, 5].

4 CONCLUSIONES

Es posible depositar adecuadamente recubrimientos de hidroxiapatita sobre acero inoxidable implantable mediante proyección térmica con plasma, con características similares a las de recubrimientos obtenidos y estudiados por diferentes investigadores. Los recubrimientos depositados con la HA de mayor tamaño de grano resultaron tener una superficie con una morfología un poco más uniforme con menor cantidad de partículas sin fundir. En las difracciones se encuentra que los recubrimientos realizados con la HA de menor tamaño de grano resultaron ser bastante amorfos, y debido a la alta degradación térmica que sufre la HA también se generaron fases amorfas como óxido de calcio y fosfato tricálcico. El aumento en el tamaño de grano de la hidroxiapatita permitió entonces un aumento en la cristalinidad de los recubrimientos. Los resultados obtenidos para la adhesión mediante el ensayo de tensión según la norma ISO 13779 para los recubrimientos de HA, arrojaron valores de esfuerzo soportado adecuados para la aplicación en dispositivos ortopédicos implantables. Se obtuvieron mejores características mecánicas en los recubrimientos depositados sobre los sustratos con mayor rugosidad superficial ($R_{m\acute{a}x}$ del orden de 47 μm), y de menor espesor de capa (entre 50 y 90 μm). Este espesor de capa depende en gran medida del tamaño de grano de la HA, a partir del cual se debe establecer el número de pasadas.

5 AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero de la DIB y de la empresa Ortomac SA, y el apoyo técnico de la empresa Proymet, durante el desarrollo de este proyecto (HERMES 12288).

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Levingstone, T. J., "Optimisation of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings", PhD Thesis, Dublin City University - Ireland, 2008.
2. Cheang, P., Khor, K. A., "Addressing processing problems associated with plasma spraying of hydroxyapatite coatings", *Biomaterials*, Vol. 17, No. 5, pp. 537-44, Mar. 1996.
3. ISO 13779, "Implants for Surgery - Hydroxyapatite", 2008.
4. Bernal-Gaona, S. P., "Estudio de la calidad de recubrimientos de hidroxiapatita sobre acero inoxidable implantable aplicados mediante proyección térmica con plasma", Tesis de Maestría - Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia, 2013.
5. Abella, J. M., "Láminas delgadas y recubrimientos, preparación, propiedades y aplicaciones", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2003.