

Deposición de láser pulsado de hidroxiapatita en Ti-6Al-4V producido por manufactura aditiva

Pulsed laser deposition of hydroxyapatite on additive manufacturing Ti-6Al-4V

Estefanía Corredor ^{1a}, Octavio Andrés González-Estrada ^{1b}, Rogelio Ospina-Ospina ²

¹ Escuela de Ingeniería Mecánica, Universidad Industrial de Santander, Colombia. Orcid: 0000-0002-2778-3389 ^b.
Correo electrónico: estefania.corredor15@gmail.com ^a, agonzale@uis.edu.co ^b

² Escuela de Física, Universidad Industrial de Santander, Colombia. Correo electrónico: rospinao@uis.edu.co
Orcid: 0000-0002-7392-8059

Recibido: 9 julio, 2022. Aceptado: 2 septiembre, 2022. Versión final: 27 noviembre, 2022.

Resumen

En este trabajo, se estudiaron las propiedades mecánicas, composición química y la morfología superficial de recubrimientos de hidroxiapatita, depositados mediante deposición por láser pulsado sobre sustratos de Ti6Al4V fabricados por *electron beam melting*, variando la energía de deposición. Los ensayos de microindentación e indentación realizados de acuerdo con la norma ASTM E384-17, permitieron obtener valores de dureza y microdureza promedios. Para la evaluación de las propiedades del recubrimiento del sustrato se empleó microscopía electrónica de barrido, obteniendo así valores promedio de tamaño de formación de partículas de hidroxiapatita del recubrimiento. La composición química se obtuvo del análisis por espectroscopía de rayos X por energía dispersiva. Se evaluaron características importantes que indican la incidencia de los parámetros de deposición con respecto a las propiedades mecánicas, morfológicas y composición química del recubrimiento biocompatible sobre partes producidas mediante manufactura aditiva para su uso en implantes óseos.

Palabras clave: deposición por láser pulsado; recubrimiento de hidroxiapatita; titanio; Ti-6Al-4V; EBM; manufactura aditiva.

Abstract

In this work, the mechanical properties, chemical composition, and surface morphology of hydroxyapatite coatings deposited by pulsed laser deposition on Ti6Al4V substrates manufactured by electron beam melting, varying the deposition energy, were studied. The microindentation and indentation tests carried out following the ASTM E384-17 standard allowed to obtain average hardness and microhardness values. Scanning electron microscopy was used to evaluate the substrate coating properties, thus, obtaining average grain size values of the hydroxyapatite coating. Chemical composition resulted from energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis. Important characteristics that indicate the incidence of deposition parameters regarding the mechanical and morphological properties of the biocompatible coating on parts produced by additive manufacturing for use in bone implants were evaluated.

Keywords: pulsed-laser deposition; hydroxyapatite coating; titanium; Ti-6Al-4V; EBM; additive manufacturing.

1. Introducción

Más de 200 millones de personas en el mundo viven con algún tipo de discapacidad que dificulta considerablemente su estilo de vida [1], de esa población, se estima que al menos el 50% necesitan una prótesis o implante y se proyecta un aumento de dichas cifras en los próximos años [2]. La vida media de un implante ortopédico está comprendida entre los 10 y 15 años, por lo que los pacientes deben someterse a riesgosas operaciones con largos períodos de rehabilitación. Asimismo, otra problemática presente en el proceso de sustitución de una prótesis es que el hueso receptor se suele encontrar con un alto grado de deterioro respecto a cuando se implantó la prótesis, afectando la osteointegración de futuras prótesis. Por ello, es importante investigar nuevos materiales y tratamientos superficiales que aumenten la vida útil, mejoren la biocompatibilidad, reduzcan el tiempo de recuperación y pospongan las revisiones de las prótesis con el fin de mejorar la calidad de vida de los pacientes [3].

Las prótesis metálicas necesitan tener compatibilidad mecánica con las propiedades mecánicas del hueso, por esto uno de los requisitos de biocompatibilidad de las prótesis metálicas es que posean unas propiedades físico-mecánicas que les permitan reemplazar o restaurar la función de un tejido del cuerpo. Además, las prótesis están en contacto continuo o intermitente con fluidos corporales, y no deben provocar una respuesta adversa en el huésped [4]. El titanio es un material ampliamente utilizado para el desarrollo de implantes debido a su biocompatibilidad, osteointegración, resistencia a la corrosión, densidad y sus propiedades mecánicas específicas [5]. Sin embargo, se han planteado algunas preocupaciones acerca de la liberación de iones metálicos de la superficie, especialmente en aquellos hechos de aleación Ti6Al4V [6].

Debido al acelerado y constante avance de los métodos de manufactura aditiva (AM) surge la necesidad de realizar investigaciones para comprobar su efectividad en aplicaciones de ingeniería biomédica. Dentro de las tecnologías de AM usadas para metales de mayor crecimiento se encuentra el proceso de *electron beam melting* (EBM) [7]. La tecnología EBM permite la fabricación de instrumentos y dispositivos médicos debido a que proporciona un excelente control de la forma y de la relación resistencia-peso [8]. Asimismo, la manufactura aditiva EBM permite obtener no solo una forma externa personalizada, sino también una estructura interna porosa para andamios óseos, lo cual es de gran importancia para facilitar que las células proliferen y mantengan sus funciones naturales, lo que conduce finalmente a una mejor regeneración ósea [9].

Por otro lado, el cuerpo humano suele reaccionar ante la presencia de cuerpos extraños como el implante, así que resulta importante usar recubrimientos con materiales que faciliten la aposición ósea en las superficies del implante y disminuyan el riesgo de rechazo [10]. En este sentido, el titanio y sus aleaciones permiten complementarse con recubrimientos usados clínicamente para mejorar la osteogénesis de contacto en la superficie del implante [11]. El uso de la aleación Ti6Al4V sin revestimiento genera riesgos para la vida del usuario en aplicaciones médicas, ya que libera de iones metálicos de la superficie debido a la corrosión [12]. En este sentido, las tecnologías de superficie permiten modificar la composición y la topografía de las superficies de los implantes para mejorar la cicatrización ósea y aumentar la tasa de éxito en aplicaciones clínicas [13], [14].

La hidroxiapatita (HA) es la forma sintética de la apatita, uno de los principales compuestos presentes en los huesos y dientes humanos. Los implantes de Ti6Al4V suelen modificarse con una capa delgada bioactiva de HA para mejorar la fijación de la prótesis con el tejido óseo [15]. Asimismo, los recubrimientos de HA tienen propiedades bactericidas [16] y aceleran la adsorción de proteínas de la matriz extracelular y proliferación de osteoblastos alrededor del material [17]. Todas estas características son de gran utilidad para prevenir la liberación de iones de aluminio y vanadio de las aleaciones de Ti al medio biológico, evitando daños en los tejidos adyacentes, rechazo del dispositivo implantado e infecciones [18]. Resultados clínicos han comprobado que los materiales metálicos recubiertos con HA son altamente biocompatibles y presentan una mayor vida útil [19], [20].

La selección del método de deposición es importante para mantener el balance entre la compatibilidad biológica de la hidroxiapatita y las ventajas mecánicas del Ti6Al4V, ya que este determina la uniformidad y estabilidad de la unión del recubrimiento al sustrato [21]. El método de deposición de laser pulsado (PLD) ha demostrado buen comportamiento para mantener el nivel estequiométrico del material a depositar, controlar el espesor del recubrimiento y garantizar la adherencia de los recubrimientos [22].

La calidad de la reacción hueso-implante determina el éxito en el uso de implantes, caracterizada por una unión firme del hueso con la superficie del implante sin que se presenten procesos inflamatorios que generan capas de tejido fibroso intermedio [23]. La reacción del hueso interfacial a los implantes médicos depende de la topografía, la composición química de la superficie y de las propiedades mecánicas del material del implante

utilizado. Por esto, el objetivo de este trabajo es caracterizar los recubrimientos de hidroxiapatita realizados mediante deposición de láser pulsado (PLD) sobre sustratos de Ti6Al4V ELI fabricados por *electron beam melting* (EBM), para ser empleados como biomateriales. Se estudia el efecto de la energía incidente sobre las propiedades mecánicas, químicas y morfológicas del recubrimiento. Para ello, se imprimen probetas de Ti6Al4V ELI y se recubren con HA, variando la energía incidente de deposición para obtener recubrimientos con distintas condiciones superficiales. Posteriormente, se caracterizan mecánicamente las propiedades de los recubrimientos con pruebas de microindentación. Luego, se realiza el estudio microestructural de cada recubrimiento mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y la composición química de las deposiciones realizadas en cada probeta mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Finalmente, se presentan las conclusiones más relevantes.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación de muestras

La síntesis de HA estequiométrica (Ca/P=1,67) se realizó en el Centro Brasileño de Investigaciones en Física [24]. Para explicar brevemente el proceso, se realizó una precipitación húmeda a $T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=11.0$ y con un tiempo de envejecimiento de 2 horas a partir de soluciones acuosas de nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y fosfato de diamonio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$). Después de 2 horas de envejecimiento, el precipitado se separó por filtración, se lavó repetidamente con agua hirviendo desionizada marca Mili-Q y se secó en un horno a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24

horas. Posterior al secado, se molió manualmente el polvo y las partículas micrométricas de $77\text{ }\mu\text{m} < d < 210\text{ }\mu\text{m}$ se separaron mediante tamizado dentro de una campana de flujo laminar. Se fabricaron discos objetivo de HA de 26 mm de diámetro y 3 mm de espesor, para ello se prensaron uniaxialmente 5 g de polvo de HA con una carga de 5,6 ton. Posteriormente, se sinterizaron por 2 h a $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una rampa de calentamiento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Finalmente, se realizó un enfriamiento por 6 h dentro de un horno Carbolite 1300. Se obtuvieron muestras con una densidad de $2,8\text{ g}/\text{cm}^3$, ver Figura 1.

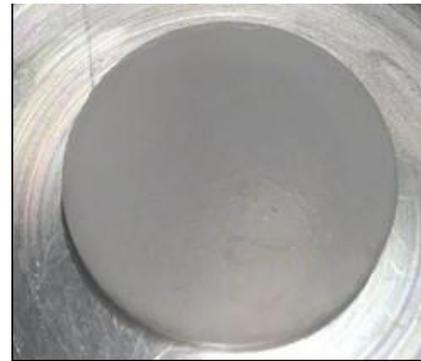


Figura 1. Objeto de HA. Fuente: elaboración propia.

Para la preparación de las muestras se utilizó un polvo intersticial Grado 23 de Ti6Al4V ELI atomizado con gas, de referencia comercial, con un tamaño de partícula de $45\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$ y con niveles reducidos de oxígeno, nitrógeno, carbono y hierro, Figura 2. En la Tabla 1 se muestra la composición química dada por el fabricante Arcam AB [25].

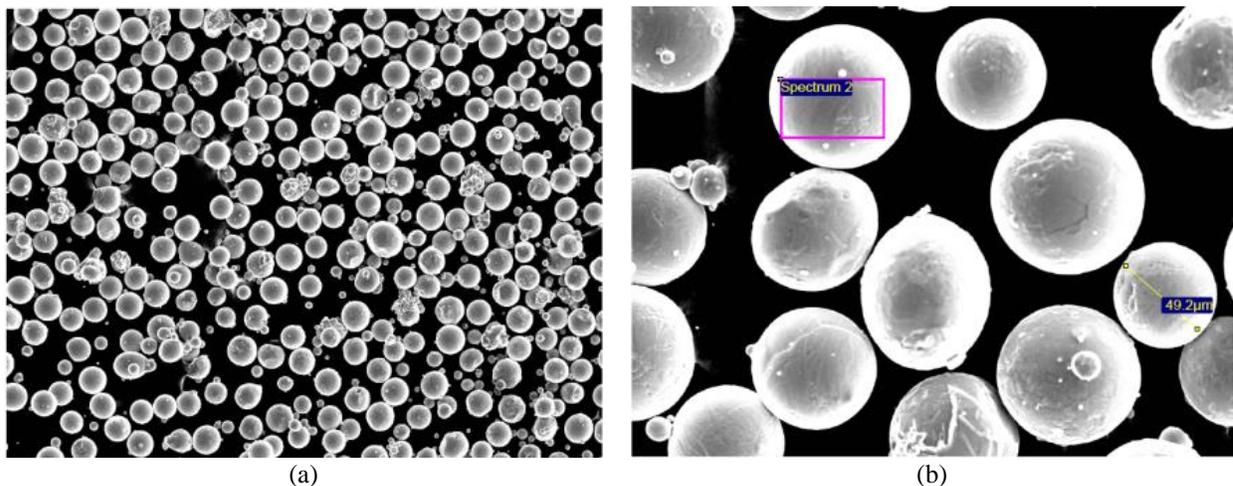


Figura 2. Morfología esférica del polvo de Ti6Al4V: (a) 100x (b) 400x. Fuente: [26].

Para la manufactura aditiva se utilizó el equipo de impresión por haz de electrones EBM, ARCAM A2. Esta máquina proporciona una potencia de haz de hasta 3000 W, con una intensidad de corriente entre 0 y 50 mA según el tipo de geometría a fabricar (contorno, interior, malla, etc.), un tamaño del punto focal de 0,2 a 1,0 mm, una velocidad de barrido del haz de electrones hasta 8000 m/s, una velocidad de fabricación estimada entre 25 y 60 cm³/h, un tamaño máximo de fabricación de 250×250×320 mm y una presión de vacío 1×10^{-4} mbar. Se imprimieron probetas cilíndricas de diámetro de 1,8 cm y altura 11 cm. Posteriormente, se cortaron láminas de 0,4×5,12 cm del cilindro, Figura 3a. De cada lámina se obtuvieron 10 rectángulos con dimensiones de 10×8,7×4 mm, ver Figura 3b.

Para conseguir una limpieza física de las probetas, y darles un aspecto liso y sin marcas de cortes en la superficie, se utilizaron lijas de carburo de silicio de 800, 1000 y 1500. Se pulieron las probetas finales, solo por una cara, retirando también rastros de coloración oscura y ranuras del corte que pudieran dificultar el proceso de recubrimiento y los ensayos posteriores.

2.2. Caracterización mecánica

Para determinar el comportamiento mecánico del material procesado bajo las condiciones previamente descritas se realizaron ensayos de indentación y microindentación. A partir de la información que se obtiene de los ensayos es posible determinar la dureza del material y, por tanto, conocer la influencia de la manufactura aditiva en las propiedades de la aleación Ti6-Al4-V. Las pruebas mecánicas que se describen a continuación se realizaron en el medidor de dureza Bruker UTM Tribolab con punta de diamante Vickers.

Para llevar a cabo los ensayos de indentación y microindentación, se tuvo en cuenta las consideraciones de la norma ASTM E384-17, obteniendo valores de dureza Vickers (HV) cuantificando las variaciones de dureza que se producen en pequeñas distancias en la superficie del material en condiciones controladas de carga y velocidad de aplicación de la carga. Se empleó la escala Vickers, ya que esta se enmarca dentro de las técnicas conocidas para medir micro durezas, debido al pequeño tamaño de la marca creada por el indentador sobre el material, y la cual debe medirse con ayuda de un microscopio.

Para cada probeta se aplicaron 10 indentaciones aleatorias en el centro de cada muestra, con un tiempo de 10 s por aplicación de carga. El rango de cargas empleado fue correspondiente a 5 cargas a valores de carga de indentación de 1,47 N, 1,96 N, 2,94 N, 3,43 N y 5 N, y otras 5 cargas a microindentación correspondientes a 0,12 N, 0,25 N, 0,49 N, 0,65 N Y 0,98 N. Posteriormente se tomaron las medidas de las diagonales de cada penetración y se promediaron los valores de dureza obtenidos.

Una vez obtenida la huella del indentador sobre la superficie del material, se cuantifica la dureza HV_5 midiendo el promedio de las diagonales obtenidas por la huella teniendo en cuenta la carga aplicada, de acuerdo a la Ecuación 1.

$$HV_5 = 0,0018544 \frac{P}{d^2} [GPa] \quad (1)$$

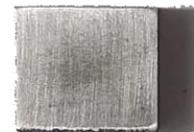
donde P es la carga aplicada en N, d es el valor de la diagonal en micras (μm) dejada por la huella.

Tabla 1. Composición química del Ti6Al4V ELI dada por el fabricante

Elemento	Al	V	C	Fe	O	N	H	Y	Ti
ASTM F2924	5.50-6.75	3.50-4.50	Máx. 0.08	Máx. 0.30	Máx. 0.20	Máx. 0.05	Máx. 0.015	Máx. 0.005	Bal.
% peso	6.48	3.96	0.01	0.15	0.14	0.01	0.004	<0.001	Bal.



(a)



(b)

Figura 3. a) Probetas cilíndricas impresas por EBM con corte, b) probetas finales de 10 \times 8,7 \times 4 mm. Fuente: elaboración propia.

2.3. Caracterización química

Se utilizó microscopía electrónica (SEM) para evaluar la morfología del recubrimiento, con el fin de observar las variaciones de composición y porosidad de las probetas sin recubrir y de las recubiertas. Para esto, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) QUANTA FEG 650.

En todos los casos, las condiciones normales de trabajo fueron un voltaje de aceleración de 15 kV y 10 mm de distancia de la muestra. Para el detector de imágenes se hizo uso de electrones secundarios (SE): *everhart thornley detector* (ETD) con el fin de conocer la morfología y porosidad, y para observar variaciones de composición se empleó el detector de electrones retrodispersados (BSE): *back scattered electron detector* (BSED) tipo SSD.

Las muestras se colocaron sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón doble faz, y se recubrieron con una delgada capa de oro. Para el análisis químico se usó un voltaje de aceleración 15 kV y se realizó mediante el detector EDAX Apolo X con una resolución de 126,1 eV. Para el análisis EDS (*energy-dispersive spectroscopy*) se utilizó el software EDX Genesis, que provee información semi-cuantitativa de los elementos químicos.

Una vez obtenidas las micrografías del SEM, se analizó la condición superficial de cada probeta de estudio, mediante mediciones del tamaño de las partículas presentes en la superficie del recubrimiento referentes a la formación de las apatitas con el software *ImageJ* [27]. Posteriormente, se estudió la relación del tamaño de partícula de cada probeta con sus características mecánicas y con los parámetros de deposición del recubrimiento. Los valores de tamaño de las partículas del recubrimiento se tomaron utilizando las imágenes cuya escala base fue de 10 μm . Se midieron 80 partículas de tamaño variado tomando una distancia horizontal y otra vertical en cada probeta, posterior a su medición, se promediaron los valores obtenidos utilizando la frecuencia relativa.

3. Resultados y discusión

3.1. Recubrimiento de hidroxiapatita en las probetas

Para garantizar las condiciones de ambiente óptimas para llevar a cabo los recubrimientos, se puso como temperatura de trabajo la temperatura ambiente (25 °C). Se preparó el reactor con el target y la probeta a recubrir en posición, y se esperó un tiempo entre 25 a 30 minutos que llegara a las condiciones de vacío con una presión de trabajo de $5,4 \times 10^{-5}$ hPa.

Se obtuvieron cinco probetas de Ti6Al4V, cada una recubierta con HA a diferente condición de energía [28]. En la **Tabla 2** se muestran las condiciones de energía tenidas en cuenta y los valores de presión de trabajo de la energía utilizada por la máquina después de cada deposición. La información contenida en la tabla se tiene en cuenta para analizar la incidencia de los parámetros de la deposición en los recubrimientos obtenidos.

Tabla 2. Condiciones de presión y energía para los recubrimientos

Probeta	Energía (mJ)	Presión de trabajo (hPa)
1	248	$1,6 \times 10^{-4}$
2	220	$1,2 \times 10^{-4}$
3	200	1×10^{-4}
4	180	$8,6 \times 10^{-5}$
5	160	$7,4 \times 10^{-5}$

Fuente: elaboración propia.

3.2. Dureza y micro dureza del Ti6Al4V EBM recubierto con HA

Se consideraron los cinco tipos de probetas para la marcación superficial, evaluando la variación en la dureza de penetración del indentador. Con ayuda del microscopio se midieron las diagonales de cada marca obtenida de acuerdo a la norma ASTM E384-17. Los valores de las diagonales se midieron con el microscopio con zoom de 20x, a escala de micrómetros, como se observa en la **Figura 4**.

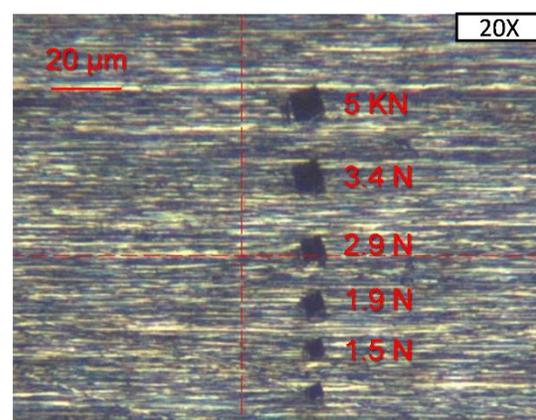


Figura 4. Marcas superficiales resultado de indentaciones observadas desde el microscopio del tribómetro UTM Tribolab con lente de zoom 20x.

Fuente: elaboración propia.

En la **Tabla 3** se muestran los valores de dureza promediados para el titanio y los cinco tipos de probetas, obtenidos de los cálculos de dureza a partir de la medida de las diagonales según la Ecuación 1.

Teniendo en cuenta la variación energía de deposición utilizada en las diferentes probetas, como se indica en la **Tabla 2**, y al comparar los valores de dureza de la **Tabla 3**, se observó que partiendo de que el valor de energía en la probeta 1 con 248 mJ obtuvo una microdureza de $552 \pm 0,2516$ HV siendo el valor más elevado de dureza obtenido por los recubrimientos de HA, por otra parte, el valor de energía de 160 mJ arrojó 390 HV de dureza, que fue el menor valor obtenido. Lo anterior, refleja que el valor de energía para el proceso de deposición posee una relación directa con el valor de la dureza. Por lo tanto, el método de deposición PLD permite manipular sus parámetros de proceso, para controlar las propiedades y características finales del recubrimiento.

La **Figura 5** muestra la relación directamente entre la microdureza y la energía suministrada. A mayor suministro de energía mayor es la dureza obtenida en el recubrimiento, siendo esta determinante para la ductilidad del mismo, puesto que, a mayor dureza menor será la ductilidad.

Seguidamente, al comparar los valores promedio de microdureza ($354 \pm 0,0179$ HV) de la superficie de la aleación sin el recubrimiento con respecto a los obtenidos en el estudio realizado por Sanni (2019) [29] ($354 \pm 25,61$ HV), reflejan similitud en los valores obtenidos en esta investigación. Sanni (2019) [29] establece que dichos valores de microdureza son los adecuados al obtener aleaciones de Ti6AL4V que sean empleadas en implantes, campo de servicio con el cual se desea contribuir por medio de esta investigación. Este análisis es el punto de partida para el posterior análisis de los resultados de la morfología presente en cada probeta y ver en que más influye la variación de la energía con las propiedades del recubrimiento.

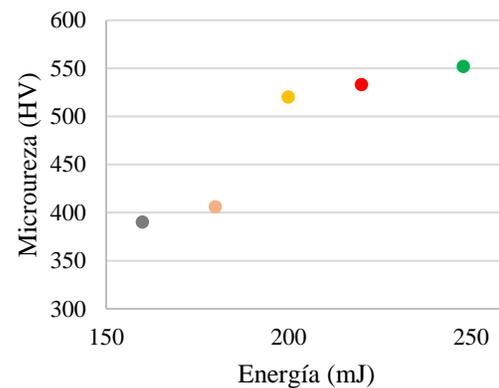


Figura 5. Relación energía vs. microdureza promedio del recubrimiento de HA. Fuente: elaboración propia.

3.3. Morfología y composición estructural del recubrimiento

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de la morfología de la superficie de la aleación sin recubrir y recubierta (ver **Figura 6**), la composición química de cada recubrimiento y su tamaño de partícula.

En la **Figura 6a** se observa que las superficies de las probetas a recubrir presentaron porosidades y defectos asociados al proceso de manufactura aditiva.

3.3.1. Probeta 1

La morfología del recubrimiento proporcionado por la entrada energética de 248 mJ, fue evaluada mediante la microestructura tomada a $10 \mu\text{m}$. La cual permitió identificar que la superficie obtenida está constituida por granos de HA con tamaño variable, como se puede observar en la **Figura 6b**.

Los resultados del tamaño de partícula proporcionados por *ImageJ*, fueron evaluados mediante la obtención de su frecuencia relativa, por medio de la microestructura expuesta en la **Figura 6b**.

Tabla 3. Eficiencia de remoción turbiedad y color en clarificación, filtración y total por año de observación

Probeta	Microdureza (HV)	Desviación estándar	Dureza (HV)	Desviación estándar
Sin recubrir	354	0,02	353	0,01
1	552	0,26	543	0,06
2	533	0,01	524	0,12
3	520	0,09	516	0,01
4	406	0,10	454	0,16
5	390	0,01	439	0,07

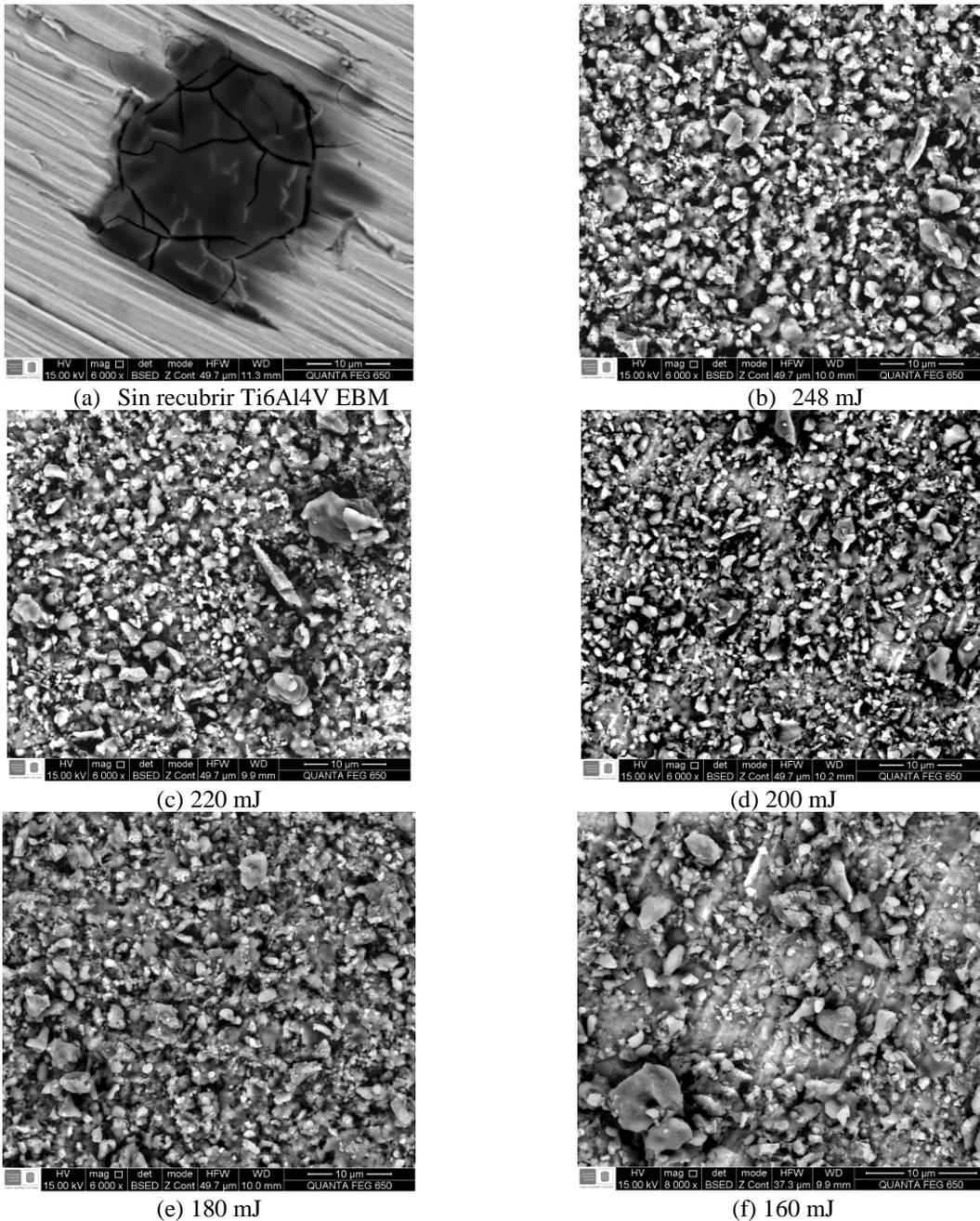


Figura 6. Micrografías de las probetas de Ti6Al4V EBM recubiertas con diferentes energías: a) sin recubrir, b) 248 mJ, c) 220 mJ, d) 200 mJ, e) 180 mJ, f) 160 mJ.

La tendencia de la dimensión de los granos de HA se presentó en los 3 primeros rangos de partícula (0,554 – 0,854 μm), (0,854 – 1,154 μm) y (1,154 – 1,454 μm) siendo estos el 91.25% del total de los granos, donde el 78.75% de las partículas se encuentran preferencialmente en el 2 y 3 rango (Ver [Figura 7](#)). El promedio de tamaño

de partícula fue de $1,16 \pm 0,37 \mu\text{m}$ con una desviación estándar de 0,369.

Las 3 tomas realizadas para la identificación de la composición química del recubrimiento obtenidos mediante EDS se evidencian en la [Tabla 4](#).

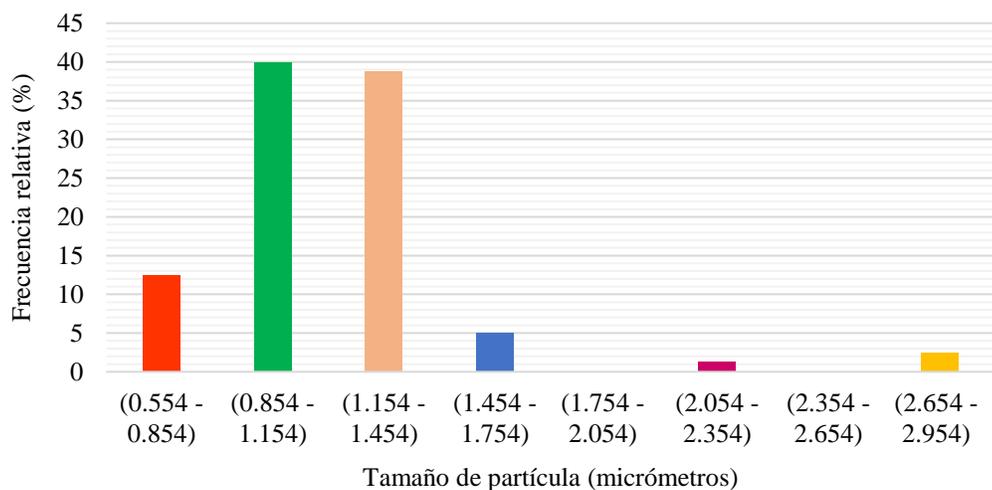


Figura 7. Frecuencia relativa del tamaño de partícula - Probeta 1. Fuente: elaboración propia.

Tabla 4. Composición química recubrimiento para la probeta 1

Elemento	Toma 1 Wt%	Toma 2 Wt%	Toma 3 Wt%	Promedio wt%
C	2,84	3,23	2,66	2,91
O	40,65	43,34	17,11	33,70
P	19,33	18,22	26,36	21,30
Ca	37,18	35,21	53,46	41,95
Si	-----	-----	0,41	-----

Fuente: elaboración propia.

Los resultados de la [Tabla 4](#) reflejaron granos de HA compuestos por C, O, P, Ca y Si, donde la toma 1 y 2 presentaron una elevada diferencia composicional con respecto a la toma 3 de los elementos de Oxígeno (O) y Fósforo (P), estando compuesta la primera toma por 23.54 wt% de O y 7.07 wt% de P más que la toma 3. Por otra parte, la toma 3 posee 18.25 wt% de Ca más que la toma 1, siendo igualmente, la única con contenido de Si.

3.3.2. Probeta 2

La geometría de los granos producida por la energía de 220 mJ evaluada a 10 μm presenta, al igual que la probeta 1, variabilidad en sus tamaños, tal como se puede observar en la [Figura 6c](#), aunque esta denota tamaños de HA superiores, los cuales son estudiados a continuación.

Este recubrimiento, como el anterior mencionado, presenta la mayoría de sus partículas en los 3 primeros rangos de tamaño siendo estos (0,744 – 1,144 μm),

(1,144 – 1,544 μm) y (1,544 – 1,944 μm), representando el 93.75% de las partículas totales de la muestra representativa de 80 partículas (Ver [Figura 8](#)).

El 67.5% de los granos de HA se encuentran ubicados en el primer rango y el tamaño de partícula promedio es de $1,18 \pm 0,50 \mu\text{m}$, la desviación estándar fue de 0,497. También se evidenció que el mayor tamaño de partícula se encuentra en el rango de (3,544 – 3,944 μm).

Los valores obtenidos por el EDS del wt% de los compuestos que conforman a los granos de HA de esta probeta, mostraron igualmente variabilidad composicional. principalmente entre la toma 1 y 3, con respecto al O y Ca. La toma 1 posee 11.53 wt% de O más que la toma 3, y esta posee 8.58% más de Ca que la 1; por otra parte, la toma 2 evidenció menor cantidad en C y Si que la toma 1 y 3 (ver [Tabla 5](#)). En comparación con el primer recubrimiento, en este se evidenció la presencia de Al.

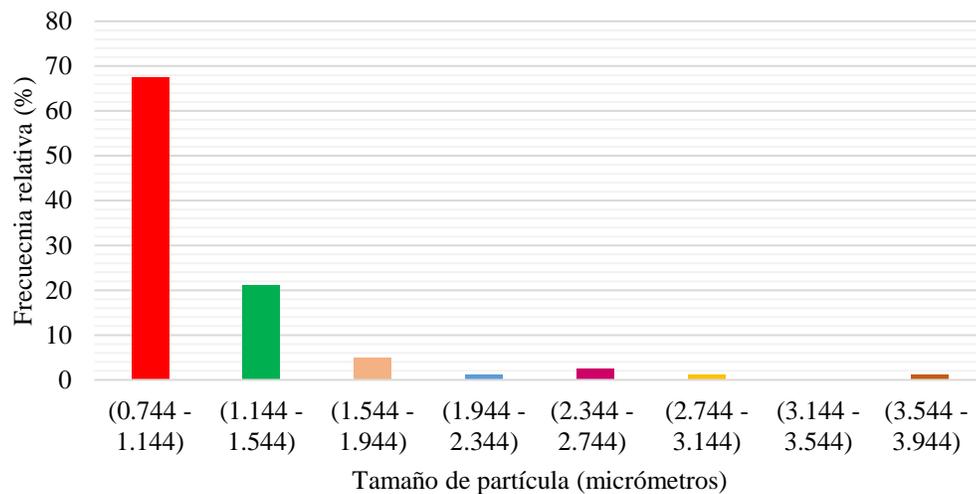


Figura 8. Frecuencia relativa del tamaño de partícula - Probeta 2. Fuente: elaboración propia.

Tabla 5. Composición química recubrimiento para la probeta 2

Elemento	Toma 1 Wt%	Toma 2 Wt%	Toma 3 Wt%	Promedio wt%
C	2,81	2,78	2,94	2,84
O	47,00	39,17	35,47	40,54
P	17,19	19,40	20,12	18,90
Ca	32,56	38,36	41,14	47,35
Si	0,15	0,11	0,13	0,13
Al	0,28	0,18	0,20	0,22

Fuente: elaboración propia.

3.3.3. Probeta 3

Los tamaños de las partículas formadas de HA utilizado 200 mJ de energía presentaron una morfología heterogénea, al igual que en las probetas 1 y 2, como se puede observar en la Figura 6d, pero a diferencia de estas, para este recubrimiento se evidenció un mayor tamaño de partícula.

La tendencia del tamaño de partícula en este recubrimiento sigue el mismo comportamiento de las probetas 1 y 2 con respecto a la ubicación de los granos de HA en los 3 primeros rangos de partícula. Este recubrimiento posee un rango inicial de tamaño de partícula menor comparado con la probeta 2, pero mayor comparado con la probeta 1, los cuales son desde (0,679 – 1,129 μm) hasta (1,579 – 2,029 μm) agrupando el 88.75% de las partículas totales analizadas como se puede observar en la Figura 9.

El 58.75% de los granos de HA se acumularon en el primer rango, lo cual produjo un tamaño de partícula promedio de $1,24 \pm 0,55 \mu\text{m}$, la desviación fue de 0,5529. El mayor tamaño de partícula se presentó en el rango de (2,929 – 3,379 μm).

Este recubrimiento mostró diferencia entre las composiciones obtenidas en las 3 tomas realizadas por el EDS, pero esta fue notoriamente menor con referencia a las probetas ya mencionadas, puesto que la variabilidad entre las tomas se presentó entre 1% a 2% de cada elemento (Ver Tabla 6). A diferencia del recubrimiento 1 y 2 este no evidenció la presencia de Si pero si la de Al.

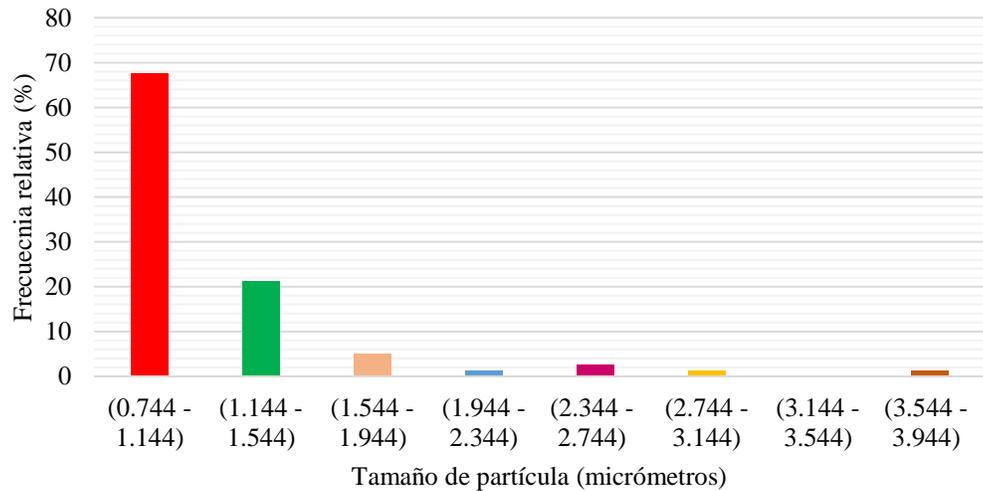


Figura 9. Frecuencia relativa del tamaño de partícula - Probeta 3. Fuente: elaboración propia.

Tabla 6. Composición química recubrimiento 3

Elemento	Toma 1 Wt%	Toma 2 Wt%	Toma 3 Wt%	Promedio wt%
C	2,64	3,19	2,70	2,84
O	38,37	39,87	39,16	39,13
P	19,84	19,09	18,45	19,12
Ca	38,64	36,42	39,07	39,05
Al	0,51	0,44	0,62	0,52

Fuente: elaboración propia.

3.3.4. Probeta 4

Al igual que las demás probetas ya estudiadas, la morfología de la superficie de este recubrimiento presentó concentraciones heterogéneas de las partículas en las zonas representativas analizadas de la microestructura de 10 μm , con tamaños de partículas mayores (Ver Figura 6e).

La distribución del tamaño de partícula en este recubrimiento se presentó mayormente en los 2 primeros rangos, tal como se observa en la Figura 10. El 36,25% de las partículas se agruparon en el 1 rango (0,582 – 1,012 μm), mientras que el 35% se ubicaron en el rango 2 (1,012 – 1,442 μm), en el 3 rango (1,442 – 1,872 μm) se presentaron un porcentaje considerable de granos de HA siendo del 18,75%. El tamaño promedio de partícula fue de $1,26 \pm 0,52 \mu\text{m}$, la desviación fue de 0,525 y donde el tamaño mayor de partícula se encontró en el rango de (3,162 – 3,592 μm).

Las composiciones químicas de las 3 tomas analizadas en este recubrimiento evidencian menor variabilidad composicional que la toma 1 y 2, y mayor diferencia con respecto a la toma 3, pero esta se encuentra entre el 1% y 8% en wt% de los elementos. La mayor desigualdad se presentó con respecto al O entre la toma 2 y 1 siendo esta de 8%; a su vez este recubrimiento no evidenció contenidos de Al y Si como en los demás evaluados (Ver Tabla 7).

3.3.5. Probeta 5

Esta probeta exhibió, como todas las demás, una superficie con tamaños variables de granos de HA, teniendo el valor de tamaño de partícula más elevado entre los recubrimientos realizados, como se puede observar en la Figura 6f.

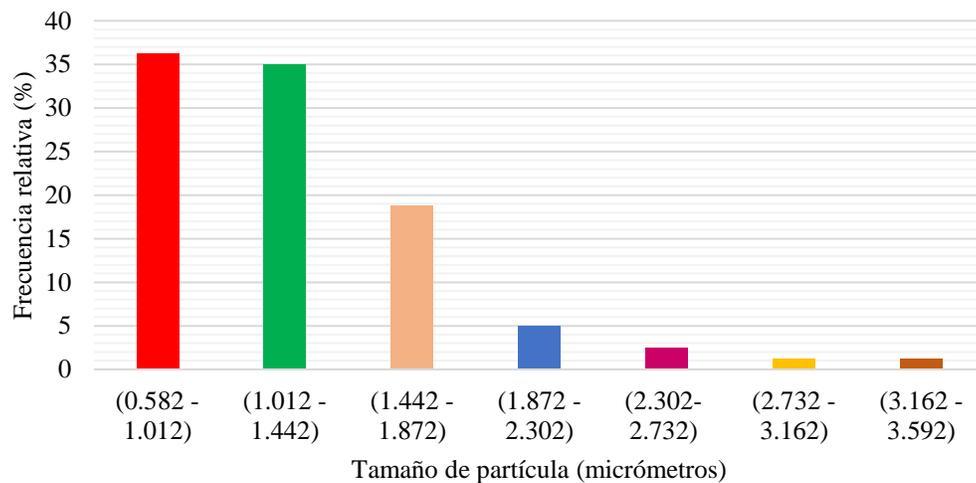


Figura 10. Frecuencia relativa del tamaño de partícula - Probeta 4. Fuente: elaboración propia.

Tabla 7. Composición química recubrimiento 4

Elemento	Toma 1 Wt%	Toma 2 Wt%	Toma 3 Wt%	Promedio wt%
C	2,86	3,02	3,16	3,01
O	41,56	46,36	49,56	45,82
P	18,85	17,60	16,44	17,63
Ca	37,72	33,02	30,84	33,52

Fuente: elaboración propia.

El 87% de las partículas totales de este recubrimiento se presentó en los 3 primeros rangos de tamaño de partícula siendo estos (0,515 – 0,995 μm), (0,995 – 1,475 μm) y (1,475 – 1,955 μm); el segundo rango agrupo el 41.25% siendo el valor más representativo entre los obtenidos como se evidencia en la **Figura 11**. El valor promedio adjuntado a este recubrimiento fue de $1,27 \pm 0,58 \mu\text{m}$, la desviación estándar fue de 0,5858. El mayor tamaño de grano de HA presente en esta probeta se ubicó en el rango de (3,395 – 3,875 μm).

Los resultados arrojados por el EDS evidenciaron diferencias composicionales en las 3 tomas realizadas, al igual que en las demás probetas. Los elementos con mayor variabilidad fueron el C, O y Al, donde la toma 2 presento 5.34 wt% de C y 4.69 wt% de Al más que la toma 3, como se puede ver en la **Tabla 8**. Esta probeta no presentó contenidos de Si como en el recubrimiento 1 y 2.

Como se observó en la **Figura 6**, el tamaño de partícula y la forma del grano de HA no fue homogéneo, esto puede deberse al desgaste producido en la superficie de la

probeta producto del proceso de maquinado, lo cual produjo que al chocar las partículas de HA con la superficie del metal estas no lograran una total adherencia en las regiones con relieves más pronunciados, causando que en estas zonas el tamaño de partícula adherido fuera menor, contrario a las regiones con mayor homogeneidad en su superficie.

Igualmente, la heterogeneidad del recubrimiento pudo deberse a la temperatura ambiente durante la aplicación del mismo, puesto que [30] refleja en sus investigaciones que al aumentar la temperatura ($> 25^\circ\text{C}$) de la superficie de la probeta, el recubrimiento obtenido es más homogéneo debido a que se mejora la adhesión de la interfaz de la película de HA especialmente de los elementos químicos de Ca y P que la conforma. Lo planteado por Blind *et al.* no favorece el propósito de esta investigación, puesto que, al realizar un recubrimiento biocompatible se desea obtener una superficie rugosa, la cual se caracteriza por ser heterogénea facilitando la osteointegración [31], [32].

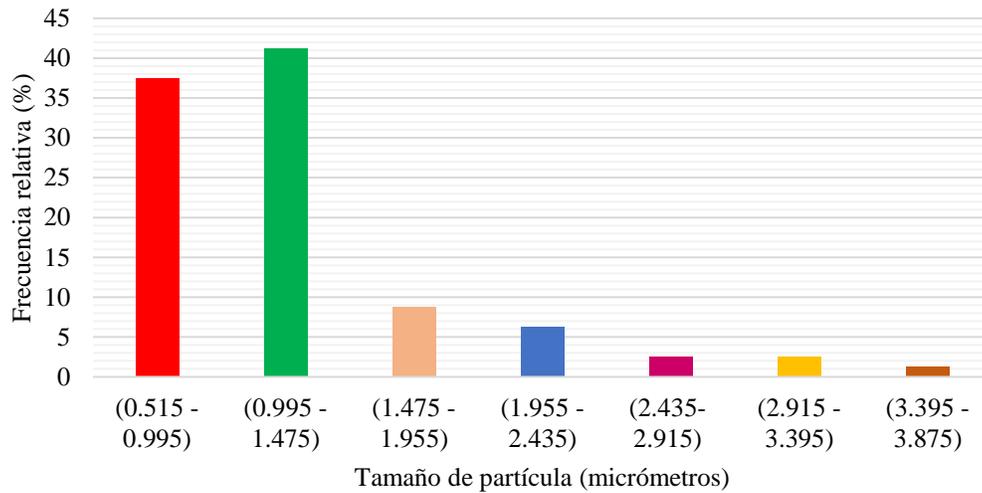


Figura 11. Frecuencia relativa del tamaño de partícula - Probeta 5. Fuente: elaboración propia.

Tabla 8. Composición química recubrimiento 5

Elemento	Toma 1 Wt%	Toma 2 Wt%	Toma 3 Wt%	Promedio wt%
C	3.07	10.16	4.79	6.00
O	32.76	26.03	27.17	28.45
P	21.11	18.49	20.43	20.01
Ca	42.61	37.88	44.84	41.77
AL	0.45	7.45	2.76	3.55

Fuente: elaboración propia.

Por otro lado, según [7], la heterogeneidad de la microestructura de piezas fabricadas de Ti6Al4V EBM dependen del calor del proceso y de importantes factores geométricos, tales como la altura de construcción, la distancia transversal a la superficie del componente, el ángulo de voladizo y la dirección de construcción. Donde en los análisis realizados por Zoah, el efecto de disipación de calor a diferentes ángulos salientes, estructura de soporte y de la zona de contacto con el sustrato demostró que tenían un fuerte impacto sobre el patrón de heterogeneidad de la microestructura.

Los valores composicionales de cada recubrimiento reiteran la heterogeneidad de la superficie de cada probeta, puesto que estos presentaron variabilidad en el contenido y presencia de los elementos formadores de los granos de HA. La energía que presentó mayor adherencia de C y Al fue 160 mJ siendo de 6 wt% y 3.55 wt% respectivamente. Asimismo, la energía de 248 mJ condujo a la mayor captación de P (21.3 wt%) y Ca (41.95 wt%).

Por otra parte, la energía de 180 mJ produjo el mayor contenido de O (45.82 wt%) entre los recubrimientos evaluados. Como se mencionó anteriormente, el obtener una superficie heterogénea en el recubrimiento favorece las propiedades de biocompatibilidad de la aleación estudiada.

En la Figura 12 se observa la relación entre la energía utilizada para la deposición y el tamaño de partícula de la morfología de los recubrimientos. Las cuales evidencian que a menor energía aumenta el tamaño de grano, es decir, que el tamaño de partícula se relaciona inversamente con el suministro de energía. La probeta 1, con suministro de energía de 248 mJ, obtuvo un tamaño de partícula promedio de $1,16 \pm 0,36 \mu\text{m}$, en cambio la probeta 5 con suministro de energía de 160 mJ obtuvo un tamaño de partícula de $1,27 \pm 0,58 \mu\text{m}$.

Esto también se refleja en las gráficas anteriormente expuestas (Figura 7, Figura 8, Figura 9, Figura 10 y Figura 11), que al ser analizadas en los primeros 3 rangos de partícula se revela que en la probeta 1 el 91.25% de las partículas se encuentran en los 3 primeros rangos de tamaño de 0,554 a 1,454 μm , mientras que la probeta 2

presenta el 93.75% de los granos en el rango de 0,744 a 1,944 μm , seguidamente la probeta 3 presenta el 88.75% del tamaño de las partículas en los 3 primeros rangos siendo estos de 0,679 a 2,0295 μm .

Asimismo, la concentración de los granos en la probeta 4 bajo este mismo estudio es del 90% en el rango de 0,582 a 1,872 μm . Finalmente, la probeta 5 concentra sus granos en el rango de tamaño de partícula de 0,515 a 1,955 μm siendo esto equivalente al 87.5% del total de las partículas analizadas.

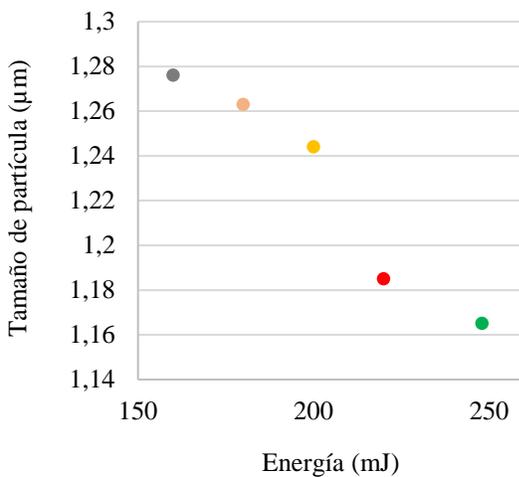


Figura 12. Relación Energía-tamaño de grano promedio del recubrimiento de HA. Fuente: elaboración propia.

Lo anterior igualmente se sustenta en la relación identificada entre la energía y el tamaño de partícula, ya que los 2 valores mayores de energía concentraron mayor cantidad de sus partículas en rangos menores de tamaño en comparación con los otros niveles de energía, aunque la probeta 4 también evidencia rangos de tamaño menores a los dados por la probeta 2, esto pudo deberse a la preparación de la superficie para la aplicación del recubrimiento, pero aun así la probeta 2 presentó mayor concentración referente a las partículas totales en los 3 primeros rangos, revelando mejor eficiencia en el recubrimiento que la probeta 4.

Por otra parte, el comportamiento de la microdureza con respecto al tamaño de grano es inverso, ya que, como se observa en la Figura 13, el aumento del tamaño de partícula del recubrimiento de HA disminuye la dureza del mismo. Se evidencia que la relación existente entre el tamaño de partícula y la energía presenta menor dispersión que la relación generada entre la energía y los valores obtenidos de microdureza, donde dichas tendencias permiten estimar el valor de energía necesario para obtener recubrimientos en función del tamaño de partícula o microdureza.

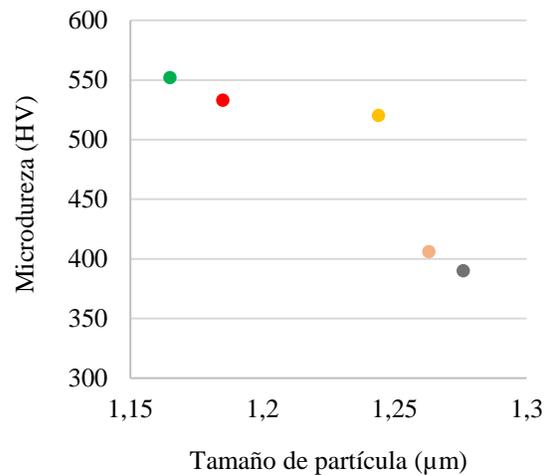


Figura 13. Relación microdureza vs. tamaño de partícula promedio del recubrimiento de HA. Fuente: elaboración propia.

4. Conclusiones

En el presente estudio se analizó la incidencia de los parámetros de proceso del método de deposición por láser pulsado para recubrimientos de HA en sustratos de Ti6Al4V fabricados por manufactura aditiva mediante *electron beam melting*. Se revisaron los resultados de la morfología del recubrimiento y propiedades mecánicas de los recubrimientos, necesario para evaluar sus futuras aplicaciones. Para esto, se caracterizaron la dureza, composición química y la microestructura de los recubrimientos para distintos valores de energía de deposición.

Entre las energías utilizadas, la que produjo mayor valor de dureza fue la correspondiente a la probeta con 248 mJ, indicando un mejor desempeño en implantes ya que su dureza le proporciona una elevada resistencia al desgaste. La probeta con 220 mJ de energía presentó mayor homogeneidad del recubrimiento, dado que el 67.5% de las partículas evaluadas en este recubrimiento se agruparon en el mismo rango de tamaño (0,744 – 1,144 μm). Asimismo, este fue el valor de energía que presentó mayor adherencia de granos de HA sobre la superficie del sustrato, dados los resultados composicionales realizados mediante EDS.

Al evaluar los datos de dureza obtenidos por cada rango energético, se determinó que, al aumentar la energía utilizada en el haz incidente sobre el sustrato de HA, aumenta la dureza del recubrimiento, con disminución del tamaño promedio de las apatitas. Por otro lado, la manufactura aditiva por EBM también está involucrada en la heterogeneidad de la microestructura de los

recubrimientos, característica que permite aplicaciones quirúrgicas para implantes. Por último, se concluye que el uso de componentes de Ti6Al4V EBM recubierto con HA mediante PLD es viable para aplicaciones posteriores debido a sus características morfológicas y propiedades mecánicas analizadas. Se recomienda analizar el recubrimiento con ensayos clínicos fisiológicos para comprobar los niveles de osteointegración y su posible uso en el sector clínico.

Referencias

- [1] OMS, *Informe mundial sobre la discapacidad*, vol. 126, no. 3. New York, NY: Organización Mundial de la Salud, 2011.
- [2] EMP and NVI, *Standards for Prosthetics and Orthotics Service Provision*, 4th ed. Washington D. C.: Department of Essential Medicines and Health Products Management of Noncommunicable Diseases, Disability, Violence and Injury Prevention, 2015.
- [3] L. M. Bjursten, L. Rasmusson, S. Oh, G. C. Smith, K. S. Brammer, S. Jin, “Titanium dioxide nanotubes enhance bone bonding in vivo,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 92, no. 3, pp. 1218–1224, Mar. 2010, doi: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32463>
- [4] M. Niinomi, “Mechanical properties of biomedical titanium alloys,” *Mater. Sci. Eng.* A243, vol. 243, pp. 231–236, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00806-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00806-X)
- [5] K. D. Crosby, “Titanium-6Aluminum-4Vanadium For Functionally Graded Orthopedic Implant Applications,” Ph.D. Thesis, University of Connecticut, USA, 2013.
- [6] A. Das, M. Shukla, “Pulsed laser-deposited hopeite coatings on titanium alloy for orthopaedic implant applications: surface characterization, antibacterial and bioactivity studies,” *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. 41, no. 5, 2019, doi: <https://doi.org/10.1007/s40430-019-1722-y>
- [7] H. Zhao, “Microstructure Heterogeneity in Additive Manufactured Ti-6Al-4V,” Ph.D. Thesis, University of Manchester, UK, 2016.
- [8] L. E. Murr et al., “Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 1, pp. 1–14, 2012, doi: [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60016-4](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60016-4)
- [9] D. Tang, R. S. Tare, L. Y. Yang, D. F. Williams, K. L. Ou, R. O. C. Oreffo, “Biofabrication of bone tissue: Approaches, challenges and translation for bone regeneration,” *Biomaterials*, vol. 83, pp. 363–382, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.01.024>
- [10] A. Paz, Y. Martín, L. M. Pazos, M. B. Parodi, G. O. Ybarra, J. E. González, “Obtención de recubrimientos de hidroxiapatita sobre titanio mediante el método biomimético,” *Rev. Metal.*, vol. 47, no. 2, pp. 138–146, 2011, doi: <https://doi.org/10.3989/revmetalmadrid.1009>
- [11] J. E. Davies, “Bone bonding at natural and biomaterial surfaces,” *Biomaterials*, vol. 28, no. 34, pp. 5058–5067, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.07.049>
- [12] J. Rojas Tavera, D. Y. Peña Ballesteros, H. A. Estupiñán Durán, “Relación entre las propiedades mecánicas y tribológicas de Ti6AL4V ELI nitrurado mediante descarga intensa de plasma,” *Cienc. e Ing. Neogranadina*, vol. 24, no. 2, p. 7, 2014, doi: <https://doi.org/10.18359/rcin.390>
- [13] J. Yu, X. Chu, Y. Cai, P. Tong, J. Yao, “Preparation and characterization of antimicrobial nano-hydroxyapatite composites,” *Mater. Sci. Eng.*, vol. 37, no. 1, pp. 54–59, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.12.038>
- [14] C. Larsson et al., “Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to machined and electropolished implants with different oxide thicknesses,” *Biomaterials*, vol. 17, pp. 605–616, 1996.
- [15] T. Kokubo, H. M. Kim, M. Kawashita, “Novel bioactive materials with different mechanical properties,” *Biomaterials*, vol. 24, no. 13, pp. 2161–2175, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00044-9)
- [16] J. W. Park, K. B. Park, J. Y. Suh, “Effects of calcium ion incorporation on bone healing of Ti6Al4V alloy implants in rabbit tibiae,” *Biomaterials*, vol. 28, no. 22, pp. 3306–3313, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.04.007>
- [17] J. Faig-Martí, F. J. Gil-Mur, “Los recubrimientos de hidroxiapatita en las prótesis articulares,” *Rev. Esp. Cir. Ortop. Traumatol.*, vol. 52, no. 2, pp. 113–120, 2008, doi: [https://doi.org/10.1016/s1888-4415\(08\)74805-7](https://doi.org/10.1016/s1888-4415(08)74805-7)

- [18] T. M. Sridhar, T. K. Arumugam, S. Rajeswari, M. Subbaiyan, “Electrochemical behaviour of hydroxyapatite-coated stainless steel implants Potential,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 16, pp. 1964–1966, 1997.
- [19] S. V. Dorozhkin, “Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine,” *Materials (Basel)*, vol. 2, no. 2, pp. 399–498, 2009, doi: <https://doi.org/10.3390/ma2020399>
- [20] Y. Oshida, “10 - Fabrication Technologies,” in *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*, 2nd ed., Y. Oshida, Ed. Elsevier, 2013, pp. 303–340.
- [21] B. Fotovvati, N. Namdari, A. Dehghanghadikolaie, “On coating techniques for surface protection: A review,” *J. Manuf. Mater. Process.*, vol. 3, no. 1, 2019, doi: <https://doi.org/10.3390/jmmp3010028>
- [22] J. L. Arias et al., “Physicochemical properties of calcium phosphate coatings produced by pulsed laser deposition at different water vapour pressures,” *Biomaterials*, vol. 19, pp. 883–888, 1998.
- [23] E. Mohseni, E. Zalnezhad, A. R. Bushroa, “Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 48, no. January, pp. 238–257, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.030>
- [24] G. C. Gomes, F. F. Borghi, R. O. Ospina, E. O. López, F. O. Borges, A. Mello, “Nd:YAG (532 nm) pulsed laser deposition produces crystalline hydroxyapatite thin coatings at room temperature,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 329, pp. 174–183, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.008>
- [25] ARCAM AB, *ARCAM Ti6Al4V ELI Titanium Alloy Datasheet*. Mölndal, Sweden: Arcam AB, 2015.
- [26] E. Martínez, R. Niñerola, D. Ortiz, “Evaluación de tratamientos térmicos en la aleación Ti6Al4V procesada con técnicas de fabricación aditiva por haz de electrones (EBM),” in *Congreso Internacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie TRATERMAT 2017*, 2017, pp. 1–23.
- [27] T. Ferreira and W. Rasband, *ImageJ User Guide*, vol. 1J1.46r. 2012.
- [28] O. A. González-Estrada, A. D. Pertuz Comas, R. Ospina, “Characterization of hydroxyapatite coatings produced by pulsed-laser deposition on additive manufacturing Ti6Al4V ELI,” *Thin Solid Films*, vol. 763, p. 139592, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139592>
- [29] O. C. C. Sanni, “Microstructural, Mechanical and Tribological Studies of Ti-6Al-4V Thin Plates Produced by EBM Process,” M.Sc. Thesis, Dalarna University, Sweden, 2019.
- [30] O. Blind, L. H. Klein, B. Dailey, L. Jordan, “Characterization of hydroxyapatite films obtained by pulsed-laser deposition on Ti and Ti-6AL-4v substrates,” *Dent. Mater.*, vol. 21, no. 11, pp. 1017–1024, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2004.12.003>
- [31] A. B. Novaes Jr, S. L. S. de Souza, R. R. M. de Barros, K. K. Y. Pereira, G. Iezzi, A. Piattelli, “Influence of implant surfaces on osseointegration,” *Braz. Dent. J.*, vol. 21, no. 6, pp. 471–481, 2010, doi: <https://doi.org/10.1590/S0103-64402010000600001>
- [32] E. Velasco-Ortega et al., “Relevant aspects in the surface properties in titanium dental implants for the cellular viability,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 64, pp. 1–10, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.049>