



UNIVERSITAT DE BARCELONA



FACULTAT DE QUÍMICA
DEPARTAMENT DE CIÈNCIA DELS MATERIALS I ENGINYERIA
METAL·LÚRGICA

Programa: Tecnología de Materiales, bienio 2002-2004

Recubrimientos biocompatibles obtenidos por
Proyección Térmica y estudio *in vitro* de la función
osteoblástica

Memoria presentada para optar al
grado de Doctor en Ciencias Químicas
por Mireia Gaona Latorre,
bajo la dirección del Profesor Josep
Maria Guilemany Casadamon y el
Profesor Javier Fernández González

Barcelona, Junio 2007

CAPÍTULO 6:

Caracterización de los recubrimientos optimizados de hidroxiapatita obtenidos por HVOF y propuestas de mejora de la adherencia

*Someone's boring me. I think it's me
Dylan Thomas*

6.1 Introducción

A pesar de la mayor cristalinidad y pureza de los recubrimientos de HA obtenidos mediante HVOF respecto los obtenidos por APS, aun se observa la formación de una capa de fosfato de calcio amorfo (ACP) en la interfaz substrato/recubrimiento que al disolverse en presencia de SBF pone en compromiso el anclaje del recubrimiento. Por este motivo, la mejora de la adherencia de los recubrimientos de HA ha de ir en la dirección de eliminar totalmente la presencia de ACP en la interfaz de unión. Para conseguir este objetivo se han propuesto una serie de mejoras para aumentar la adherencia del recubrimiento en presencia de medios fisiológicos.

6.1.1 Recubrimientos totalmente cristalinos

Las fases amorfas, como el ACP, son metaestables y pueden evolucionar a cristalinas si se realiza un tratamiento térmico adecuado. Por ello un tratamiento térmico adecuado del recubrimiento podría conseguir la cristalización total del ACP tanto de la interfaz como del resto del recubrimiento.

6.1.2 Recubrimientos de cristalinidad gradual

Este tipo de recubrimientos presenta una variación de la cristalinidad con la profundidad del recubrimiento. El recubrimiento de HA óptimo será aquel que presente una estructura cristalina en la interfaz con el sustrato y una superficie con un cierto grado de amorficidad. Es decir, totalmente lo opuesto a lo que se obtiene con las tecnologías de proyección térmica.

6.1.3 Disminución del gradiente térmico entre el sustrato y las partículas proyectadas

Para que el gradiente de temperaturas entre el sustrato y las partículas que impactan con él fuera menor, se calentó el sustrato con la pistola de proyección previamente a la deposición de HA. De esta manera se intenta disminuir la velocidad de enfriamiento de las partículas, así como disminuir las tensiones residuales, y consecuentemente la aparición de grietas y delaminación del recubrimiento, y la concentración de la fase amorfa en la interfaz.

6.1.4 Utilización de capas de anclaje

El uso de capas de anclaje (capa de otro material entre el sustrato y el recubrimiento) es muy utilizado para mejorar la adherencia de recubrimientos cerámicos resistentes al desgaste y a la corrosión y en barreras térmicas [1]. En el caso de los recubrimientos de HA, las capas de anclaje adecuadas serían de materiales

cerámicos biocompatibles como podrían ser la alúmina (Al_2O_3), la titania (TiO_2) o la circonita (ZrO_2) [2]. Estas capas de anclaje disminuyen el gradiente de los coeficientes de expansión térmica (CET) entre el sustrato y el recubrimiento de manera que se podría minimizar el temple de las partículas fundidas que provoca la formación del fosfato de calcio amorfo (ACP) [4-6].

Además de las ventajas en la adherencia, las capas de anclaje pueden reducir el desprendimiento de iones metálicos del sustrato al tejido vivo. Varios autores han demostrado que el uso de una capa de anclaje absorbe con eficacia los iones titanio desprendidos de los implantes de Ti-6Al-4V, o los iones del cromo y del níquel de los implantes del acero inoxidable [5, 6], ya que en experimentos con animales se ha encontrado que el desprendimiento de iones metálicos puede causar la degeneración hepática [7] así como el desarrollo anormal de osteoblastos humanos durante experimentos *in vitro* [8].

6.2 Objetivos:

Los objetivos principales de este capítulo fueron:

- Obtención y caracterización de recubrimientos de HA obtenidos mediante proyección térmica de alta velocidad (HVOF) con las condiciones previamente optimizadas que se obtuvieron en el Capítulo 5.
- Comparación de las características estructurales y propiedades mecánicas con los obtenidos anteriormente por plasma atmosférico.
- Desarrollo y obtención de diferentes propuestas para la mejora de la adherencia de los recubrimientos de HA tras ensayos de inmersión en SBF.

Los resultados que se muestran en este capítulo se presentaron en los siguientes congresos:

- J. Fernández, M. Gaona, J. M. Guilemany. The Influence of Thermal Treatment on Hydroxyapatite Coatings Obtained by HVOF. International Thermal Spray Conference & Exposition (ITSC 2006) Seattle (Washington, EEUU). 15th -19th May 2006. ASM-Int., Materials Park, OH, U.S.A., CD-Rom, ISBN: 0-87170-836
- J. Fernández, M. Gaona, J. M. Guilemany. La proyección térmica por alta velocidad (HVOF): Una alternativa a la proyección térmica por plasma de hidroxiapatita. IX Congreso Nacional de Materiales. Vigo. 20-22 Junio 2006. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Vigo. ISBN: 84-8158-322-7.
- J. Fernández, J. M. Guilemany, M. Gaona. High crystallinity degree hydroxyapatite coatings using HVOF spraying. International Thermal Spray Conference & Exposition (ITSC 2005), Basel, Switzerland, 2nd-4th May, 2005. ISBN 3-87155-793-5.

6.3 Resultados

Los resultados de la caracterización del recubrimiento de HA obtenido con las condiciones optimizadas de HVOF del Capítulo 5 se compila en el artículo "*Effect of heat treatments on HVOF hydroxyapatite coatings*" y posteriormente son ampliados en este capítulo. Del mismo modo se encuentra la caracterización de los recubrimientos totalmente cristalino que se obtuvieron como posible mejora para la adherencia del recubrimiento tras su inmersión en SBF.

Effect of heat treatments on HVOF hydroxyapatite coatings

J. Fernández, M. Gaona, J. M. Guilemany

Journal of Thermal Spray Technologies. June 16(2), 2007, xxxxx

Resumen:

En este trabajo se estudiaron los recubrimientos de HA obtenidos mediante HVOF con las condiciones de proyección optimizadas. Posteriormente se les realizó un tratamiento térmico a 700°C durante 60 minutos para estudiar la influencia de la cristalización sobre las propiedades químicas y mecánicas de los recubrimientos.

Los resultados de difracción de rayos X mostraron que los recubrimientos acabados de proyectar presentaban un alto grado de cristalinidad (el 82 %), mientras que después del tratamiento térmico los recubrimientos eran totalmente cristalinos. Este cambio de la cristalinidad provocó comportamiento diferente de los recubrimientos tras los ensayos a inmersión en medios fisiológicos simulados (SBF). Mientras que en los recubrimientos parcialmente amorfos se observó la deposición de una capa de apatita sobre su superficie, los totalmente cristalinos no presentaban ninguna diferencia tras el ensayo. Así mismo se evaluó la degradación de los recubrimientos de HA midiendo la fuerza de adherencia del recubrimiento al sustrato. Se observó que en los recubrimientos tratados térmicamente la adherencia no disminuía con el tiempo de inmersión del recubrimiento, mientras que en los recubrimientos sin tratamiento térmico después de un día de inmersión la adherencia disminuía un 35% su valor. Estos fenómenos fueron relacionados con la disolución de la fase amorfa que se concentra preferentemente en la interfaz sustrato-recubrimiento.

JTTEES
 DOI: 10.1007/s11666-007-9034-7
 1059-9630/\$19.00 © ASM International



Effect of Heat Treatments on HVOF Hydroxyapatite Coatings

J. Fernández, M. Gaona, and J.M. Guilemany

(Submitted September 13, 2006; in revised form February 19, 2007)

AUTHOR
PROOF

Peer Reviewed

Highly crystalline hydroxyapatite (HAp) powder was thermally sprayed onto Ti-6Al-4V substrates using the High-Velocity Oxy-Fuel (HVOF) process. Coatings were heat treated for 60 min at 700 °C to study the influence of the crystallization on chemical and mechanical properties. Characterization of the HAp coatings was carried out by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and x-ray diffraction (XRD) using Rietveld analysis. The results showed that the coatings were highly crystalline (82%) and no other phases of calcium phosphate were present. Coatings were 100% crystalline after the heat treatment. Bioactivity of the coatings was investigated by immersion in Kokubo's simulated body fluid. The dissolution/precipitation behavior was studied and the degradation of HAp coatings caused by the immersion test was studied by measuring the adhesion strength of the coatings. After immersion in SBF bond strength decreased for the as-sprayed coatings, without any thermal treatment, but it was constant for the heat-treated coatings. This phenomenon was related to the dissolution of the amorphous phase in the interface substrate-coating in the as-sprayed coatings.

Keywords adhesion test, heat treatment, high-velocity oxy-fuel spraying, hydroxyapatite, immersion test

1. Introduction

Hydroxyapatite is chemically similar to the mineral component of bones and hard tissues in mammals (Ref 1). It is one of the few materials that are considered bioactive, meaning that it will support bone in growth and osteo integration when used in orthopedic, dental, and maxillofacial applications. Moreover, HAp has the capacity of creating a stable adhesion with the adjacent bone and does not generate pathological reaction or low inflammatory cell response, when used as orthopedic implant.

In spite of HAp's excellent properties as biomaterial, its inherent mechanical properties (brittleness, low fracture toughness) have restricted its use in many load-bearing applications (Ref 2, 3). Metallic implants are currently being used as load-bearing implants, and polymer, ceramic, or composite implants are typically used as non-load-bearing implants or as coatings (Ref 4). HAp coatings for total joint implants were introduced in the mid-1980s to improve fixation between bone and implant (Ref 5, 6). Several techniques can be used to deposit HAp coatings as dip coating-sintering (Ref 7, 8), hot isostatic pressing (HIP) (Ref 9), electrophoretic deposition (Ref 10), ion-beam sputtering coating (Ref 11, 12), biomimetic

deposition (Ref 13, 14) but commercially, the most commonly used are thermal spray techniques such as Atmospheric Plasma Spraying (APS) (Ref 15), Vacuum Plasma Spraying (VPS) (Ref 16) and High-Velocity Oxy-Fuel spraying (HVOF) (Ref 17).

Thermal spray techniques involve partial melting of the HAp powder and its acceleration toward a substrate. Sprayed material solidifies rapidly on impacting onto the substrate producing the coating. Plasma spray is one of the most used techniques due to numerous advantages such as simplicity, high deposition rates, low substrate temperature, variable coating porosity, phases, and structure. The main problem in plasma-sprayed HAp coatings is the generation of amorphous calcium phosphate (ACP) and bioactive calcium phosphate phase such as tetra calcium phosphate (TTCP), tricalcium phosphate (TCP), metastable crystalline products such as oxyhydroxyapatite (OHAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x\theta_x$) or oxyapatite (OAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$) and the formation of CaO (Ref. 18, 19). The presence of large amounts of ACP is undesirable since its strong in vivo resorption may cause mechanical and adhesive instabilities of the coating. Degradation of HAp coatings with high amorphous phase content occurs by delamination of cracked lamellae and dissolution of the remaining lamellae during immersion tests (Ref 20).

As an alternative, HVOF is a rather new technique to obtain HAp coatings onto metallic substrates. The HVOF thermal spraying process is based on the principle of a combustion of fuel and oxygen gases in a chamber. Fuel gases used are hydrogen, propylene, propane, or acetylene. The combination of high gas flow rates and high pressure in the combustion chamber leads the generation of a supersonic flame which reaches a speed of 2000 m s^{-1} and the particle speed may reach 800 m s^{-1} (Ref 21). This technique has the same advantages of Atmospheric

J. Fernández, M. Gaona, and J.M. Guilemany, CPT Thermal Spray Centre, Materials Engineering, Dept. de Ciència dels Materials i Enginyeria Metallúrgica, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès, 1, 08028, Barcelona, Spain. Contact e-mail: cpt-cmem@ub.edu.

Journal of Thermal Spray Technology

	Journal : JTST - 11666	Dispatch : 2-5-2007	Pages : 9
	CMS Code : 9034	<input type="checkbox"/> LE <input checked="" type="checkbox"/> CP	<input type="checkbox"/> TYPESET <input checked="" type="checkbox"/> DISK

Plasma Spray, but the use of a cooler and faster flame allows obtaining HAp coatings without the lack of crystallinity of APS. However, HVOF as-sprayed coating is not 100% crystalline. Some authors have demonstrated that in the presence of hydrostatic pressure or water vapor, an appropriate heat treatment, could promote the crystallization of ACP to HAp (Ref 22-25). The objective of this work was to obtain HAp coatings by means of HVOF and to study the influence of crystallization, on heat treatment, on the properties of the coatings.

2. Materials and Methods

HAp powder used was from Plasma Biotol Ltd. (UK). Particle size distribution was determined by a HVOF LS 13320 Laser Diffraction Particle Analyser (Beckman Coulter, Inc., Fullerton, CA, EEUU). Coatings were deposited on previously grit blasted Ti-6Al-4V substrates with a DJH 2600 HVOF system (Sulzer Metco, Inc., Westbury, NY). Used spraying parameters were selected according to previous experiments. Hydrogen was the fuel gas and the powder carrier gas was nitrogen. The flow rates were 180-200 SLPM for oxygen and 600-650 SLPM for hydrogen. Spray distance was 225 mm and a powder feed-rate of 30-40 g/min was used.

Heat treatment was carried out in air, in a high-temperature furnace, in order to reduce or eliminate the ACP content. The amorphous-crystalline phase transformation was reported to occur from 500 to 700 °C (Ref 26, 27). The as-sprayed coatings were heat treated at 700 °C for 1 h. Then the samples were slowly cooled down to room temperature inside the furnace. The Ti-6Al-4V β -transus temperature is 980 °C (Ref 28), so the substrate maintains a mill-annealed structure.

Samples were cut with a diamond cut-off wheel and ultrasound cleaned in acetone for 10 min. Then the coatings were cold mounted with epoxy resin under vacuum impregnation. As-sprayed surface and cross-sectional morphology of coatings were characterized with a Scanning Electron Microscope (JEOL 5310, Tokyo, Japan). Ten images of the cross section of each coating were analyzed via image analysis to determine the porosity levels. The ratio of calcium to phosphorus (Ca/P) in the coatings was measured using a Röntec Energy Dispersive Spectroscopy Analyser (Bruker AXS Microanalysis GmbH, Berlin, Germany) coupled to the SEM. Coatings were etched with an acidic solution (2% HNO₃) after the sample was embedded with the epoxy resin to remove the amorphous phase of the coating.

Qualitative phase composition of the starting powder and the as-sprayed coatings were analyzed by x-ray diffractometer SIEMENS D500 (Cu K α 1 +2, 40 kV, 30 mA). Quantitative phase composition analysis was carried out using the Rietveld method, with the Winproof program. Subsequently, this analysis was performed to determine the degree of crystallinity of the coatings. The analysis multiplies the function for each reflection in the x-ray powder diffraction pattern, which can simulate the shape

of the reflection peak to integrate intensity of the obtained from the structure model, and then refine the function parameters to fit the measured reflection intensity (Ref 29). To run the analysis it was therefore necessary to remove the substrate and mix the "coating" with ZnO as a standard for the Rietveld analysis. The mixture was then analyzed with a Siemens $\theta/2\theta$ D-500 diffractometer in Bragg-Brentano geometry. Cu K α radiation was used ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) with a graphite monochromator. Data from 8 to 80° (2 θ) were collected with a step size of 0.02° and a counting time of 24 s. Structural investigation of the coating and the powder was carried out using DA3 Fourier transform spectrometer (ABB Bomem, Inc., Zurich, Switzerland). Spectra were recorded from a KBr pellet over 4000-400 cm⁻¹. The spectrum of the HAp was then compared with the literature. Average roughness (R_a) was measured using a SurfTest 301 roughness tester (Mitutoyo, Tokyo, Japan). R_a is the average deviation of the profile from a mean line.

Coated samples were immersed in Simulated Body Fluid (SBF) between 1 and 7 days. SBF was prepared in accordance to Kokubo (Ref 30), and pH was adjusted at 7.4 at 36.5 °C with tris (hydroxymethylaminomethane) and hydrochloric acid. The final inorganic ion concentration (in mm/L) was 142.0 Na⁺, 5.0 K⁺, 1.5 Mg²⁺, 2.5 Ca²⁺, 148.8 Cl⁻, 4.2 HCO₃⁻, 1.0 HPO₄²⁻, and 0.5 SO₄²⁻. After immersion, samples were rinsed with distilled water and dried in air. Free-surface coated samples were observed by SEM, and the solutions were analyzed using Elan-6000 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission (ICP-AE) Spectrophotometer (Perkin-Elmer, USA). The concentration of Ca²⁺ and HPO₄²⁻ were determined as a function of the different immersion times. An average of three measures for every immersion time was used.

Bond Strength was measured after immersion in SBF using tensile test ASTM F1147-99 which is especially designed for plasma-sprayed HAp coatings (Ref 31). Fracture surfaces were observed using binocular lens with Image Analysis to determine what type of failure mechanism took place (cohesive, adhesive, or through the glue).

3. Results

3.1 HAp Feedstock Powder

Scanning Electron Microscope micrographs reveal the irregular morphology of the sintered and crushed particles. Mean size was 32.59 ± 3.08 μm . XRD patterns were recorded and compared with HAp JCPDS 9-432 card (Ref 32). Structural parameters of the feedstock powder were calculated using the Rietveld analysis. Unit cell dimensions of feedstock powder were $a = 0.9413 \text{ nm}$ and $c = 0.6884 \text{ nm}$. Many investigations of such crystals have been carried out using x-ray diffraction analysis achieving similar results (Ref 33, 34).

Figure 1, curve (a) shows the Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrum of the feedstock powder that exhibits the stretching (3572 cm⁻¹) and the hindered

AUTHOR PROOF

rotation mode of the hydroxyl group (633 cm^{-1}). The broad band about 3430 cm^{-1} is attributed of adsorbed molecules of water on the surface. The peaks at 1092, 1047, and 948 cm^{-1} represent the stretching vibration mode of PO_4^{3-} characteristic for HAp and the bands at 566 and 603 cm^{-1} are assigned as the bending mode (Table 1) (Ref 35). The peaks appearing at $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ are carbonate peaks resulting from the absorption of carbon dioxide from the atmosphere.

3.2 Phase Analysis using XRD

Figure 2 shows XRD pattern of the HAp starting powder (a), as well as the as-sprayed (b), and the heat-treated HAp coatings (c). The peaks are broader in the as-sprayed coating pattern than in the heat-treated ones and a slight “hump” centered about $2\theta = 30\text{-}35^\circ$ elevated from the background attests to the presence of ACP in the as-sprayed coating. This hump disappears after the heat treatment at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h (Fig. 2(c)). Consequently, HAp was the only crystalline phase present in the coatings. No other crystalline calcium phosphate phases were found in the coating as a result of the thermal decomposition of HAp during the coating deposition (Ref 36). Experimental and calculated XRD patterns show a very good Rietveld fit ($\chi^2 = 2.79$). It was found that the content of crystalline HAp was 82 and 18% of ACP, in the

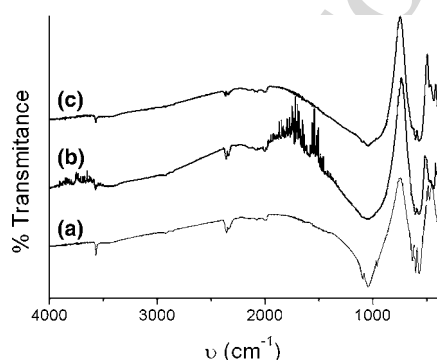


Fig. 1 FTIR of (a) HAp feedstock powder, (b) as-sprayed HAp coatings, and (c) heat-treated coatings ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h)

Table 1 Observed infrared band positions for HAp feedstock powder and both coatings

Peak assignments	HAp powder	As-sprayed coating	Postheat treatment
Hydroxyl stretch $\nu_{s,\text{OH}}$	3572	3572	3572
Phosphate $\nu_3 (\text{f}_2)$	1092	1097	1090
	1047	1038	1048
Phosphate $\nu_1 (\text{a})$	948	958	960
Hydroxyl $\nu_{l,\text{OH}}$	633	—	630
Phosphate $\nu_4 (\text{f}_2)$	603	602	601
	566	567	570

as-sprayed coating, and no evidence of ACP in the heat-treated coating was found.

3.3 Microstructural Characterization

Figure 3 shows the representative surface morphology of a HVOF hydroxyapatite coating. The irregular free

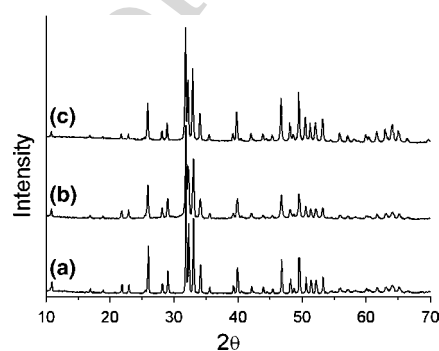


Fig. 2 X ray diffraction (XRD) pattern of (a) the HAp feedstock powder, (b) as-sprayed HAp coatings, and (c) heat-treated HAp coatings ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h). All the peaks can be assigned to HAp

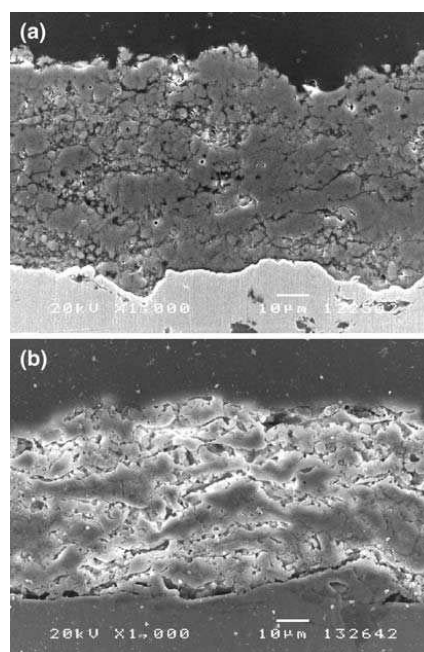


Fig. 3 (a) Polished cross section of the as-sprayed coating. (b) Etched polished cross section of the as-sprayed coating

Peer Reviewed

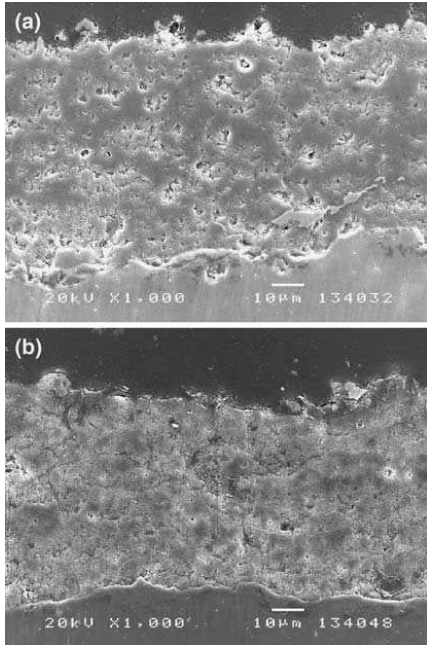


Fig. 4 (a) Polished cross section of the heat-treated coating. (b) Etched polished cross section of the heat-treated coating

surface of the as-sprayed coating is clearly seen. The as-sprayed coating was composed of tightly adhered splats. Well-flattened splats with smooth glassy appearance and irregular regions are distinguished. Glassy regions are considered to be ACP and the irregular regions are formed by residual crystallites from the high crystalline powder and agglomerated splat debris (Ref 37). No visible differences in surface morphologies were observed between as-sprayed and heat-treated coatings (Fig. 3 and 4).

Polished cross sections of as-sprayed HVOF hydroxyapatite and of the heat-treated coatings are shown in Fig. 3 and 4, respectively. There is no evidence of cracking in both coatings. Heat treatment results in a decrease of the porosity of the as-sprayed coating. Figure 3(b) and 4(b) show the coatings after etching by a solution of HNO_3 (2%). Chemical etching preferentially removes the amorphous phase of the coating and let the lamellar structure stand out (Fig. 3(b)). Amorphous phase appears at the interface of every lamella, parallel to the substrate-coating interface and at the interface coating-substrate. Furthermore, on etched heat-treated coatings no removal of material was observed so confirming that no amorphous phase was present (Fig. 4(b)), which is in the agreement with the XRD Rietveld fit.

A total of 15 measurements for thickness, roughness, and porosity were carried out for each coating. Thickness of the as-sprayed coatings was $68.6 \pm 6.0 \mu\text{m}$ and the

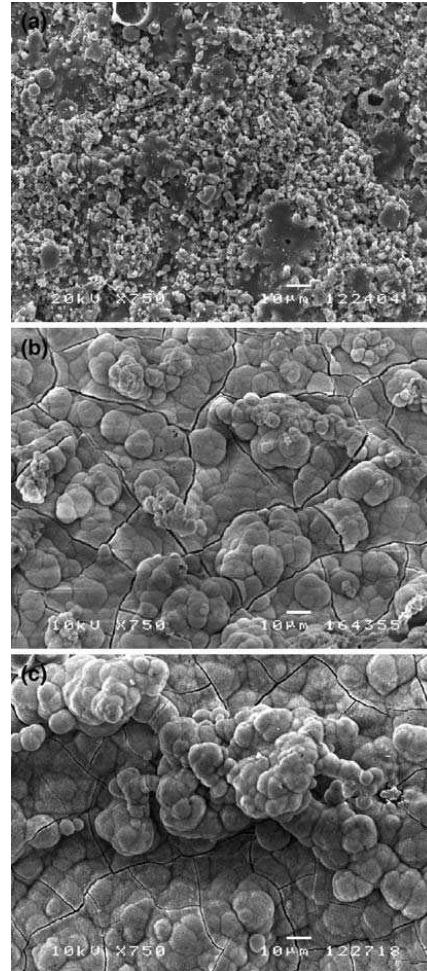


Fig. 5 As-sprayed coating after immersion test. (a) 0 days, (b) 7 days, and (c) 14 days

surface roughness was $4.2 \pm 0.4 \mu\text{m}$. After heat treatment the cross-sectional thickness was measured to be $67.6 \pm 5.4 \mu\text{m}$ and the coating roughness was $4.1 \pm 0.7 \mu\text{m}$. The thickness and the roughness are similar for both coatings, so these parameters are not affected by the heat treatment. However a change in porosity can be deduced from the SEM images between as-sprayed and crystallized coatings. The porosity of the as-sprayed coatings was $13 \pm 2\%$, whereas for the annealed coating was $6 \pm 1\%$.

3.4 Elemental Analysis using EDS

Elemental identification by EDS was used to provide information about the Ca/P ratio. It was found that the

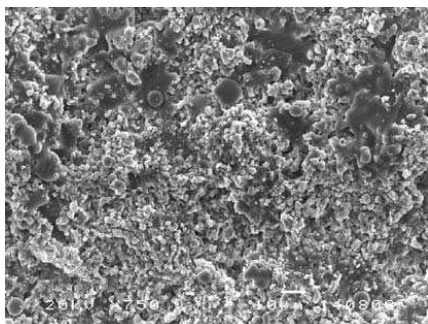


Fig. 6 Heat-treated coating after 14 days of immersion

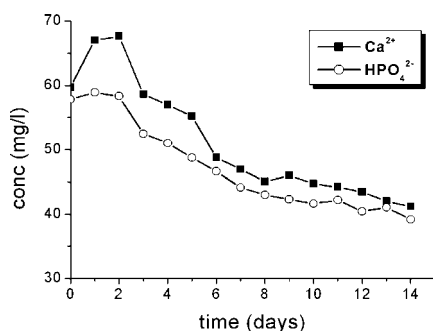


Fig. 7 Evolution of the concentration of Ca²⁺ and HPO₄²⁻ in SBF during immersion test

relations Ca/P were 1.70 for the HVOF as-sprayed coating, and 1.68 for the heat-treated coating, very close to the relation of the feedstock HAp powder, 1.67.

3.5 Structural Analysis using FTIR

Due to the close to identical structure of HAp and oxy- and oxyhydroxyapatite (OAp, OHAp) (Ref 38), it is not easy to distinguish them by XRD so it is necessary to use other techniques. The structural distortion and dehydroxylation state of the HAp in the coatings can be studied by means FTIR.

Figure 1, curves b and c, shows the FTIR spectra of as-sprayed and heat-treated HAp coatings, respectively. Table 1 summarizes the absorption bands observed in the spectra. The hydroxyl stretch band at 3572 cm⁻¹ was observed in the spectra of the powder (Fig. 1, curve a) and for both coatings (Fig. 1, curves b and c). Furthermore, in the as-sprayed coating spectra, this hydroxyl band has a lower intensity compared to the feedstock powder and the heat-treated coating and there is no presence of the librational mode at 630 cm⁻¹ of the hydroxyl vibration.

The presence of the characteristic OH vibration mode at 3572 cm⁻¹ and the librational mode at 630 cm⁻¹

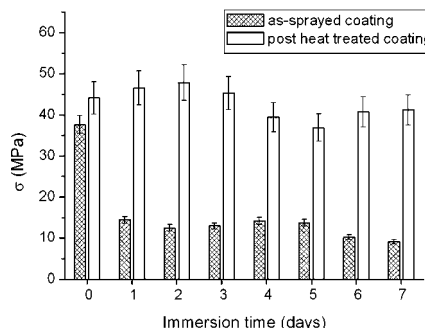


Fig. 8 Adhesion test results according to ASTM F1147-99

coupled with the splitting of the major PO₄³⁻ absorption bands of the vibrational modes at 1090, 1048, 960, 601, and 570 cm⁻¹ assured the presence of HAp in the coating after the heat treatment (Ref 39). There was no evidence, in the FTIR spectra, of CO₃²⁻ absorption (ν₃) that occurs as a broad doublet at about 1465 and 1412 cm⁻¹ (Ref 40). Consequently, the heat treatment in an air atmosphere may produce a rehydroxylation of the coating.

3.6 Immersion Test

The surface morphology of the as-sprayed coating changes with the immersion time, while the heat-treated coating remains unchanged (Fig. 5 and 6, respectively). After 24-h immersion, the surface of the as-sprayed coating is completely covered with cauliflower-like precipitates and cracks were found along the whole surface (Fig. 5(b)). According to Li et al. this phenomenon is believed to be due to the enhanced bioactivity coupled with diffusion reactions between the coating surface and the SBF (Ref 41). Precipitates are present on the as-sprayed coating surface after 1 day of immersion. The quantity and size of the precipitation increase as the immersion time increases. These precipitates commonly appear in HAp coatings immersed in solutions containing Ca²⁺ cations and PO₄³⁻ anions and they were previously reported as apatite (Ref 42). There were no precipitates on the surface of the heat-treated coating after 7 days of immersion (Fig. 6).

The evolution of the Ca²⁺ and HPO₄²⁻ concentrations in the SBF after the immersion test, for as-sprayed coatings, is shown in Fig. 7. It can be seen how the concentrations decrease with time due to the precipitation of apatite onto the coating surface.

3.7 Bond Strength

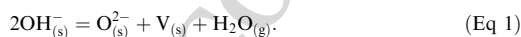
The bond strength data were acquired following the ASTM F1147-99 designation. Each value reported is the average of three measurements. The results are summarized in Fig. 8. It was found that the tensile adhesion for the as-sprayed coating was 37.5 ± 4.8 MPa, whereas for heat-treated coating was 44.2 ± 8.3 MPa. The value

decreases to 14.5 and 9.16 MPa after 1 and 7 days of immersion for the as-sprayed coating. A change in the failure type was found. An adhesive-cohesive failure was found before immersion, while a completely adhesive failure was found after immersion. No deterioration of bond strength was observed after 7 days of immersion for heat-treated coating. The values ranged from 36.9 to 47.0 MPa.

4. Discussion

The most important issue in a cementless prosthesis is the quality of the coating which is considered to affect the coating resorption, bone in growth, and mechanical fixation of the implant. It had been suggested that the ideal HAp coating for orthopedic applications would be one with strong cohesive strength, good adhesion to the substrate, high chemical and phase stability and a high degree of crystallinity. Nowadays, the crystallinity degree is one of the main controversies in the HAp coated prosthesis. It is well-known that thermal spraying processes induce the presence of other calcium phosphates as TCP, TTCP, or CaO in the coating. Crystalline HAp is very stable in body fluids, but the dissolution rates of other calcium phosphates are higher than HAp and compromises the coating stability (Ref 43). On the other hand, these impurity phases with higher dissolution rate than HAp can accelerate the fixation of the implant and promote faster bone remodeling.

The phases detected in the as-sprayed coatings by x-ray diffraction were crystalline HAp, or OHA, and ACP. Due to the high temperatures achieved during thermal spraying processes the HAp feedstock particles are deposited in a molten or semimolten condition to form the coating. The spraying molten parts of the particles could undergo some dehydroxylation according to the reaction (1) (Ref 44):



Thus the HAp crystalline phase consists of unmolten, or partially molten, particles and crystallized HAp particles form the melt. Moreover, some authors have suggested that the removal of structural water from the lattice of hydroxyapatite produces a solid solution of hydroxyapatite and oxyapatite or, alternatively, a combination of both (Ref 38). Some hydroxyl-deficient regions which do not form the amorphous phase can undergo crystallization to oxyapatite if the cooling rate is slower than a critical value of formation of the amorphous phase (Ref 45).

It is quite difficult to distinguish HAp from OHAp with a qualitative x-ray diffraction pattern. Deeper investigation was carried out by x-ray diffraction using Rietveld analysis and FTIR. It was observed that the (001) diffraction peaks of the coatings were shifted to lower angles suggesting that the *c*-axis of the unit cell of the HAp was longer in the as-sprayed coatings than in the feedstock powder. It was reported by other authors that the *c*-axis of the unit cell of the OHAp is slightly larger than HAp (Ref 45). The main proof of the presence of OHAp in the

as-sprayed coating was the FTIR spectra, where no evidence of the libration mode at 630 cm^{-1} of the hydroxyl group was observed. Thus the crystalline phase in the as-sprayed coating is supposed to be a solid solution of oxyapatite, oxyhydroxyapatite or, alternatively, a combination of HAp and OHAp/OAp.

Amorphous materials are commonly obtained by rapid cooling from molten state. Fast cooling reduces the mobility of the atoms before they can pack into a more thermodynamically favorable crystalline state. Even though fast quenching is critical for the formation of ACP, it also depends on the complex structure of the hexagonal HAp unit cell. Vacancies located on hydroxyl sites strongly enforce the retention of the ACP. Some authors observed an increasing amorphicity in powders with a lower hydroxyl content (Ref 46). In consequence, it is difficult for the crystalline phase to form after the melting due to the quenching of the molten shell of the sprayed particles and to the removal of hydroxyl ions (Ref 47).

After the chemical etching of the as-sprayed coating, it was observed that the ACP phase was observed at the interface of every lamella, parallel to the interface substrate-coating and in the interface coating-substrate. A sprayed semimolten HAp particle can be understood as a three-shell structure. The outer shell of the sprayed particles is molten and dehydroxylated due to the heat, the intermediate layer is supposedly formed by a stoichiometric melt and the inner core is still solid and maintains the stoichiometry (Ref 48, 49). Once the sprayed particle arrives to the substrate the droplet spreads.

The coating is more amorphous at the interface substrate/coating than on the surface (Fig. 3(b)). The cooling rate of the first lamella was controlled by rapid heat dissipation to the metallic substrate. The dehydroxylated region near the substrate solidifies to ACP, but the area far away from the substrate crystallizes to form oxyapatite. Then, as consecutive layers are deposited, the cooling rate becomes much slower because the thermal conductivity of HAp [$0.72\text{--}2.16\text{ W/m}\cdot\text{K}$ (Ref 49-51)] is much lower than for Ti6Al4V. This results in more crystallization when the melt impacted onto previous deposited coating.

Amorphous calcium phosphate is a metastable phase and always tends to revert back to a more stable crystalline structure through a process of crystallization. Heat treatment at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for an hour accelerates the crystallization and leads to the increase of crystallinity of the HAp-sprayed coatings. The treatment was done in an air atmosphere furnace. It seems that atmospheric water molecules decrease the activation energy for the molecule diffusion and the free energy during the HAp crystal growth (Ref 52).

All ACP crystallized after the heat treatment giving a higher chemical stability against etching with the acidic solution (Fig. 5(b)). No evidence of amorphous phase was found. Furthermore, the *c*-axis length decreased and became more similar to that of the feedstock powder, so all the ACP was transformed to a solid solution of HAp, OHAp, or a combination of both.

The OHAp can transform to HAp by hydrolysis in order to decrease its free energy (Ref 40). The absorption

kinetics are mainly controlled by the partial pressure of water and the coating temperature. It is believed that residual stresses created during coating building up and structural imperfections in the coating can assist the transformation from oxyapatite to hydroxyapatite.

Scanning Electron Microscope observation showed the appearance of the coating surfaces were very similar before and after the heat treatment, so the crystallization do not affect the surface morphology. Cross section observation of the coatings show that porosity and cracks along the as-sprayed coating are reduced an hour after the heat treatment. The diffusion process that takes place at 700 °C will remove the cracks and pores on the coating with strong bonding between adjacent particles. The porosity influences the physical and mechanical characteristics of the coatings. A balance in the degree of porosity should be established since too high a porosity will affect the mechanical strength of the coating, but a porous structure also allows bone in growth, helping the implant fixation. Further in vitro and in vivo testing will provide information about how these coatings interact with the surrounding tissues.

Hydroxyapatite coatings behave differently in SBF depending on the heat treatment after spraying. Initially, amorphous (as-sprayed) coatings show a surface with tightly adhered splats with pores and cracks involved and small (>1 µm) unmolten particles (Fig. 6). The surface coating morphology changed after aging in Kokubo's solution for 1 day. Cracking is more intensive to the as-sprayed coating and an uniform layer of apatite was formed on the HAp coating after 14 days of immersion in Kokubo's SBF. Apatite nucleates and grows in cauliflower structure on amorphous coatings. It seems that this phenomenon indicates a higher bioactivity and an accelerated nucleation of the apatite on the HVOF-sprayed HAp coating. Due to instantaneous dissolution of ACP in the first hours, the concentrations of Ca^{2+} and HPO_4^{2-} increase to a maximum beyond their original concentrations in SBF after the immersion of the as-sprayed coatings. Once the solubility product of apatite has been reached and exceeded precipitation of secondary Ca-deficient defect apatite starts. This defect apatite in time tends to absorb Ca ions from the SBF. This effect was not observed for heat-treated coatings that do not contain enough ACP to establish a high concentration level of Ca^{2+} and HPO_4^{2-} .

It was seen that the adhesion strength in as-sprayed coating decreases considerably after aging in SBF, but the adhesion remains unchanged for the crystalline coatings. An adhesive-cohesive failure was found before immersion while a completely adhesive failure was found after immersion in as-sprayed coatings. Therefore, these results corroborate the evidence of the concentration of ACP on the interface substrate/coating of the as-sprayed coatings. The bond strength values are higher than those found in the literature for other thermal spraying techniques (Ref 53, 54). However, heat-treated coatings adhere better to the substrate due to the lack degradation in SBF and lower porosity, but show a low level of biomimetic activity to form secondary apatite on the surface in contact with SBF. A balance between the biomimetic activity of the

as-sprayed coatings and the positive effect on the adhesive strength of the crystalline coatings should be taken into account. Both properties are desirable in a biocompatible coatings and efforts are moving in this direction.

5. Conclusion

- Hydroxyapatite coatings deposited by HVOF spraying show similar advantages as coatings obtained by APS, but with higher crystallinity: the as-sprayed coatings were found to contain only 18% of ACP. Since in accordance with Standard ISO 13779-2 (Ref 55) the crystalline content of HAp in a coating shall not be less than 45%, so HVOF is a promising method to obtain high crystalline HAp coatings.
- The amorphous phase concentrates at the interface substrate/coating due to the different temperatures between the substrate and the solidifying particles. It was also found at the interface of every lamella where the molten layer was formed during spraying.
- Heat treatment of the coating allows crystallization of the ACP present in the coatings. XRD analysis confirms that the ACP transforms directly to HAp and not to other calcium phosphate phases. Crystallization was also confirmed by chemical etching.
- Potential biomimetic activity was observed in as-sprayed coatings as calcium phosphate copiously precipitated at the coating surface after immersion in SBF. On the other hand, heat-treated coatings adhere better to the substrate due to the lack degradation of ACP in SBF and lower porosity, but show a low level of biomimetic activity to form secondary apatite on the surface in contact with SBF.
- The HVOF-sprayed HAp coating exhibited high bond strength. The bond strength decreases for the as-sprayed coatings after immersion in SBF, but it is constant for the heat-treated coatings. This phenomenon is related to the amorphous phase dissolution at the interface substrate-coating in as-sprayed coatings.

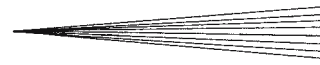
Acknowledgments

The authors want to thank the Generalitat de Catalunya for funding through the project 2001SGR00145 and the grant 2003FI 00384.

References

1. W. Suchanek and M. Yoshimura, Processing and Properties of Hydroxyapatite-based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implants, *J. Mater. Res.*, 1998, **13**(1), p 94-117
2. K. de Groot, J.G.C Wolke, and J.A. Jansen, Calcium Phosphate Coatings or Medical Implants, *Proc. Inst. Mech. Eng. [H]*, 1998, **212**(2), p 137-147
3. R.G.T. Geesink, K. de Groot, and C.P.A.T. Klein, Chemical Implant Fixation using Hydroxylapatite Coatings. The Development of a Human Total Hip Prosthesis for Chemical Fixation to Bone using Hydroxyl-apatite Coatings on Titanium Substrates, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, 1987, **225**, p 147-170

4. C.A. Simmons, N. Valiquette, and R.M. Pilliar, Osseointegration of Sintered Porous-surfaced and Plasma spray-coated Implants: An Animal Model Study of Early Postimplantation Healing Response and Mechanical Stability, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1999, **47**(2), p 127-138
5. G. Willmann, Coating of Implants with Hydroxyapatite-Material. Connections between Bone and Metal, *Adv. Eng. Mat.*, 1999, **1**(2), p 95-105
6. W.L. Jaffe and D.F. Scott, Total Hip Arthroplasty with Hydroxyapatite-Coated Hip Implants, *J. Bone Joint Surg. Am.*, 1996, **78**(12), p 1918-1934
7. W. Weng and J.L. Baptista, Alkoxide Route for Preparing Hydroxyapatite and its Coating, *Biomaterials*, 1998, **19**(1-3), p 125-131
8. D. Shi, G. Jiang, and J. Bauer, The Effect of Structural Characteristics on the In vitro Bioactivity of Hydroxyapatite, *J. Biomed. Res. Appl. Biomater.*, 2002, **63**(1), p 71-78
9. Y. Fu, A.W. Batchelor, and K.A. Khor, Fretting Wear Behavior of Thermal Sprayed Hydroxyapatite Coating Lubricated with Bovine Albumin, *Wear*, 1999, **230**(1), p 98-102
10. O.S. Yildirim, B. Aksakal, H. Celik, Y. Vangolu, and A. Okur, An Investigation of the Effects of Hydroxyapatite Coatings on the Fixation Strength of Cortical Screws, *Med. Eng. Phys.*, 2005, **27**(3), p 221-228
11. A.M. Ektesabi and M. Hamdi, Characterization of Calcium Phosphate Bioceramic Films using Ion Beam Analysis Techniques, *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **153**(1), p 10-15
12. Y. Yang, K.H. Kim, and J.L. Ong, A Review on Calcium Phosphate Coatings Produced using a Sputtering Process-an Alternative to Plasma Spraying, *Biomaterials*, 2005, **26**(3), p 327-337
13. H.M. Kim, Ceramic Bioactivity and Related Biomimetic Strategy, *Curr. Opin. Sol. State Mat. Sci.*, 2003, **7**(4-5), p 289-299
14. S. Leeuwenburgh, P. Layrolle, F. Barrère, J. de Bruijn, J. Schoonman, C.A. van Blitterswijk, and K. de Groot, Osteoclastic Resorption of Biomimetic Calcium Phosphate Coatings In vitro, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2001, **56**(2), p 208-215
15. J. Fernández, M. Gaona, and J.M. Guilemany, Tribological Study of Plasma Hydroxyapatite Coatings, *Bioceramics 16, Key Eng. Mat.*, 2004, **254-256**, p 383-386
16. N. Aebli, J. Krebs, H. Stich, P. Schawald, M. Walton, D. Schwenke, H. Gruner, B. Gasser, and J.C. Theis, In vivo Comparison of the Osseointegration of Vacuum Plasma Sprayed Titanium and Hydroxyapatite Coated Implants, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2003, **66A**(2), p 356-363
17. J. Fernández, J. M. Guilemany, and M. Gaona, High Crystallinity Degree Hydroxyapatite Coatings using HVOF Spraying, *Conference Proceedings ITSC, May 2-4, 2005, Basel, Switzerland* (ISBN 3-87155-793-5) Ed., DVS/IIW/ASM-TSS, 2005, p 1219-1224
18. L. Sun, C.C. Berndt, K.A. Khor, and A. Kucuk, Material Fundamentals and Clinical Performance of Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coatings: A Review, *J. Biomed. Mater. Res. Appl. Biomater.*, 2001, **58**(5), p 570-592
19. L. Sun, C.C. Berndt, K.A. Khor, H.N. Cheang, and K.A. Gross, Surface Characteristics and Dissolution Behavior of Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coating, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2002, **62**(2), p 228-236
20. P. Chean and K.A. Khor, Addressing Processing Problems Associated with Plasma Spraying of Hydroxyapatite Coatings, *Biomaterials*, 1996, **17**(5), p 537-544
21. V. V. Sobolev, J.M. Guilemany, and J. Nutting, *High Velocity Oxyfuel Spraying. Theory, Structure-Property Relationships and Applications*, Leeds (UK), Maney, 2004, p. 7-17, ISBN 1-902653-72-6
22. K.A. Khor, A. Vreeling, Z.L. Dong, and P. Cheang, Laser Treatment of Plasma Sprayed HA coating, *Mater. Sci. Eng. A.*, 1999, **266**(1), p 1-7
23. Y. Fu and A.W. Batchelor, Hot Isostatic Pressing of Hydroxyapatite Coating for Improved Fretting Wear Resistance, *J. Mat. Sci. Lett.*, 1998, **17**(20), p 1695-1696
24. Y.W. Gu, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor, and P. Cheang, Spark Plasma Sintering of Hydroxyapatite, *Biomaterials*, 2002, **23**(1), p 37-43
25. C.F. Feng, K.A. Khor, S.W.K. Kweh, and P. Cheang, Thermally Induced Crystallization of Amorphous Calcium Phosphate in Plasma Spheroidised Hydroxyapatite Powders, *Mater. Lett.*, 2002, **46**(4), p 229-234
26. Z.E. Erkmen, The Effect of Heat Treatment on the Morphology of D-Gun Sprayed Hydroxyapatite Coatings, *J. Biomed. Mater. Res.: Appl. Biomater.*, 1999, **48**(6), p 861-868
27. H. Li, K.A. Khor, and P. Cheang, Properties of Heat-treated Calcium Phosphate Coatings Deposited by High-velocity Oxy-fuel (HVOF) Spray, *Biomaterials*, 2002, **23**(10), p 2105-2112
28. J.R. Davis, Ed., *Metals Handbook*, 9th ed. (Metals Park, Ohio), American Society for Metals, 1998, p 575-588, ISBN 0871706547 (prepared under the direction of the ASM International Handbook Committee)
29. R.M. Wilson, J.C. Elliott, and S.E.P. Dowker, Rietveld Refinement of Crystallographic Structure of Human Dental Enamel Apatites, *Am. Miner.*, 1999, **84**, p 1406
30. T. Kokubo, H. Kushitani, and S. Sakka, Solutions Able to Reproduce In vivo Surface-structure Changes in Bioactive Glass-ceramic A-W3, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1990, **24**(6), p 721-734
31. Standard Test Method for Tension Testing of Calcium Phosphate and Metal Coatings, F1147-01, ASTM Standards on disc, Philadelphia, Pa, ASTM, 2001
32. Card No. 9-432, Powder Diffraction File: Inorganic Phases, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, 1986
33. R.M. Wilson, J.C. Elliott, S.E.P. Dowker, and R.I. Smith, Rietveld Structure Refinement of Precipitated Carbonate Apatite using Neutron Diffraction Data, *Biomaterials*, 2004, **25**(11), p 2205-2213
34. T. Leventouri, Synthetic and Biological Hydroxyapatites: Crystal Structure Questions, *Biomaterials*, 2006, **27**(18), p 3339-3342
35. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (New York), Wiley, 1986, ISBN 0-471-01066-9472-478
36. R.S. Lima, K.A. Khor, H. Li, P. Cheang, and B.R. Marple, HVOF Spraying of Nanostructured Hydroxyapatite for Biomedical Applications, *Mat. Sci. Eng. A*, 2005, **396**(1-2), p 181-187
37. H.C. Gledhill, I.G. Turner, and C. Doyle, Direct Morphological Comparison of Vacuum Plasma Sprayed and Detonation Gun Sprayed Hydroxyapatite Coatings for Orthopaedic Applications, *Biomaterials*, 1999, **20**(4), p 315-322
38. K.A. Gross, C.C. Berndt, R. Dinneber, and P. Stephens, Oxyapatite in Hydroxyapatite Coatings, *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**(15), p 3985-3991
39. I. Rehman and W. Bonfield, Characterization of Hydroxyapatite and Carbonated Apatite by Photo Acoustic FTIR Spectroscopy, *J. Mater. Sci: Mat. Med.*, 1997, **8**(1), p 1-4
40. J. C. Elliot. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates, *Studies in Inorganic Chemistry* (Amsterdam), Elsevier, 1994 ISBN: 0-444-81582-1
41. J. Li, H. Liao, and M. Sjöström, Characterization of Calcium Phosphates Precipitated from Simulated Body Fluid of Different Buffering Capacities, *Biomaterials*, 1997, **18**(10), p 743-747
42. K. Hyakuna, T. Yamamuro, Y. Kotoura, M. Oka, T. Nakamura, T. Kokubo, and H. Kushitani, Surface Reactions of Calcium Phosphate Ceramics to Various Solutions, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1990, **24**(4), p 471-478
43. S.R. Radin and P. Ducheyne, Plasma Spraying Induced Changes in Calcium Phosphate Ceramics and Effect on In vitro Stability, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 1992, **3**(1), p 33-42
44. G. Montel, G. Bonel, J.-C. Trombe, J.-C. Heughebaert, and C. Rey, Progres dans le domaine de la chimie des composés phosphores solides a structure d'apatite. Application a la biologie et au traitement des minerais, *Pure Appl. Chem.*, 1980, **52**, p 973-987
45. K.A. Gross and C.C. Berndt, Thermal Processing of Hydroxyapatite for Coating Production, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1998, **39**(4), p 580-587
46. J. Weng, X.G. Liu, X.D. Li, and X.D. Zhang, Intrinsic Factors of Apatite Influencing its Amorphization during Plasma-spray Coating, *Biomaterials*, 1995, **16**(1), p 39-44
47. K.A. Gross, C.C. Berndt, and H. Herman, Amorphous Phase Formation in Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coatings, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1998, **39**(3), p 407-414
48. K. A. Khor and P. Cheang, "Characterization of Plasma-sprayed Hydroxyapatite Powders and Coatings," *Thermal Sprayed Coatings. Research, Design and Applications*, C.C. Berndt and T.F. Bernecki, Ed., ASM International, Anaheim, CA, 1993, p 347-352



49. S. Dyshlovenko, B. Pateyron, L. Pawlowski, and D. Murano, Corrigendum to "Numerical Simulation of Hydroxyapatite Powder Behaviour in Plasma Jet", [*Surf. Coat. Technol.* 2004, **179**, p 110-117] *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **187**, p 408-409
50. S. Maruno, K. Hayashi, Y. Sumi, Y.F. Wan, and H. Iwata, *CRC Handbook of Bioactive Ceramics*, 2nd ed. T. Yamamuro, L.L. Hench, and J. Wilson, Ed., CRC Press, Boca Raton, USA, 1991, p 187-193
51. L. Sun, C.C. Berndt, R.S. Lima, A. Kucuk, and K.A. Khor, Effects of Spraying Parameters on Phase Formation and Distribution in Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings, *International Thermal Spray Conference 2000. Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, C.C. Berndt, Ed., May 8-11, 2000 (Montréal, Québec, Canada), ASM International, 2000
52. J. Chen, W. Tong, Y. Cao, J. Feng, and X. Zhang, Effect of atmosphere on phase transformation in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings during heat treatment, *J. Biomed. Mat. Res.*, 1997, **34**(1), p 15-20
53. Y.C. Tsui, C. Doyle, and T.W. Clyne, Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrates Part 1: Mechanical Properties and Residual Stress Levels, *Biomaterials*, 1998, **19**(22), p 2015-2029
54. P.L. Silva, J.D. Santos, F.J. Monteiro, and J.C. Knowles, Adhesion and Microstructural Characterization of Plasma-sprayed Hydroxyapatite/glass ceramic Coatings onto Ti-6Al-4V, *Surf. Coat. Tech.*, 1998, **102**(3), p 191-196
55. ISO 13779-2 Implants for Surgery—Hydroxyapatite—Part 2: Coating of Hydroxyapatite, International Organization for Standardization

A
U
T
H
O
R

P
R
O
O
F

Peer Reviewed

6.3.1 Ampliación de resultados de la caracterización de los recubrimientos de HA obtenidos por HVOF con las condiciones optimizadas y de los totalmente cristalinos.

Además de los resultados mostrados en el artículo anterior se realizaron otros ensayos de índole complementaria.

6.3.1.1 Difracción de rayos X de ángulo rasante

La difracción por rayos X de ángulo rasante permite la determinación de perfiles de composición en función de la profundidad. Para conseguir este perfil de difractogramas se desbastó el recubrimiento hasta obtener espesores de 45, 30 y 15 μm y se realizaron los difractogramas a ángulos de difracción bajos (1°). En la Figura 6-1 se muestra el perfil de los difractogramas respecto a la profundidad del recubrimiento de HA, observándose que cuantitativamente no se aprecian diferencias significativas en la composición del recubrimiento.

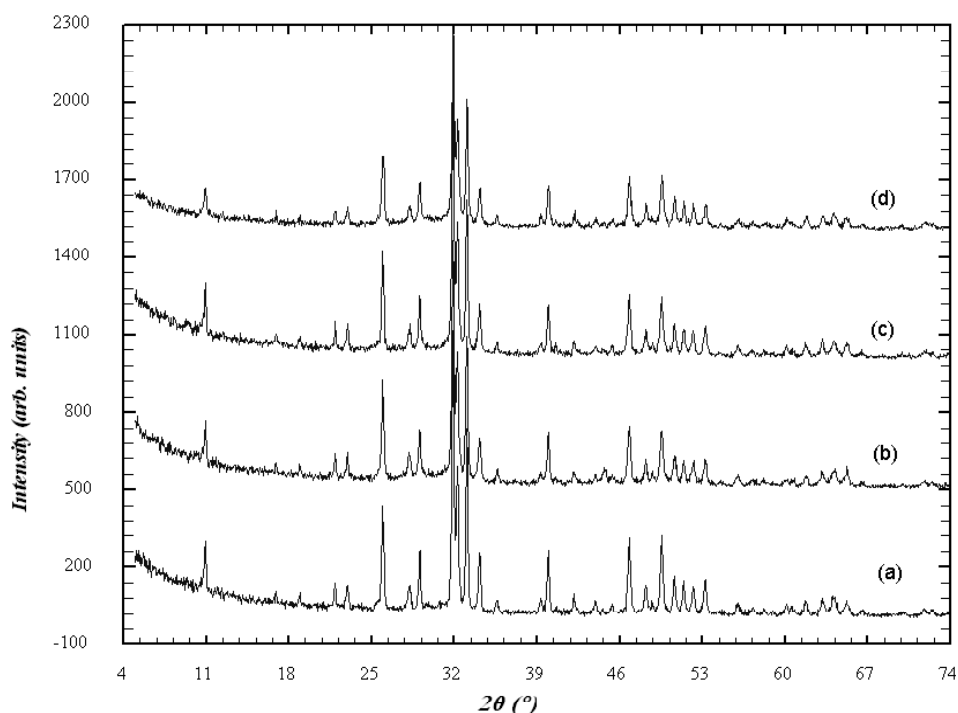


Figura 6-1: Difractogramas de obtenidos mediante la técnica de ángulo rasante para el recubrimiento obtenido con las condiciones optimizadas. (a) 60 μm (b) 45 μm (c) 30 μm (d) 15 μm de las superficie del recubrimiento.

6.3.1.2 Ensayos de inmersión en SBF.

En el artículo “*Effect of heat treatments on HVOF hydroxyapatite coatings*” se mostró como evolucionaba la morfología superficial de los recubrimiento con el tiempo de inmersión en SBF. Se observó como tras 1 día de inmersión se formaban precipitados sobre las superficies parcialmente amorfas, mientras que las superficies totalmente cristalinas no experimentaban ninguna diferencia. Si se observan éstos precipitados a más aumentos se observa una gran contaminación bacteriana que provoca que la superficie de la apatita depositada sea porosa (Figura 6-2) [9]. Esta contaminación podría ser debida a que estos ensayos no se realizaron en condiciones estériles. En la Figura 6-3 se muestra la uniformidad de la sección transversal de esta capa de precipitados tras 5 días de inmersión.

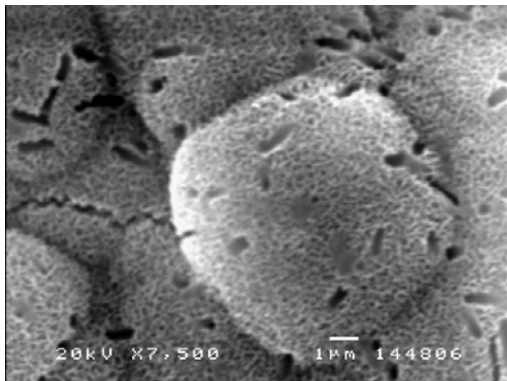


Figura 6-2: Micrografía de un recubrimiento parcialmente amorfo después de 14 días de inmersión en SBF. Se observa una gran contaminación bacteriana. (MEB x7500)

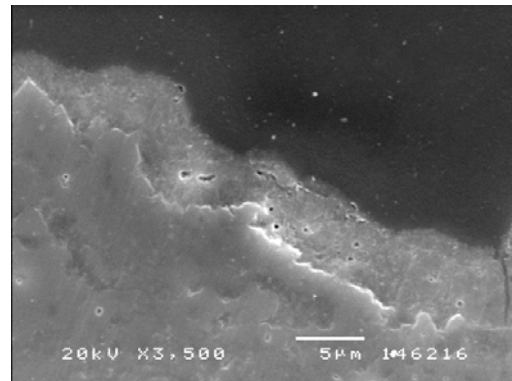


Figura 6-3: Micrografía de la sección transversal de recubrimiento de HA parcialmente amorfo después de 5 días de inmersión en SBF. (MEB x3500)

Para conocer la composición química de esta capa se utilizó la técnica de XPS. Tras el ensayo de inmersión los recubrimientos fueron lavados con agua desionizada para eliminar posibles restos de sales minerales. En las tablas 6-1 y 6-2 se muestran los resultados de la variación de la concentración atómica Ca, P y otros elementos en la superficie de los dos recubrimientos.

Tabla 6-1: Valores de la concentración atómica (% atómico) sobre la superficie del recubrimiento de HA parcialmente amorfo y relación atómica Ca/P

	Sin inmersión		1 día inmersión		7 días inmersión	
	Sin decapar	Decapado	Sin decapar	Decapado	Sin decapar	Decapado
Ca2p	13,36	32,61	14,62	20,55	17,78	26,93
P2p	8,03	19,47	8,87	12,75	10,83	16,57
O1s	38,82	38,87	48,32	46,54	37,87	36,36
S2p			0,75	0,94	0,55	1,03
Mg KLL			0,54	0,24	0,77	0,59
C1s	39,79	7,56	26,9	17,57	32,2	16,98
Ar2p		1,49		1,41		1,54
Ca/P	1,67	1,67	1,65	1,61	1,64	1,63

Tabla 6-2: Valores de la concentración atómica (% atómico) de la superficie del recubrimiento de HA totalmente cristalino y relación atómica Ca/P

	Sin inmersión		1 día inmersión		7 días inmersión	
	Sin decapar	Decapado	Sin decapar	Decapado	Sin decapar	Decapado
Ca2p	13,78	23,45	13,56	25,72	12,95	22,73
P2p	8,29	14,03	8,13	15,36	7,72	13,51
O1s	39,82	53,79	38,45	48,65	36,09	55,30
C1s	38,11	6,98	39,86	8,53	43,24	6,76
Ar2p		1,75		1,74		1,70
Ca/P	1,67	1,68	1,67	1,66	1,68	1,68

Como se observa en las tablas 6-1 y 6-2, en las capas de apatita depositada sobre los recubrimientos parcialmente amorfos se detecta la presencia de Mg y S y un aumento de la concentración de C respecto al recubrimiento sin inmersión. La existencia de C en la capa depositada puede indicar que se trata de una apatita carbonatada. Así mismo la relación Ca/P es inferior al 1,67 de la HA estequiométrica. Por el contrario, en los recubrimientos totalmente cristalinos no se detectó la presencia de otros elementos diferentes a los de su composición química original, ni tampoco el aumento de la cantidad de C comparado cuando el recubrimiento no ha estado en inmersión.

6.3.1.3 Resistencia al desgaste por fricción

Se realizaron ensayos de desgaste por fricción a 37°C y bajo inmersión en SBF de la misma manera que para los recubrimientos obtenidos por APS. Como puede observarse en la Tabla 6-3 se han obtenido valores del coeficiente de fricción y del volumen perdidos menores para los recubrimientos totalmente cristalinos.

Tabla 6-3: Valores obtenidos del coeficiente de fricción y volumen perdido para los dos recubrimientos estudiados. Los valores se muestran como la media \pm desviación estándar de tres ensayos.

	Coeficiente de fricción	Volumen perdido (mm ³)	Coeficiente de fricción	Volumen perdido (mm ³)
	5 N		10N	
HVOF	0,199 \pm 0,010	0,101 \pm 0,025	0,236 \pm 0,015	0,150 \pm 0,033
HVOF 100% cristalino	0,185 \pm 0,012	0,080 \pm 0,015	0,190 \pm 0,010	0,093 \pm 0,021

Así como ocurrió con los recubrimientos obtenidos por APS, el examen del camino de desgaste del recubrimiento de HA mediante MEB muestra una delaminación y fractura del recubrimiento (Figuras 6-4 y 6-5). De igual forma, los análisis por EDS de los caminos de desgaste confirmaron la presencia de Ca, P y O, por lo que se descartó que se hubiera depositado material de la bola de alúmina.

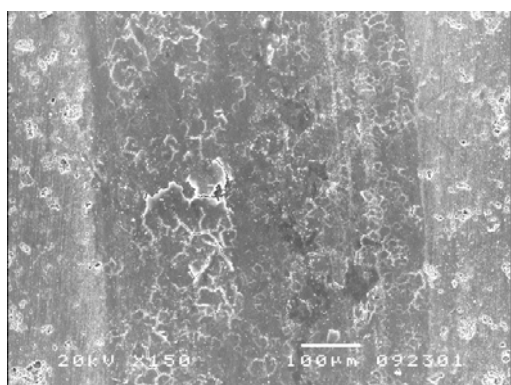


Figura 6-4 Delaminación del camino de desgaste para el recubrimiento de HA. (MEB x150)

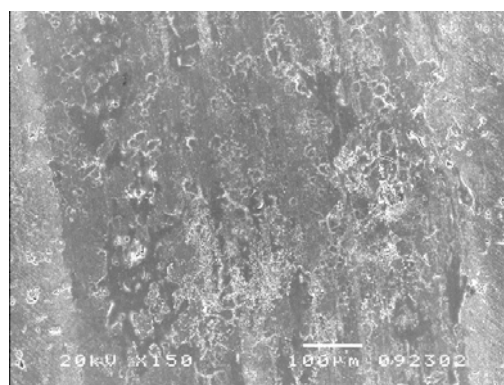


Figura 6-5: Delaminación del camino de desgaste del recubrimiento de HA tratado térmicamente. (MEB x150)

6.3.2 Resultados de las propuestas para mejorar la adherencia.

6.3.2.1 Tratamientos térmicos

La literatura indica que el rango de temperaturas de cristalización del ACP a HA es de 500-700°C [10, 11]. Para conocer esta temperatura para los recubrimientos obtenidos se realizaron varios tratamientos térmicos a diferentes tiempos (30 min y 60 min) y temperaturas (500, 600 y 700°C) y se calculó la cristalinidad mediante difracción de rayos X y el método Rietveld. El tratamiento térmico óptimo para la cristalización total del ACP del recubrimiento fue el de 700°C, durante 1 hora ya que los otros tratamientos térmicos estudiados a temperaturas inferiores no producían la cristalización total del ACP de los recubrimientos.

Los resultados de la caracterización de estos recubrimientos se han mostrado en el artículo "*Effect of heat treatments on HVOF hydroxyapatite coatings*" que se compila en este capítulo.

6.3.2.2 Recubrimientos de cristalinidad gradual.

Como se observó en el capítulo 5 todos los recubrimientos obtenidos por HVOF presentaban una capa de ACP en la interfaz substrato-recubrimiento, por lo que fue imposible obtener un recubrimiento de cristalinidad gradual variando únicamente las condiciones de proyección. Para obtener un recubrimiento de estas características se realizó un tratamiento térmico (700°C, 1 hora) a un primer recubrimiento para su total cristalización y luego se volvió a proyectar una capa de HA con las condiciones optimizadas encima para obtener un recubrimiento compuesto por una superficie parcialmente amorfa y una interfaz cristalina .

En la Figura 6-6 se muestra la microestructura de los recubrimientos de cristalinidad gradual. La Figura 6-7 muestra el recubrimiento atacado por una disolución ácida y se observa como el recubrimiento de la interfaz 100% cristalino no ha sufrido

ninguna modificación, mientras que en el parcialmente amorfo hay una disolución preferencial de la fase ACP.

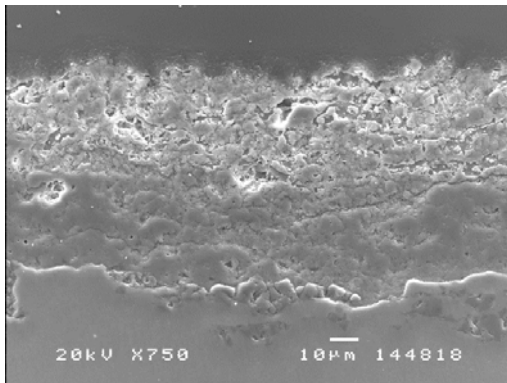


Figura 6-6 Recubrimiento de HA obtenido por HVOF con cristalinidad gradual. (MEB x750)

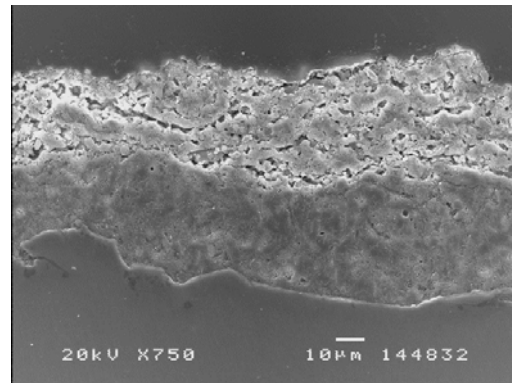


Figura 6-7: Ataque químico sobre el recubrimiento de cristalinidad gradual. El ataque disuelve preferencialmente la fase amorfa. (MEB x750)

El perfil de concentraciones de la sección transversal del recubrimiento obtenido por EDS no mostró diferencias significativas de la composición del recubrimiento. Se observó un incremento de Al_2O_3 en la interfaz por la pasivación de la superficie del sustrato Ti6Al4V cuando se somete al tratamiento térmico (Figura 6-8).

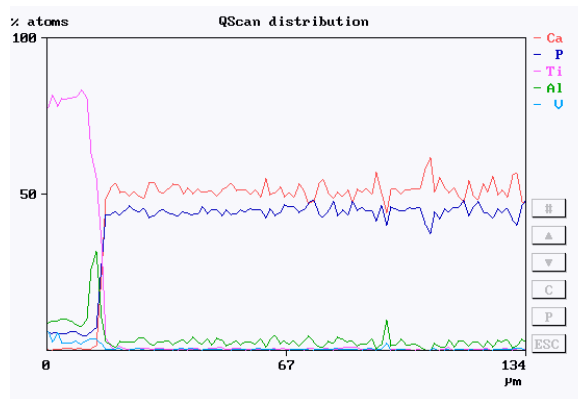


Figura 6-8: Perfil de la concentración atómica del recubrimiento de cristalinidad gradual

Al igual que sucedía con los recubrimientos de HA proyectados se observó la deposición de una capa de apatita sobre la superficie de los recubrimientos causada por la disolución preferencial del ACP y su posterior precipitación debido a la saturación del medio.

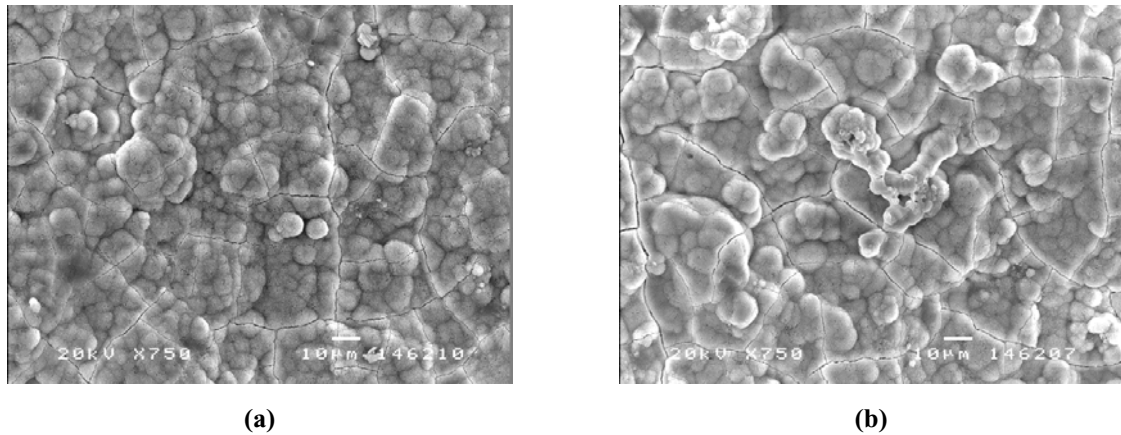


Figura 6-9: Deposición de apatita tras inmersión en SBF del recubrimiento con cristalinidad gradual. (a) 1 día de inmersión, (b) 7 días de inmersión (MEB x750)

La rugosidad, porosidad y composición química es la misma que los recubrimientos estudiados en el artículo “*Effect of heat treatments on HVOF hydroxyapatite coatings*”.

6.3.2.3 Calentamiento previo del sustrato

Con el fin de disminuir el gradiente térmico entre el sustrato metálico y las partículas de HA proyectadas, el sustrato se calentó previamente con la pistola de proyección. La evolución de la temperatura con el tiempo de proyección se midió mediante un termopar unido al sustrato y se observó que la temperatura máxima que alcanzaba el sustrato fue en todo momento inferior a 500°C (Figura 6-10).

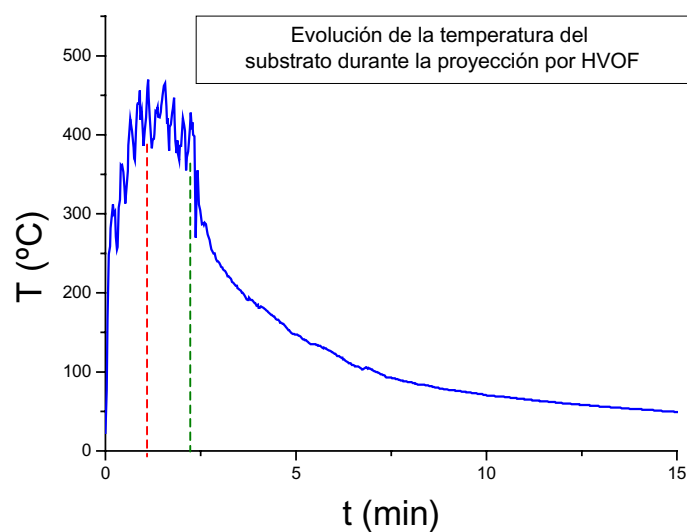


Figura 6-10: Evolución de la temperatura del sustrato con el proceso de proyección. La línea roja indica el momento en que empezó la deposición de HA sobre el sustrato tras su previo calentamiento, mientras que la línea verde indica el momento en que finalizó la deposición de HA.

En las Figuras 6-11 y 6-12 se muestran la sección transversal de los recubrimientos obtenidos. La estructura que presenta es muy similar a los obtenidos sin calentar previamente el sustrato y se sigue observando la concentración de una fase amorfa en la interfaz sustrato/recubrimiento.

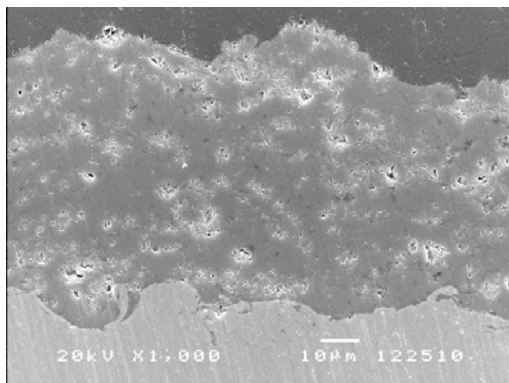


Figura 6-11: Recubrimiento de HA obtenido por HVOF donde se calentó previamente el recubrimiento (MEB x1000).

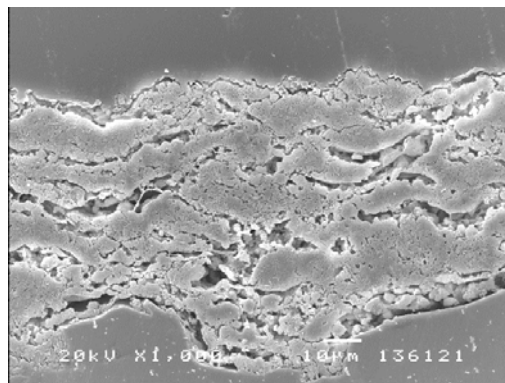


Figura 6-12: Recubrimiento de la Figura 6-11 atacado con HNO₃ (MEB x750).

Del mismo modo el espectro de FTIR es similar al de los recubrimientos proyectados sobre sustratos sin calentar. Se observó la banda a 3572 cm⁻¹ que se asigna a la vibración de tensión (*stretching*) simétrica del grupo hidroxilo por lo que confirma la presencia de HA en el recubrimiento.

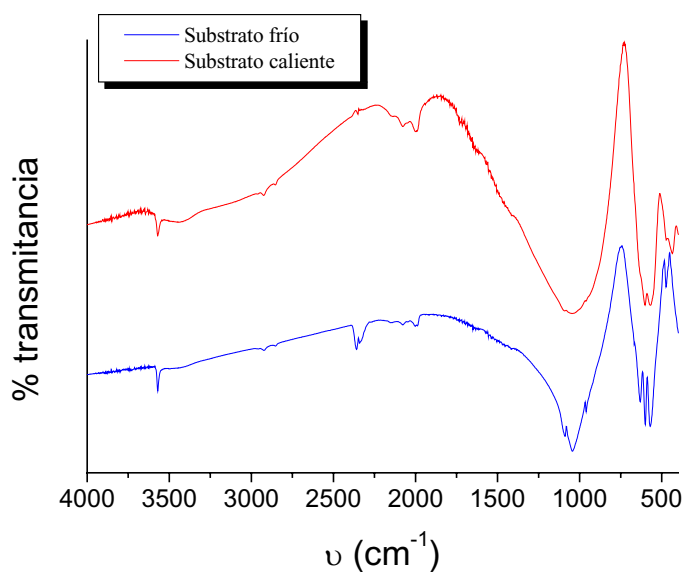


Figura 6-13: Espectro de FTIR de los recubrimiento obtenido con el sustrato frío y precalentado.

En la Figura 6-14 se muestran los difractogramas de los recubrimientos obtenidos con el sustrato precalentado y el sustrato frío. Los dos difractogramas son similares y la cuantificación mostró que la cristalinidad del recubrimiento con el sustrato precalentado fue de 82,9% por lo que no vario respecto al que no se precalentó el sustrato.

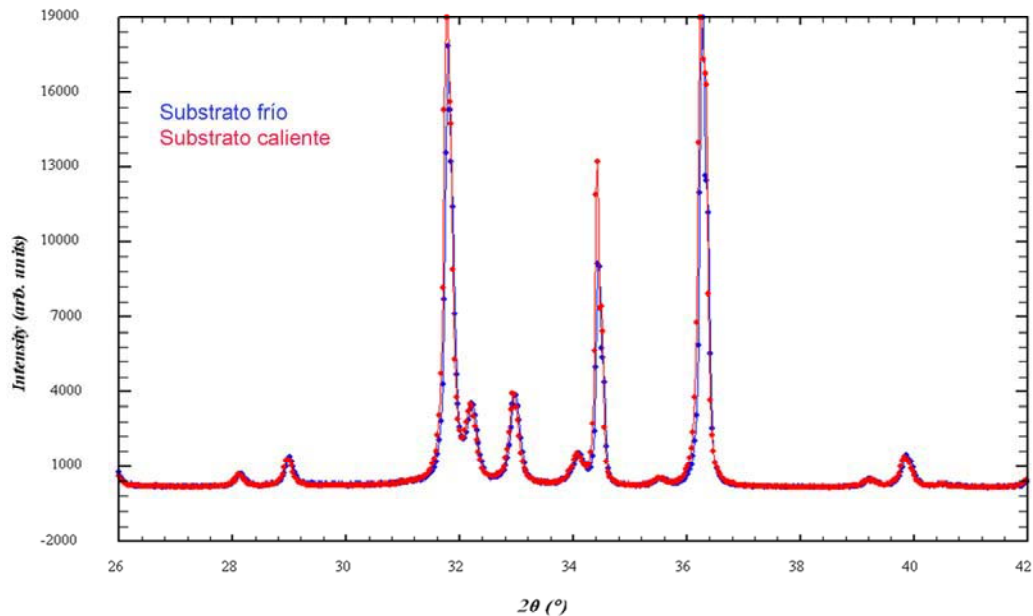


Figura 6-14: Comparación de los difractogramas de los recubrimientos obtenidos con el sustrato precalentado y frío. En azul se muestra el difractograma del recubrimiento con el sustrato frío y en rojo con el sustrato precalentado.

Los ensayos de inmersión realizados en SBF mostraron resultados similares a los obtenidos por los recubrimientos proyectados sobre un sustrato frío. Las micrografías muestran que sobre los recubrimientos se genera una estructura globular a partir del primer día de inmersión en SBF y que se van desarrollando y aumentando en tamaño a medida que transcurre el tiempo. La estructura globular fue identificada como de fosfato de calcio por EDS.

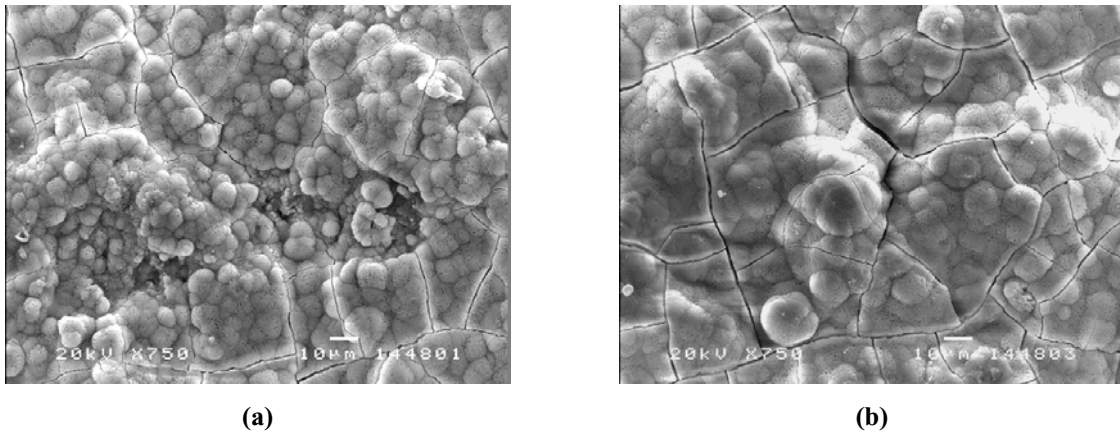


Figura 6-15: Deposición de apatita tras inmersión en SBF del recubrimiento obtenido previo calentamiento del sustrato. (a) 1 día de inmersión, (b) 7 días de inmersión (MEB x750)

6.3.2.4 Capas de anclaje

Para producir capas de anclaje se escogieron materiales cerámicos bioinertes como la titania (TiO_2) o la alúmina (Al_2O_3) y la circona estabilizada con itria ($\text{ZrO}_2.8\text{Y}_2\text{O}_3$). Estos materiales al ser cerámicos se acostumbran a proyectar mediante APS.

a) Polvos de proyección

Previamente a la proyección de las capas de anclaje se caracterizaron los diferentes polvos de proyección del mismo modo que se le realizó al polvo de HA.

a.1) $\text{ZrO}_2.8\text{Y}_2\text{O}_3$

El polvo de proyección de $\text{ZrO}_2.8\text{Y}_2\text{O}_3$ utilizado fue 203 NS de Sulzer Metco (Wohlen, Suiza). Como se observa en la Figura 6-16 el polvo de circona fue obtenido por spray dry tal y como indica su morfología esferoidal. La distribución granulométrica se presenta en forma de gráficas en la Figura 6-17 y se obtuvo un valor medio del tamaño de partícula de $64,59 \pm 30,51 \mu\text{m}$.

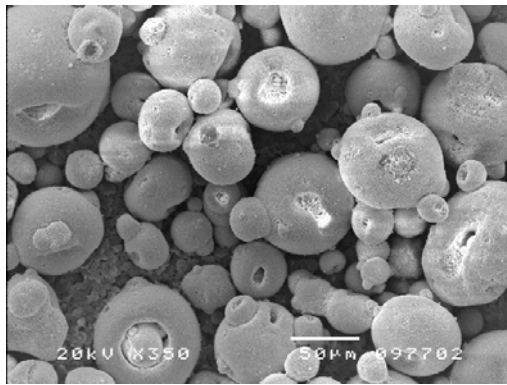


Figura 6-16: Superficie libre del polvo de $ZrO_2.8Y_2O_3$ 203 NS de Sulzer Metco. (MEB x350)

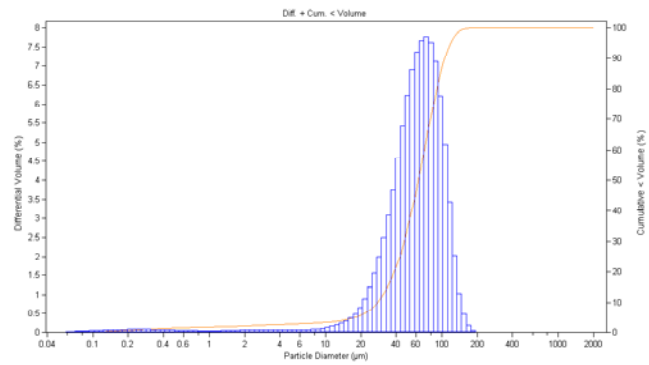


Figura 6-17: Distribución de tamaño de partículas del polvo de $ZrO_2.8Y_2O_3$. El volumen diferencial se expresa en barras y el volumen acumulado en forma de línea continua.

El difractograma del polvo $ZrO_2.8Y_2O_3$ se muestra en la Figura 6-18. Las dos únicas fases presentes son el ZrO_2 y Y_2O_3 . La circonita se encuentra en su fase estable a bajas temperaturas, que tal y como muestra el difractograma es la fase monoclinica

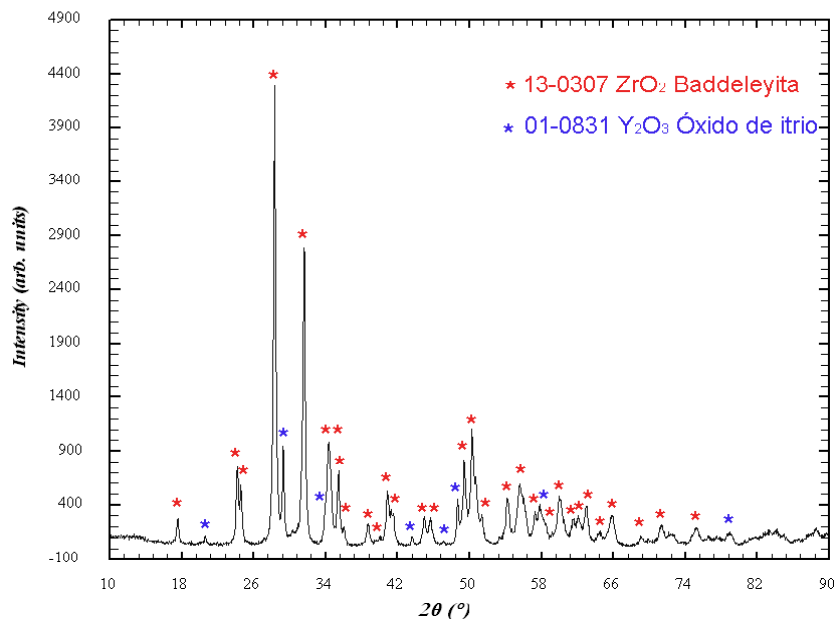


Figura 6-18: Difractograma del polvo $ZrO_2.8Y_2O_3$ 203 NS de Sulzer Metco

a.2) Al_2O_3

El polvo de alúmina utilizado fue Amdry 6062 de Sulzer Metco (Wohlen, Suiza). La morfología del polvo es facetada con presencia de cantos vivos. Esto se debe al proceso de obtención de este polvo; fundido y cuarteado. La fragilidad del cerámico

hace que se produzca esta morfología irregular y se pueda observar en la superficie de las partículas el clivaje típico de una rotura frágil. El tamaño partícula calculado mediante dispersión láser fue de $46,37 \pm 18,61 \mu\text{m}$.

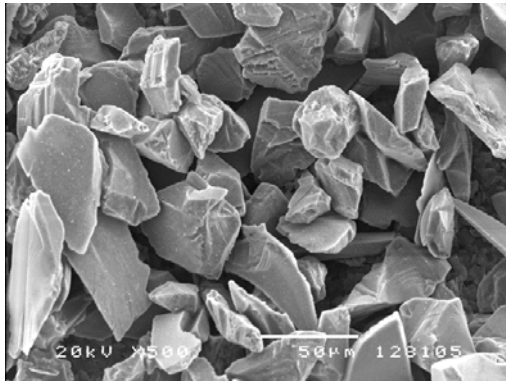


Figura 6-19: Superficie libre del polvo de Al₂O₃ Amdry 6062 (MEB x500)

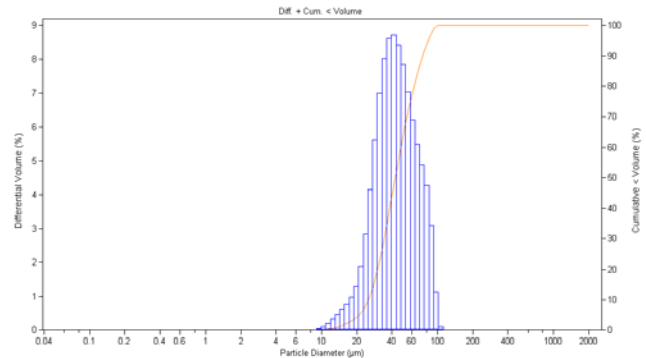


Figura 6-20 Distribución de tamaño de partículas del polvo de Al₂O₃. El volumen diferencial se expresa en barras y el volumen acumulado en forma de línea continua.

El difractograma de este polvo se muestra en la Figura 6-21. El polvo mayoritariamente está formado por α -Al₂O₃ (corindón) y una pequeña fracción de β -Al₂O₃.

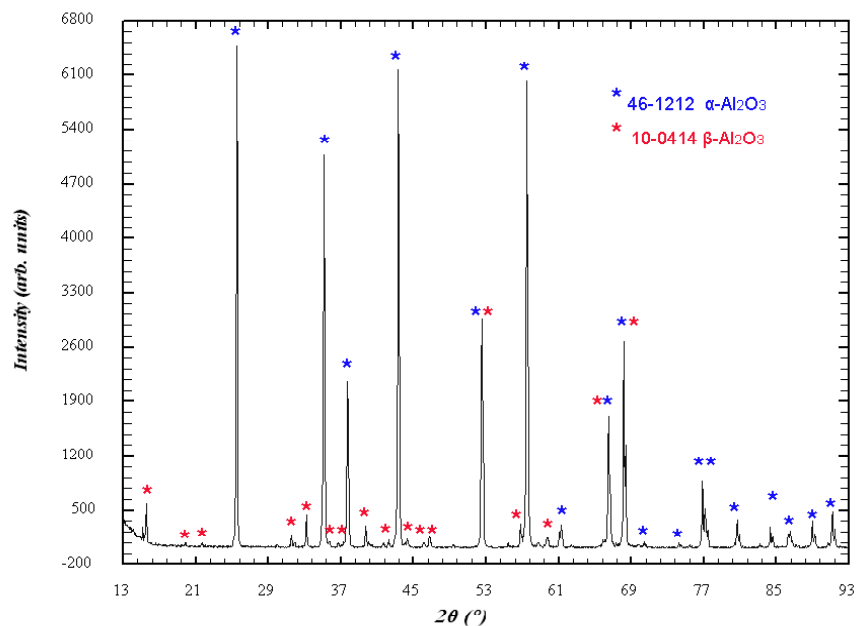


Figura 6-21: Difractograma del polvo de proyección Al₂O₃ Amdry 6062.

a.3) TiO₂

Por último, la morfología del polvo de TiO₂ XPT-DH-1102 se muestra en la Figura 6-22. Esta morfología indica que el polvo fue obtenido mediante aglomeración y sinterizado. El estudio de la distribución granulométrica mediante la técnica de análisis de tamaño de partícula por dispersión láser muestra una distribución en forma de campana de Gauss del volumen diferencial (Figura 6-23). El tamaño de partícula del polvo es de $33,43 \pm 10,14 \mu\text{m}$.



Figura 6-22 Superficie libre del polvo de TiO₂ XPT-DH-1102 (MEB x1000)

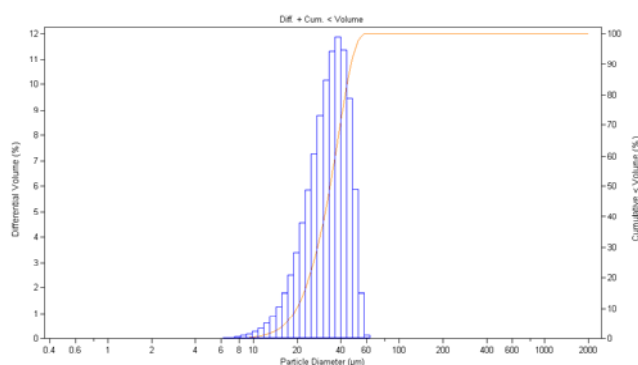


Figura 6-23 Distribución de tamaño de partículas del polvo de TiO₂. El volumen diferencial se expresa en barras y el volumen acumulado en forma de línea continua

El difractograma del polvo muestra la gran pureza de éste, siendo el rutilo la única fase presente (Figura 6-24).

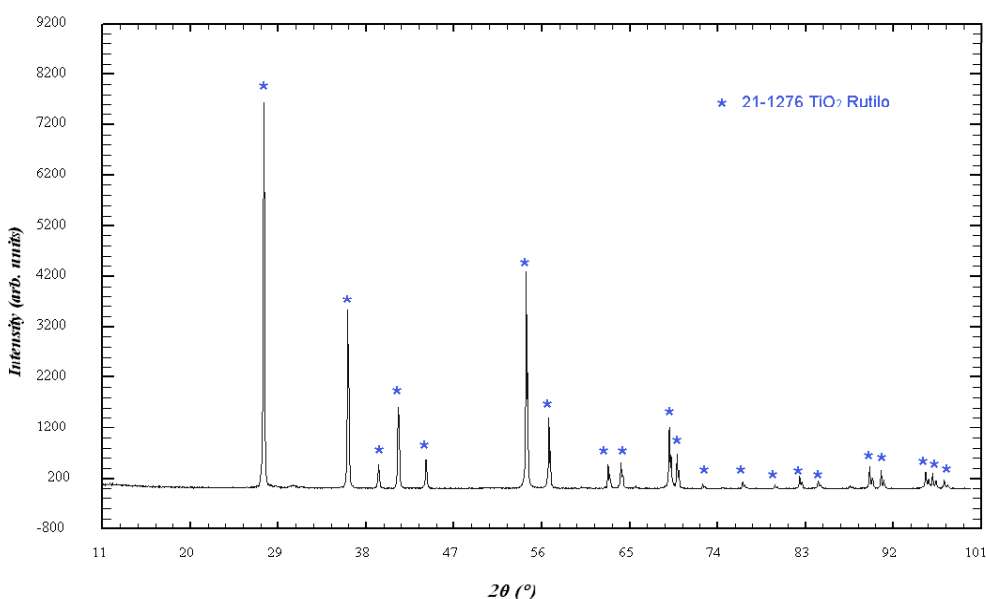


Figura 6-24: Difractograma del polvo de proyección TiO₂ XPT-DH-1102

b) Condiciones de proyección mediante APS de las capas de anclaje

En la Tabla 6-4 se muestran las condiciones de proyección optimizadas para la obtención de recubrimientos de $ZrO_2.8Y_2O_3$, TiO_2 y Al_2O_3 por APS. Estas condiciones se optimizaron de manera que se obtuviera la mayor rugosidad posible para un mejor anclaje de la capa de HA. Los resultados de la rugosidad de los diferentes recubrimientos no tienen diferencias significativas entre si (ANOVA $p < 0,05$).

Tabla 6-4: Condiciones de proyección por plasma atmosférico para recubrimientos de utilizados como capas de anclaje y sus respectivos valores de rugosidad y espesor depositado por capa.

	Gas primario Ar (l/min)	Gas secundario N ₂ (l/min)	Gas trans Ar (l/min)	SOD (mm)	Rugosidad (μ m)	espesor/capa (μ m)
$ZrO_2.8Y_2O_3$	25	12	2,6	120	$6,13 \pm 1,12$	20,4-21,5
Al_2O_3	35	12	3	140	$5,56 \pm 0,83$	18,3-22,4
TiO_2	47,5	13	3,6	140	$5,84 \pm 0,56$	12,4-17,3

c) Recubrimientos utilizados como capa de anclaje

c.1) Recubrimientos de $ZrO_2.8Y_2O_3$.

La utilización de circona como capa de anclaje se desestimó ya que los recubrimientos se descohesionaban del substrato. En la Figura 6-25 se muestra el hueco que aparece en la interfaz substrato-recubrimiento de circona. Para tener una buena unión de estos recubrimientos cerámicos se necesitan capas de anclaje como NiCrAlY, CoCrAlY o FeCrAlY [12] y éstas al no ser biocompatibles se desestimó su uso como capa de anclaje.

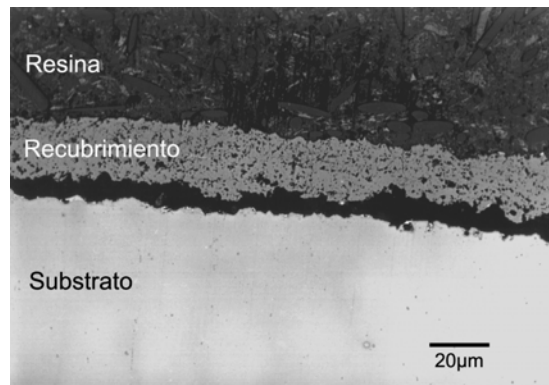


Figura 6-25: Micrografía de un recubrimiento de ZrO_2 obtenido por APS totalmente descohesionado del sustrato (MO).

Mediante difracción de rayos X se puede diferenciar la presencia de dos fases en el recubrimiento (Figura 6-26). De forma minoritaria y casi inapreciable esta presente la fase monoclinica de la circona (badeleyita) que inicialmente ya se encontraba en el polvo de partida y tras la proyección se forma mayoritariamente la fase tetragonal. La fase tetragonal es estable a altas temperaturas y la adición Y_2O_3 permite estabilizar esta fase a temperaturas bajas y que no se forme la estructura monoclinica.

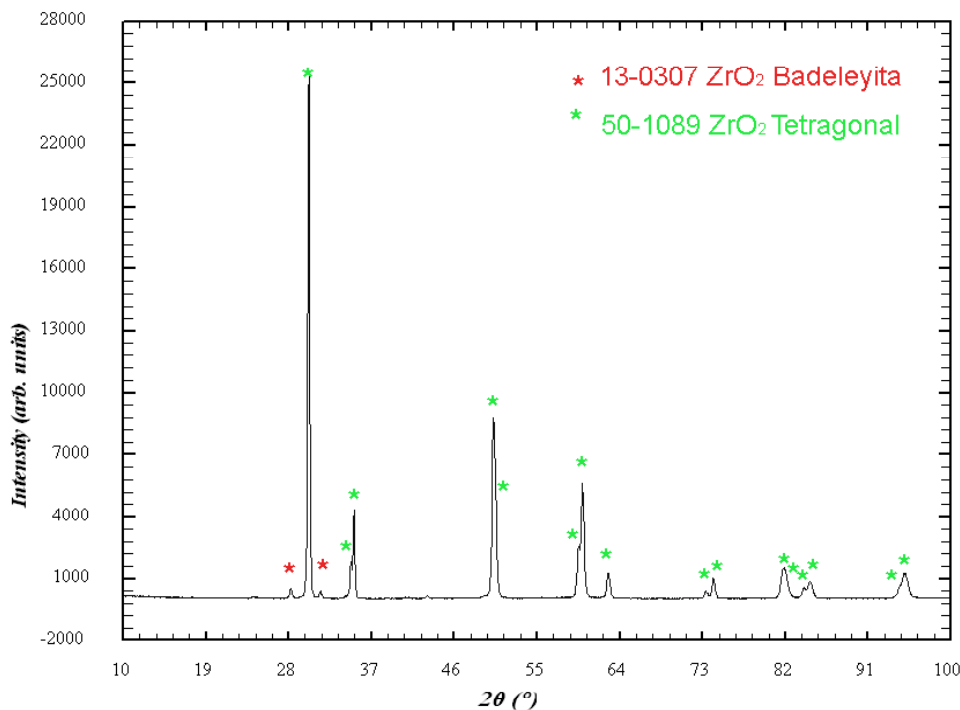
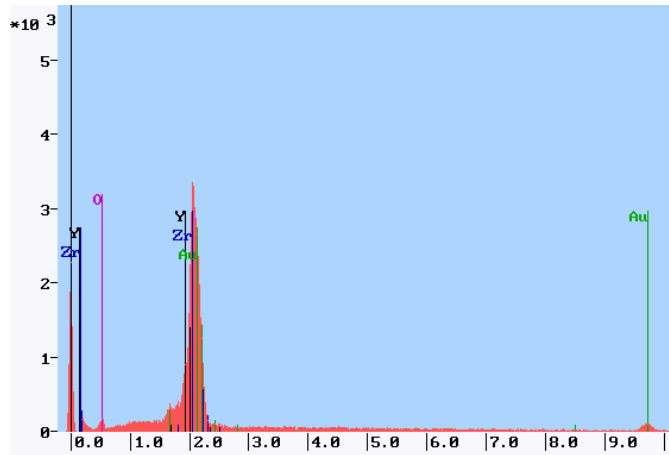


Figura 6-26: Difractograma de las fases presentes en los recubrimientos de circona obtenidos por APS

Mediante un análisis de EDS se confirmó la presencia de itria en el recubrimiento ya que no se encontraron fichas JCPDS de difracción de rayos X de circona estabilizada con itria (Figura 6-27).



Elemento	Porcentaje en peso
Zr	22,56 ± 1,2 %
Y	6,65 ± 0,7 %
O	70,79 ± 2,0 %

Figura 6-27. Análisis EDS del recubrimiento obtenido con el polvo $ZrO_{2.8}Y_{2}O_{3}$.

c.2) Recubrimientos de Al_2O_3

Como se muestra en la Figura 6-28 se han obtenido recubrimientos de alúmina por APS con buena adherencia substrato y una porosidad del $26 \pm 5 \%$. Esta porosidad también se observa en la micrografía de la superficie libre de la Figura 6-29.

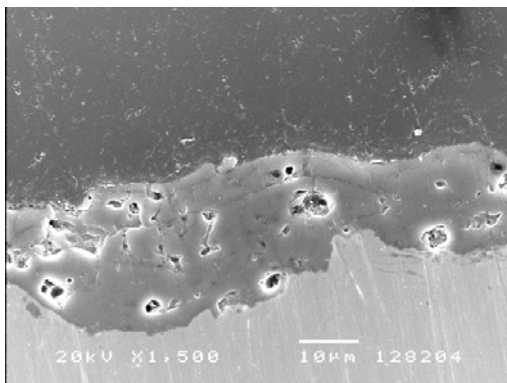


Figura 6-28 Sección transversal recubrimiento de

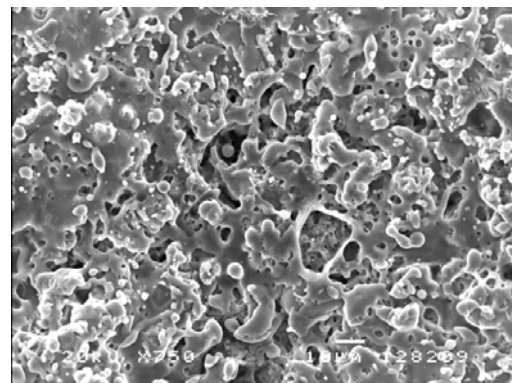


Figura 6-29: Superficie libre recubrimiento de

Debido a las elevadas temperaturas que alcanzan las partículas proyectadas las fases presentes en el recubrimiento son diferentes a las del polvo de partida (Figura 6-30). La fase mayoritaria del recubrimiento es la γ - Al_2O_3 que inicialmente en el polvo de proyección no aparecía, mientras que las fases mayoritarias en el polvo (α y β - Al_2O_3) son minoritarias en el recubrimiento. La presencia de hierro es debida a que el sustrato utilizado para la optimización de las condiciones de proyección fue acero inoxidable 316L.

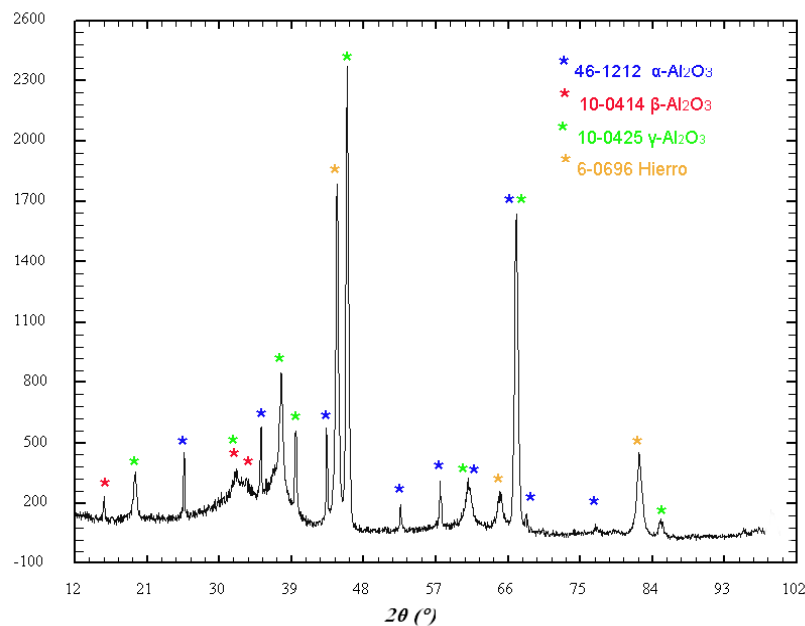


Figura 6-30: Difractograma de las fases presentes en los recubrimientos de alúmina obtenidos por APS.

La utilización de alúmina como capa de anclaje también se desestimó debido a la presencia de grietas en la interfaz de los dos recubrimientos (Figura 6-31 y Figura 6-32). Esta grieta provoca la carencia de unión entre los recubrimientos y que no cumpla su función de capa de anclaje para mejorar la adherencia. Por lo que, al igual que sucedió con las capas de anclaje de $\text{ZrO}_2 \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3$, se desestimó su utilización como capa de anclaje.

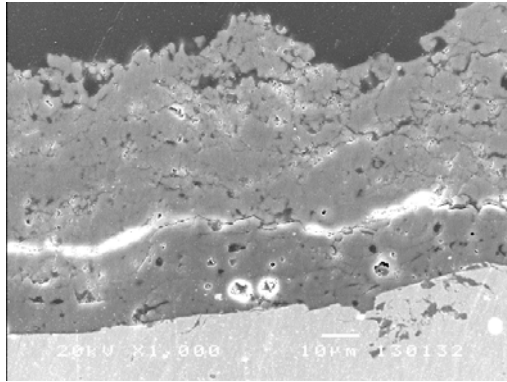


Figura 6-31: Recubrimiento de HA sobre una capa de anclaje de Al₂O₃ (MEB x1000)

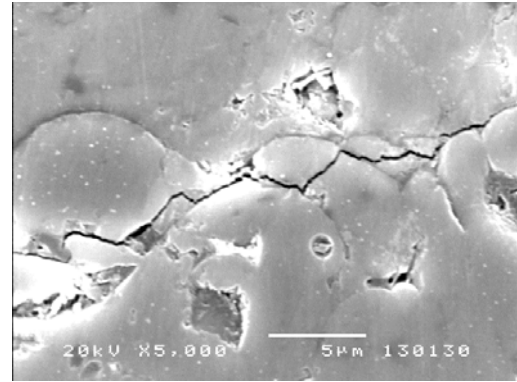


Figura 6-32: Detalle de la interfaz Al₂O₃-HA donde se aprecia el detalle de la grieta (MEB x5000)

c.3) Recubrimientos de TiO₂

Por último se proyectaron recubrimientos de TiO₂ como capas de anclaje. Estos al igual que los recubrimientos de alúmina presentaban una buena adherencia al recubrimiento (Figura 6-33) y una menor porosidad que los primeros ($18 \pm 6 \%$).

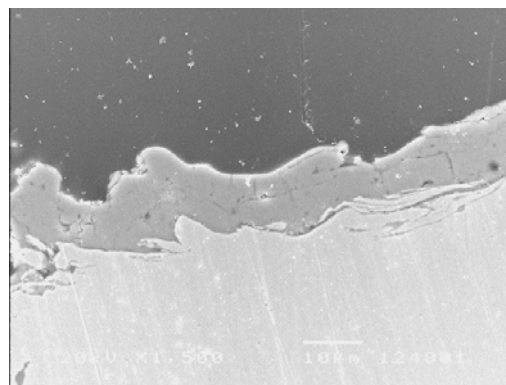


Figura 6-33: Sección transversal recubrimiento de titania obtenido por APS (MEB x1500).

En la Figura 6-34 se muestra el difractograma del recubrimiento. El polvo de partida estaba formado en su totalidad por rutilo, pero debido a las elevadas temperaturas que se consiguen en el haz de proyección la composición del recubrimiento difiere, ya que además de rutilo se forman otros óxidos como la anatasa o el Ti₈O₁₅.

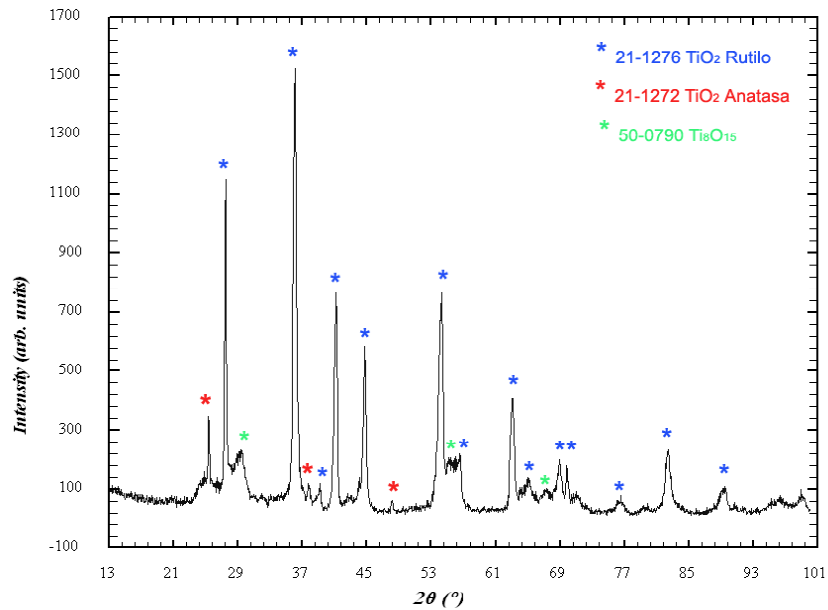


Figura 6-34: Difractogramas del recubrimiento TiO_2 empleado como capa de anclaje.

En las Figuras 6-34 y 6-35 se muestra la sección transversal de estos recubrimientos donde se observa una buena unión entre los dos recubrimientos. En la Figura 6-37 se muestra el recubrimiento atacado con una disolución HNO_3 2% y se observa como, al igual que los recubrimientos sin capa de anclaje, la fase ACP se concentra en la interfaz del recubrimiento de HA con la capa de anclaje (Figura 6-38).

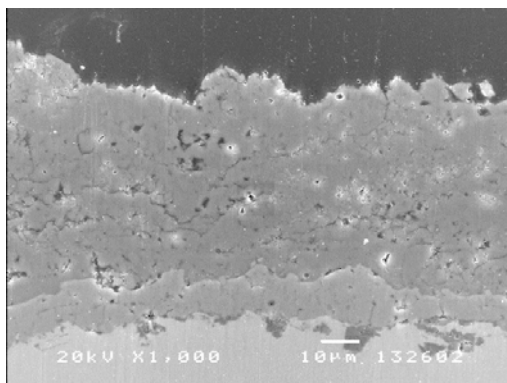


Figura 6-35: Recubrimiento de HA obtenido por HVOF sobre un recubrimiento de TiO_2 obtenido por proyección térmica de plasma atmosférico (MEB x1000).

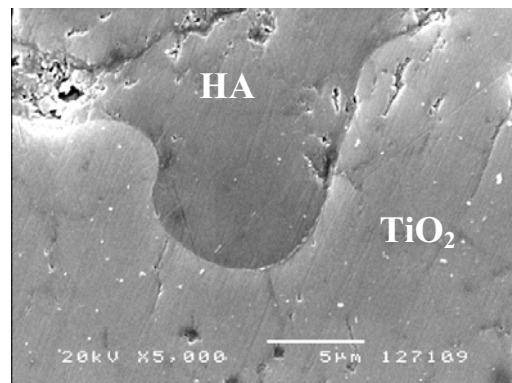


Figura 6-36: Detalle de la interfaz entre el recubrimiento de HA y la capa de anclaje de TiO_2 . Se observa una buena unión entre los dos materiales (MEB x5000).

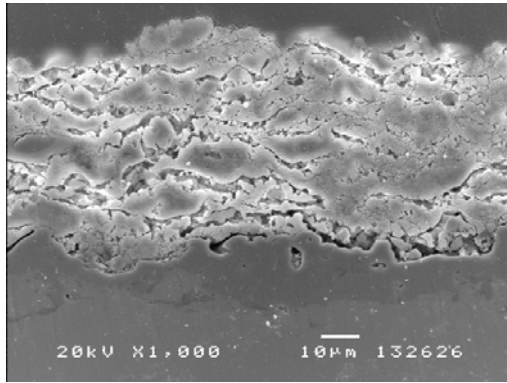


Figura 6-37: Recubrimiento de HA obtenido por HVOF sobre un recubrimiento de TiO₂ obtenido por APS tras ser atacado con HNO₃. (MEB x1000)

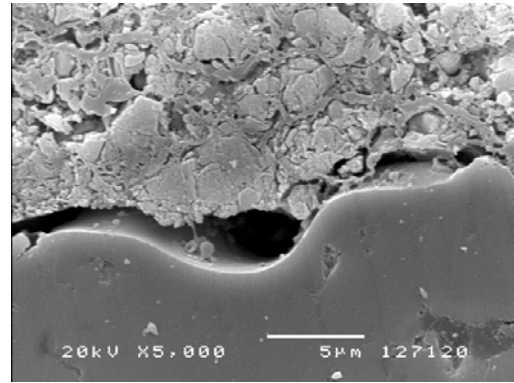
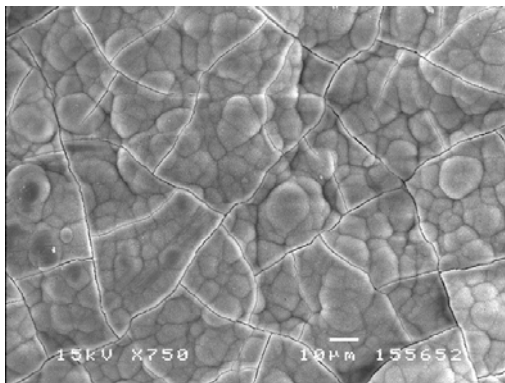
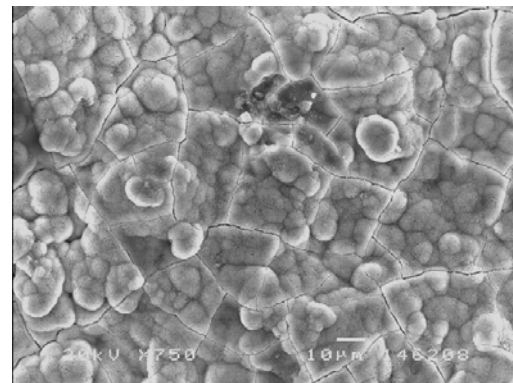


Figura 6-38: Detalle de la interfaz entre la capa de anclaje (TiO₂) y el recubrimiento de HA tras ser atacado. Se observa un hueco debido a la disolución preferencial de la fase amorfa. (MEB x5000)

Los ensayos de inmersión en SBF dieron los mismos resultados que para los recubrimientos de HA sin capa de anclaje. Se observó como se depositaba una capa de apatita sobre la superficie del recubrimiento (Figura 6-39)



(a)



(b)

Figura 6-39: Deposición de apatita tras inmersión en SBF del recubrimiento de HA con una capa de anclaje de TiO₂. (a) 1 día de inmersión, (b) 7 días de inmersión. (MEB x750)

6.3.3 Adherencia de las propuestas de mejora tras inmersión en SBF

Los resultados del ensayo de adherencia de los recubrimientos de HA y de sus posibles mejoras se muestran en la Figura 6-40. Todos los recubrimientos presentan valores de adherencia similares y elevados si no han sido inmersos en SBF (día 0), pero disminuyen tras la inmersión (excepto para los totalmente cristalinos).

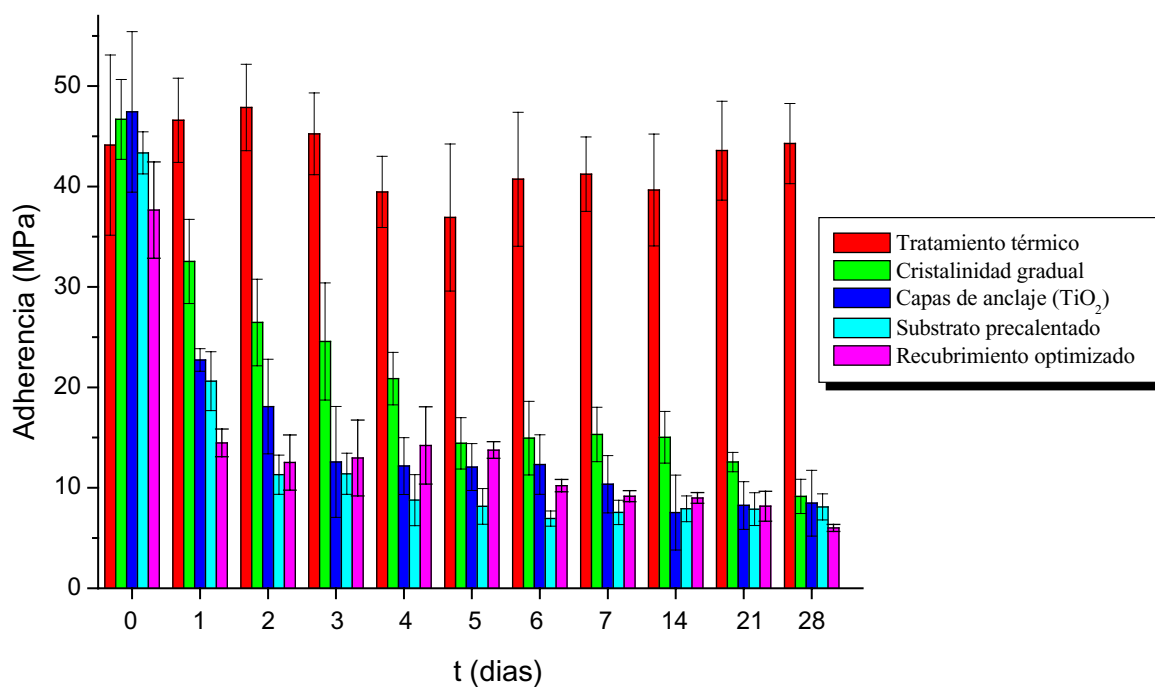


Figura 6-40: Evolución de la adherencia con el tiempo de inmersión en SBF para los diferentes sistemas estudiados. Cada valor de adherencia se obtiene tras 3 ensayos y se representa como el valor medio \pm la desviación estándar.

La Figura 6-41 muestra el tipo de rotura de los recubrimientos cuando se les aplica una tensión normal del ensayo de adherencia. Todos los recubrimientos presentan una rotura adhesiva/cohesiva si no han estado inmersos en SBF. Tras el ensayo de inmersión se observó un fallo totalmente adhesivo para los recubrimientos proyectados por HVOF y para él que el sustrato se calentó previamente. Por el contrario los recubrimientos con cristalinidad gradual y en los que se usa una capa de anclaje, la rotura en vez de producirse en la interfaz metal recubrimiento, se produce entre las dos capas, es decir, entre recubrimiento 100% cristalino o de TiO₂ y el recubrimiento de HA de la superficie. El recubrimiento totalmente cristalino presentó una rotura adhesiva-cohesiva incluso después del ensayo de inmersión por lo que confirma la ausencia de ACP en la interfaz con el sustrato.

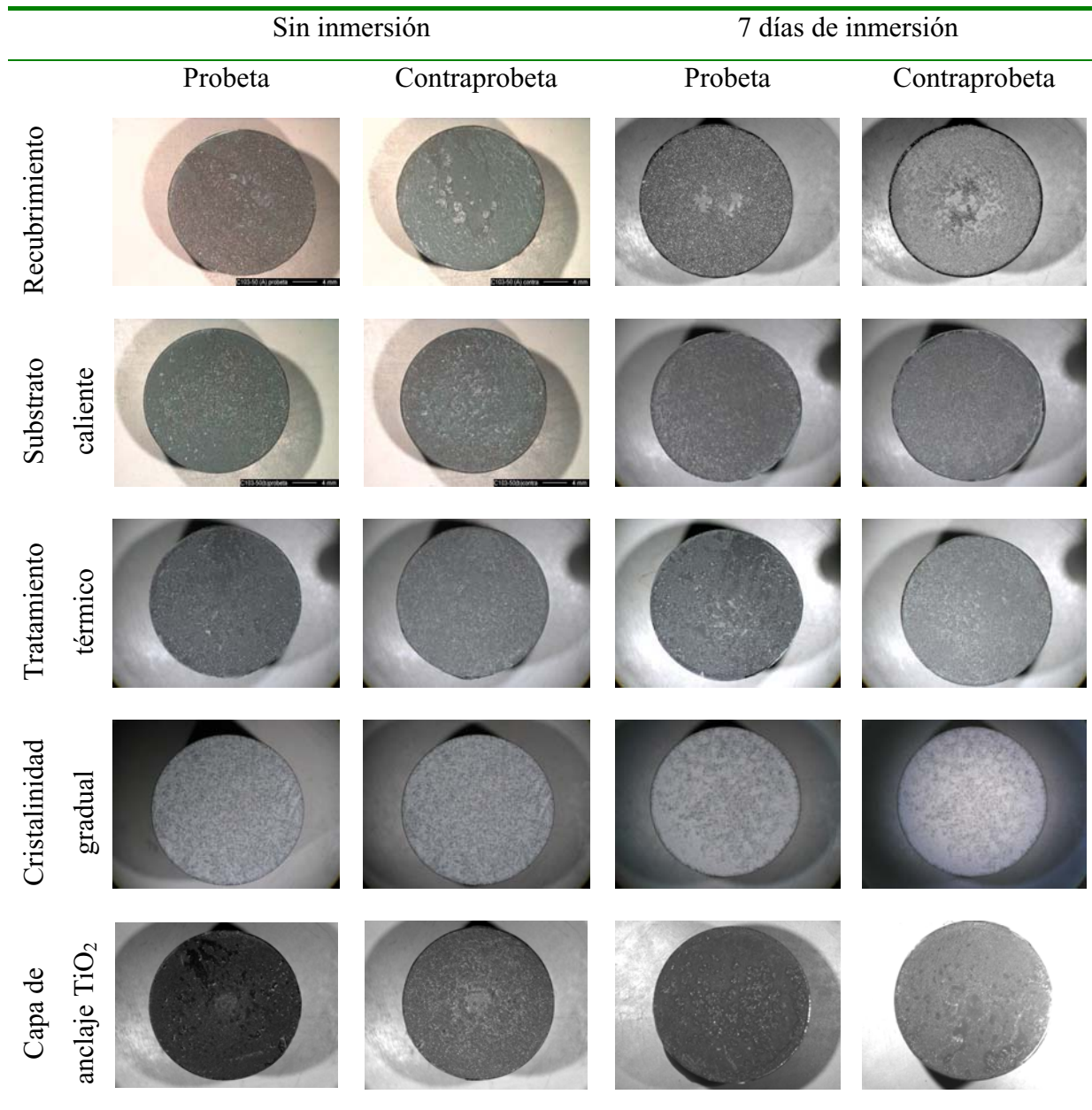


Figura 6-41: Imágenes del tipo de rotura que se produjo tras el ensayo de adherencia ASTM F-1147.

6.4 Discusión de resultados

6.4.1 Comparación de los recubrimientos de HA obtenidos por APS y HVOF

La diferencia más significativa entre las dos técnicas de proyección utilizadas en esta tesis es la cristalinidad de los recubrimientos de HA obtenidos. En la Figura 6-42 se observan los difractogramas de los recubrimientos proyectados con las condiciones optimizadas para cada técnica. En el difractograma del recubrimiento obtenido mediante APS se observa claramente un aumento de intensidad en el fondo del espectro que da lugar a la formación de una banda ancha entre 20-40° correspondiente a la presencia de fase amorfa (ACP). Esta protuberancia es casi inapreciable para el recubrimiento obtenido por HVOF.

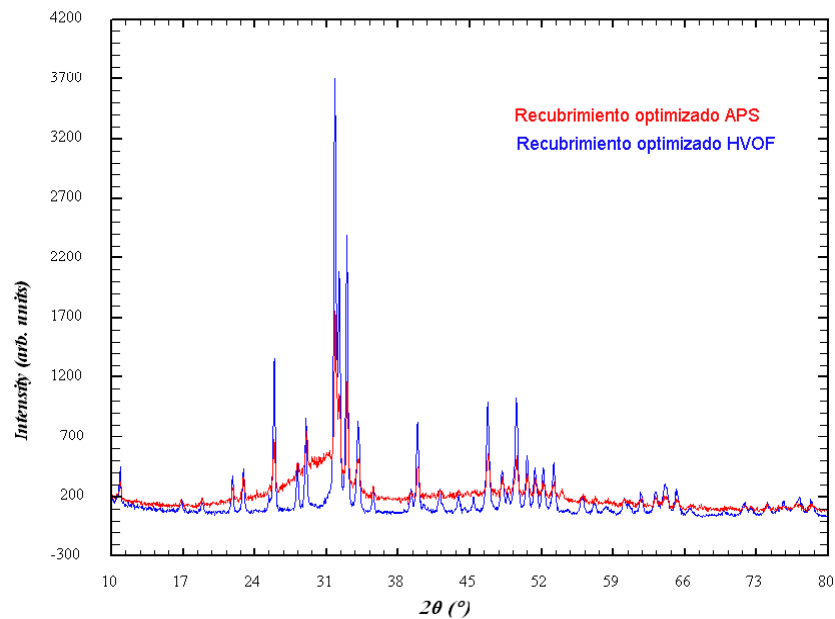


Figura 6-42: Comparación de los difractogramas de los recubrimientos de hidroxiapatita obtenidos por APS y HVOF.

En la Tabla 6-5 se muestra cuantitativamente la pureza (expresada como el porcentaje de HA cristalina frente a otras fases) y la cristalinidad de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica. Para todos los recubrimientos obtenidos la cristalinidad y pureza disminuyó respecto al polvo de partida debido a la

descomposición de las partículas por las altas temperaturas que alcanzan en el haz y las rápidas velocidades de enfriamiento cuando solidifican sobre el sustrato. Los recubrimientos obtenidos por HVOF presentan una mayor de cristalinidad y pureza que los obtenidos por APS y en ninguno de estos recubrimientos se ha observado la presencia de óxido de calcio ni de otras fases cristalinas de fosfato de calcio diferentes a la HA. Este hecho es debido a que las partículas de HA son proyectadas a mayor velocidad y menor temperatura y su degradación en vuelo es menor que para la técnica de APS.

Tabla 6-5: Cuantificación de las fases presentes en el polvo de partida y los recubrimientos obtenidos por APS y HVOF. Los valores se muestran en forma de rangos.

	HA	CaO	β -TCP	ACP
Polvo	100 %	--	--	--
APS	25,65-61,78 %	0-0,86 %	0,22-0,67 %	37,64-50,72 %
HVOF	56,53-82,30 %	---	--	17,70-43,47 %

Según las normas ISO 13779-2 [13] la cristalinidad de los recubrimientos de HA tiene que ser mayor del 45% para poder ser implantados, por lo que todos los recubrimientos obtenidos mediante HVOF cumplen la norma mientras que, según sean las condiciones de proyección, los recubrimientos obtenidos por APS no cumple con este requisito.

Mediante los ajustes Rietveld de la celda unitaria de la HA de los difractogramas se observó que el eje c era más largo en los recubrimientos obtenidos que en el polvo de proyección (Tabla 6-6). Asimismo este parámetro también era mayor para los recubrimientos obtenidos por APS que por HVOF.

Tabla 6-6: Variación de la longitud del eje c de la celda unidad de la HA para el polvo de partida y los recubrimientos obtenidos con las condiciones optimizadas.

	c (Å)
Polvo de partida	6.8847 ± 0.0001
Recubrimiento APS	6.8909 ± 0.0004
Recubrimiento HVOF	6.8896 ± 0.0002

Igualmente se obtuvieron diferencias significativas en los espectros de FTIR. El hecho más significativo fue que la banda de vibración a 633 cm^{-1} causada el grupo OH tan solo se observaba en recubrimiento totalmente cristalino, mientras que la banda de tensión a 3570 cm^{-1} se mantiene para el recubrimiento HVOF y ha desaparecido en el recubrimiento APS. Este hecho confirma que en los recubrimientos se obtiene OHA en vez de HA o una solución de ambas y que dicho efecto es más acusado en los recubrimientos de APS por la ausencia total de bandas pertenecientes a los hidroxilos. De estos resultados se podría concluir que los recubrimientos obtenidos por APS están formados por oxihidroxiapatita formada por la deshidroxilación de las partículas de HA mientras que en los recubrimientos obtenidos por HVOF, al trabajar con temperaturas inferiores y velocidades más elevadas que en APS, la descomposición térmica se minimiza.

En la Figura 6-43 se muestra la superficie libre de un recubrimiento obtenido por APS y otro mediante HVOF. La superficie del recubrimiento obtenido por APS muestra una estructura muy irregular donde se aprecian *splats* y zonas granulares esféricas producidas por las salpicaduras de las partículas fundidas después de impactar sobre el recubrimiento. También puede observarse la presencia de microfisuras y poros en la superficie libre del recubrimiento formados por las tensiones que se crean cuando las partículas se contraen al solidificar. Por el contrario, en el recubrimiento obtenido por HVOF se observan zonas granulares más angulares correspondientes a las partículas micrométricas del polvo de partida que no han fundido y, algunos *splats*. Esta simple observación demuestra que las

partículas proyectadas mediante APS consiguen temperaturas superiores a las proyectadas mediante HVOF e incluso llegan a fundirse.

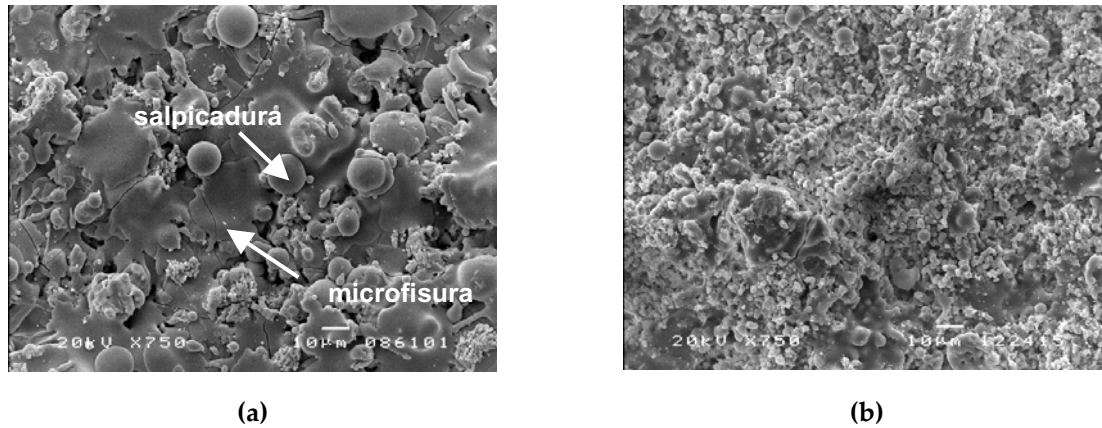


Figura 6-43: Micrografías de la superficie libre de los recubrimientos (a) obtenido por APS (b) obtenido por HVOF (MEB x750)

En la Figura 6-44 se compara la sección transversal de los recubrimientos. El recubrimiento obtenido por APS presenta grietas de 20-40 μm perpendiculares a la superficie debido al efecto de contracción de las partículas fundidas al solidificar como se ha podido observar en la Figura 6-43(a). Estas grietas pueden poner en compromiso al recubrimiento una vez esté en servicio. Este efecto no se observa en los recubrimientos obtenidos mediante HVOF (Figura 6-44(b)).

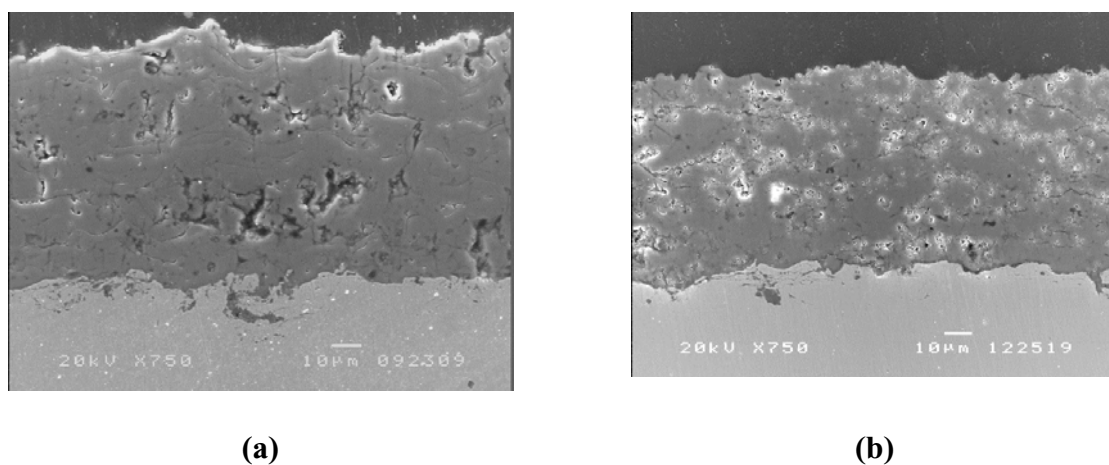


Figura 6-44: Micrografías de la sección transversal de los recubrimientos. (a) APS (b) HVOF (MEB x750)

En los ensayos de adherencia se han obtenido unos valores de 36 ± 10 MPa para aquellos recubrimientos proyectados mediante APS con mayor cristalinidad, mientras que para los obtenidos por HVOF se obtuvieron valores 37.5 ± 4.8 MPa. Igualmente después de un ensayo de inmersión los valores disminuyeron considerablemente para todos los recubrimientos ya que en ambas técnicas la presencia de ACP se concentra en la interfaz recubrimiento sustrato y se disuelve preferencialmente en SBF. Asimismo se observó que los mecanismos de desgaste para los dos tipos de recubrimientos era similar, aunque el coeficiente de fricción y el volumen perdido era superior para los recubrimientos obtenidos por APS probablemente por su mayor porosidad que provoca una mayor delaminación del recubrimiento.

6.4.2 Propuestas de mejora de la adherencia

De las diferentes propuestas estudiadas para mejorar la adherencia de los recubrimientos de HA (tratamientos térmicos, cristalinidad gradual, capas de anclaje calentamiento previo del sustrato) no todas dieron resultados satisfactorios.

El calentamiento previo del sustrato con la pistola de proyección no afectó a la estructura del recubrimiento obteniéndose estructuras y cristalinidad similares a las de los recubrimientos proyectados sobre sustratos fríos. La presencia de ACP se siguió concentrando en la interfaz sustrato-recubrimiento como se constató con la acusada disminución de la adherencia tras 1 día de inmersión en SBF. Por lo tanto este tipo de tratamiento no es efectivo para disminuir el gradiente de temperaturas entre el sustrato y las partículas que impactan sobre él. Posiblemente el sustrato se debería calentar a mas temperatura, evitando superar los 980°C que es la temperatura de la transición β del Ti6Al4V .

La utilización de capas de anclaje solo dio resultados satisfactorios si se utilizan capas de TiO₂. En la utilización de Al₂O₃ como capa de anclaje se formó una gran grieta paralela a la interfaz del recubrimientos de HA y la capa de anclaje. Esta grieta posiblemente se ocasionó por las tensiones residuales causadas por la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre los dos materiales (Al₂O₃ 7,4·10⁻⁶ K⁻¹ y HA 15·10⁻⁶ K⁻¹). La expresión clásica que define la deformación asociada a una variación de temperatura para un sistema de 2 materiales se muestra en la ecuación 6-1:

$$\Delta\varepsilon = \Delta T \cdot (\alpha_s - \alpha_r) \quad \text{Ec. 6-1}$$

donde ΔT es la diferencia de temperaturas y, α_s y α_r son los CET's del sustrato y del recubrimiento respectivamente. Así pues, se sabe que la deformación dependen de los CET's y de la temperatura a la cual se calienta el sistema y esta deformación es la causante de las tensiones residuales. Si $\alpha_s = \alpha_r$, no se produce tensión y, lógicamente, a mayor ΔT y/o mayor $\Delta\alpha$, mayor es la tensión generada.

Las utilización de una capa de anclaje de TiO₂ no presentó los problemas de unión de las de Al₂O₃ ya que la diferencia de los CET entre los dos materiales es menor (TiO₂ 10,2·10⁻⁶ K⁻¹, HA 15·10⁻⁶ K⁻¹). Después de los ensayos de inmersión se observó que el fallo se producía en la interfaz de la capa de anclaje de TiO₂-recubrimiento de HA, por lo que la presencia de ACP se sigue concentrando en la interfaz.

De todas las propuestas para mejorar la adherencia del recubrimiento tras un ensayo de inmersión se escogió la de tratamiento térmico como la más idónea.

Las fases amorfas son metaestables y tienden a la cristalización normalmente mediante un proceso controlado por difusión. La nucleación y la velocidad de

formación de cristales es proporcional al coeficiente de difusión de los átomos. El coeficiente de difusión atómica se expresa según la ecuación 6-2.

$$D \propto \exp\left(\frac{-\Delta\Phi}{kT}\right) \quad \text{Ec. 6-2}$$

Donde T, $-\Delta\Phi$ y k representan la temperatura absoluta, la energía de activación y la constante de Boltzman respectivamente. La temperatura y la energía de activación son los factores determinantes para la cristalización. A temperatura ambiente la cinética de la reacción es tan lenta que esta difusión no llega a producirse. Sin embargo, durante un tratamiento térmico los átomos se difunden más rápido. Este es el motivo por el cual a mayor temperatura se favorece la cristalización, en este caso del recubrimiento, aumentando la cristalinidad del mismo.

Mediante el tratamiento térmico adecuado se han obtenido recubrimientos 100% cristalinos con muy buena resistencia a la degradación en SBF. El principal problema de estos recubrimientos es que no se observó la deposición de apatita en la superficie tras los ensayos de inmersión y varios autores señalan la importancia de este hecho para la buena unión entre el hueso y el implante [14, 15]. Por el contrario, los recubrimientos sin tratamiento térmico, es decir con presencia de ACP, tienen la capacidad de depositar esta capa de apatita pero su adherencia disminuye dramáticamente tras los ensayos de inmersión.

Mediante XPS y MEB se confirmó la formación sobre la superficie de los recubrimientos parcialmente amorfos de una capa de carbonatoapatita. El mecanismo de formación de esta capa parece comenzar con la disolución parcial del fosfato de calcio amorfo, lo que resulta en el aumento de la sobresaturación con respecto a los iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} en el entorno de la superficie del recubrimiento. La sobresaturación del entorno superficial provoca la precipitación de apatitas

biológicas que incorporan otros iones, principalmente CO_3^{2-} y Mg^{2+} , presentes en el SBF

El proceso de unión entre el recubrimiento y el hueso es complejo y se cree que cuenta de diferentes etapas [15]. Como se observa en la Figura 6-45 la primera etapa se inicia con la disolución parcial del recubrimiento justo después de su implantación donde los iones de calcio y fósforo son liberados del recubrimiento causando un aumento de su concentración en la zona cercana al recubrimiento (Figura 6-45 (a)) y seguidamente se produce la precipitación de una capa de apatita sobre el recubrimiento (Figura 6-45 (b)). Estas dos etapas se observaron en los estudios de inmersión que se han realizado para los recubrimientos proyectados y se reflejan en el artículo "Effect of heat treatments on HVOF hydroxyapatite coatings" incluido en esta memoria en la página 132. Posteriormente se forma una capa de fósforo de calcio carbonatada junto a la incorporación de una matriz de colágeno al mismo tiempo que existe un crecimiento del hueso hacia el recubrimiento (Figura 6-45 (c)). En este momento los osteoclastos se encargan de la resorción del hueso nuevo secretando iones de hidrógeno en el espacio extracelular, creando pH local de aproximadamente 4.8, y conduciendo a una resorción tanto de la HA mineral del hueso como del recubrimiento (remodelación ósea) como se observa en la Figura 6-45 (d). Finalmente se alcanza una fijación biológica en la interfaz recubrimiento-hueso (Figura 6-45 (e)).

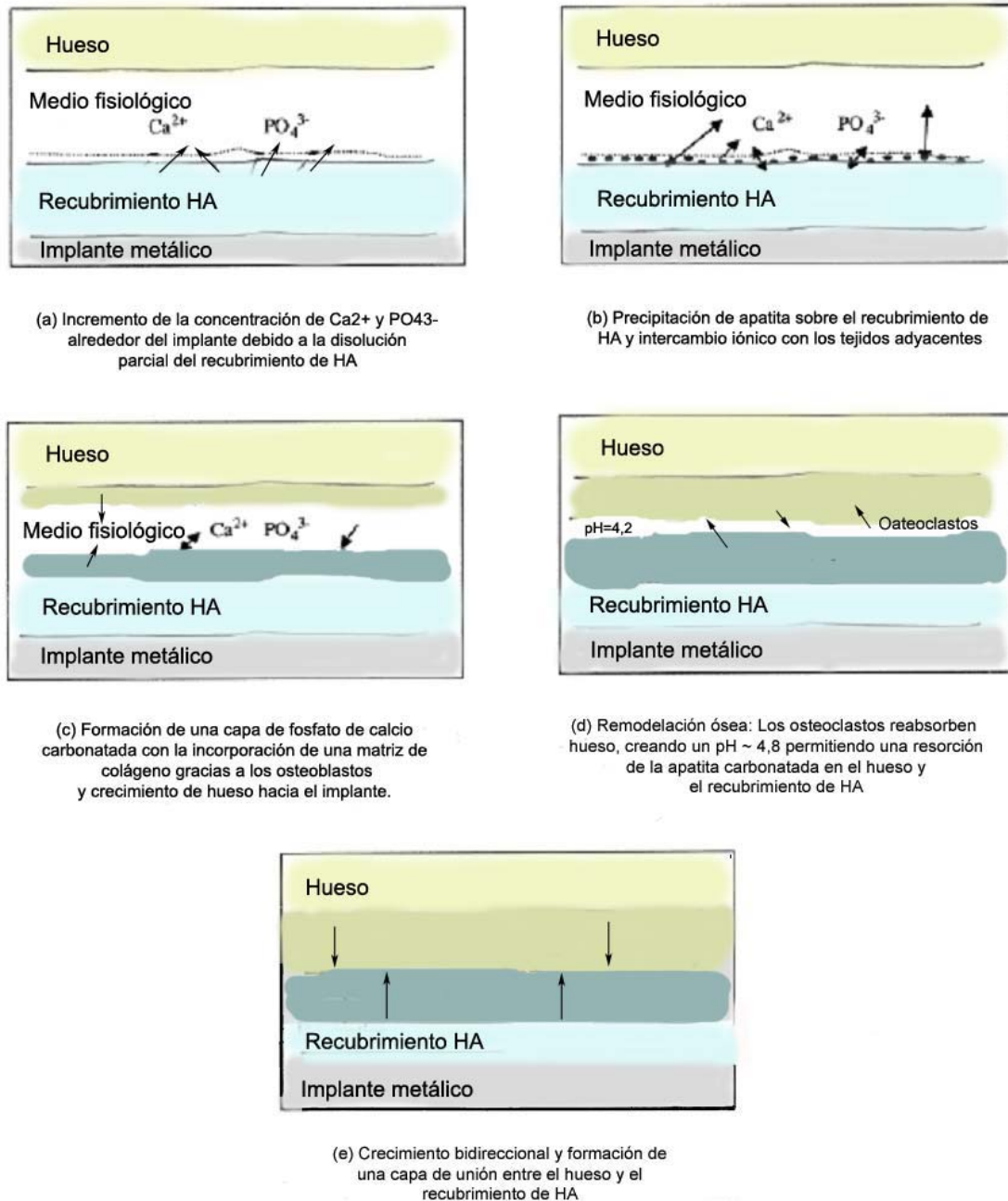


Figura 6-45: Diagrama esquemático de las etapas de la unión entre el hueso y el recubrimiento de HA [15]

Los valores de adherencia obtenidos para los recubrimientos de cristalinidad gradual fueron de $46,7 \pm 3,9$ MPa y $32,5 \pm 4,2$ MPa tras 1 día en inmersión y para los recubrimientos con capa de anclaje $47,4 \pm 7,9$ MPa y $22,7 \pm 1,3$ MPa respectivamente. A pesar que los valores de adherencia tras inmersión en SBF son menores que para los recubrimientos totalmente cristalinos, estos recubrimientos pueden ser una buena

solución al problema de la adherencia de los recubrimientos y a la capacidad de depositar una capa de apatita sobre su superficie. Como se observó en estos recubrimientos el fallo en la adherencia se produce entre las dos capas de HA de diferente cristalinidad o entre la capa de anclaje y la de HA por lo que una capa de HA o de TiO_2 quedaría sobre la superficie del implante evitando la degradación del metal y la liberación de iones de este y la superficie parcialmente amorfa del recubrimiento facilitará la unión al hueso.

6.5 Conclusiones del capítulo

- La proyección térmica por alta velocidad (HVOF) es una alternativa capaz de mejorar la calidad de los recubrimientos de HA. Esta técnica permite conseguir recubrimientos de HA con propiedades de adherencia y resistencia al desgaste que podrían competir con los recubrimientos obtenidos por plasma atmosférico (APS).
- Las partículas proyectadas por HVOF al no llegar a temperaturas tan elevadas como las proyectadas por APS se deshidroxilan menos y no llegan a descomponer a otros fosfatos de calcio cuando solidifican sobre el sustrato, por lo que se obtienen recubrimientos con mayor pureza y cristalinidad.
- Después de 24 horas en inmersión en SBF los recubrimientos optimizados obtenidos por HVOF presentaron un fallo adhesivo en la interfaz sustrato recubrimiento debido a la concentración de ACP y su disolución preferencial.
- De las diferentes posibilidades estudiadas para mejorar la adherencia del recubrimiento tras estar en inmersión en SBF, la que presenta resultados más satisfactorios es la que resulta de realizar un tratamiento térmico al recubrimiento para aumentar la cristalinidad y disminuir su degradación. La difracción de rayos X y la espectroscopia de IR confirmaron que la fase ACP transforma únicamente a HA.
- Se observó la deposición de apatita en los recubrimientos parcialmente amorfos después de la inmersión en SBF. Por el contrario los recubrimientos 100% cristalinos se adhieren mejor al sustrato debido a que no sufren

degradación por SBF pero al no contener ACP no se puede depositar una capa de apatita en su superficie.

- Una alternativa para tener una buena adherencia del recubrimiento al substrato y la capacidad de depositar una capa de apatita en su superficie son los recubrimientos que presentan una cristalinidad gradual.

6.6 Referencias

1. R. B. Heimann. Plasma Spray Coating. Principles and Applications, VCH Weinheim, 1996.
2. R. B. Heimann, T. A. Vu, M. L. Wayman. Bioceramic Coatings: State-of-the-Art and Recent Development Trends, *Eur. J. Mineral.* 9, (1997), 597-615
- 3 J. Weng, X. Liu, X. Zhang, X. Ji. Thermal Decomposition of Hydroxyapatite Structure Induced by Titanium and its Dioxide, *J. Mater. Sci. Lett.* 13, (1994), 159-161
- 4 . H. Ji, C. B. Ponton, P. M. Marquis. Microstructural Characterization of Hydroxyapatite Coatings on Titanium, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 3, (1992), 283-287
- 5 P. Ducheyne, K.E. Healy. The Effect of Plasma-Sprayed Calcium Phosphate Ceramic Coatings on Metal Ion Release from Porous Titanium and Cobalt-Chromium Alloy, *J. Biomed. Mater. Res.* 22, (1988), 1137-1163
- 6 S. R. Sousa, M. A. Barbosa. The Effect of Hydroxyapatite Thickness on Metal Ions Release from Stainless Steel Substrates, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 6, (1995), 818-823
- 7 M. L. Pereira, A. M. Abreu, J. P. Sousa, G. S. Carvalho. Chromium Accumulation and Ultrastructural Changes in the Mouse Liver by Stainless Steel Corrosion Products, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 6, (1995), 523-527
- 8 H. Tomas, G. S. Carvalho, M. H. Fernandes, A. P. Freire, L. M. Abrantes. Effect of CoCr Corrosion Products and Corresponding Separate Metal Ions on Human Osteoblast-Like Cell Cultures, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 7, (1996), 291-296
- 9 Tesis Doctoral: Conrado José Aparicio Bádenas Tratamientos de superficie sobre titanio comercialmente puro para la mejora de la osteointegración de los implantes dentales. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC). TDX-0518105-174146.
- 10 Y. P. Leea, C. K. Wangb, T. H. Huangc, C. C. Chena, C. T. Kaoa, S. J. Dingc. In vitro characterization of postheat-treated plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 197, (2005), 367-374.
- 11 H. Li, K. A. Khor, P. Cheang. Properties of heat-treated calcium phosphate coatings deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) spray. *Biomaterials*, 23, (2002), 2105-2112.
- 12 Tesis Doctoral: Sergio Armada Nieto. Recubrimientos obtenidos mediante proyección térmica de materiales compuestos con estructuras convencional y gradual para aplicaciones de barrera térmica. Universitat de Barcelona (UB).
- 13 ISO 13779-2 Implants for surgery – hydroxyapatite – part 2: coating of hydroxyapatite. International Organization for Standardization.
- 14 J. Weng, Q. Liu, J. G. C. Wolke, D. Zhang, K. De Groot. The role of amorphous phase in nucleating bone-like apatite on plasma-sprayed hydroxyapatite coatings in simulated body fluid. *J. Mater. Sci. Lett.* 16, (1997), 335-337.

15 L. Sun, C. C. Berndt , K. A. Gross, A. Kucuk. Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: A review. J. Biomed. Mater. Res. 58(5), (2001), 570-592.