

**ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA Y MICRODUREZA DE
RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA E HIDROXIAPATITA-TiO₂
MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN OXIACETILÉNICA**

JOSÉ ALBEIRO RUEDA ALONSO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2020

**ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA Y MICRODUREZA DE
RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA E HIDROXIAPATITA-TiO₂
MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN OXIACETILÉNICA**

JOSÉ ALBEIRO RUEDA ALONSO

**Trabajo de grado (modalidad, proyecto de investigación) para optar al título
de Ingeniero Metalúrgico**

Director

ANDRÉS GIOVANNI GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

Doctor en Ingeniería

Codirector

MAURICIO RINCÓN ORTIZ

Doctor en Ingeniería

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2020

DEDICATORIA

Esta tesis se la dedico a Dios en primer lugar, por darme la sabiduría, la salud y las fuerzas para lograr mis metas y no desmayar ante las adversidades que se presentaron a lo largo de toda mi carrera y durante la realización de este proyecto, él es quien me ha enseñado a enfrentar las situaciones adversas y a encararlas con valor.

A mis padres, Paulo Eduardo Rueda y Lupe Alonso Rodríguez; por sus consejos, paciencia, amor, ayuda y comprensión en todo momento, por darme los recursos necesarios para estudiar. Son ellos mi motor y sin ellos difícilmente hubiera logrado sacar adelante esta meta que hoy veo cumplida.

A Alexa Hernández, mi novia; por apoyarme y motivarme a lograr mis objetivos, por su compañía desinteresada y por darme una mano siempre que lo necesité.

A mi tía Rebeca Rueda; por darme un lugar en su hogar, por extenderme su ayuda durante mi carrera, especialmente al inicio cuando más lo necesité.

A mis compañeros y amigos Andrés Augusto Angarita, Anderson Pinzón, Yenifer Plata, María Argota, Melissa Hernández y Karoline Yiceth Osorio, quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento, alegrías, tristezas y encontré siempre en ellos una voz de aliento y motivación.

A mis pastores y líderes espirituales, Raúl Ochoa y Abdiana Quintero; por enseñarme los principios de una persona agradable a los ojos de Dios.

A toda mi familia y aquellas personas que de una u otra forma han contribuido en mi proceso de formación tanto profesional, como personal.

AGRADECIMIENTOS

A Dios primeramente, toda la gloria y honra son para él.

A la Universidad Industrial de Santander UIS; por ser mi alma máter y acogerme durante mi pregrado, por ser impulsora y gestora no solo de mi conocimiento, sino también de formarme como persona, orgulloso de tener el sello de tan excelente y reconocida institución de educación superior.

A la empresa Quirúrgicos especializados S.A.S quienes desinteresadamente me colaboraron con parte de la materia prima necesaria para la realización de esta tesis.

A todos mis profesores, en especial a Andrés Giovanni Gonzalez, Mauricio Rincón Ortiz y Ana Emilce Coy, quienes me brindaron su tiempo, confianza y orientación, necesarias para obtener un trabajo de la mejor calidad.

Gracias al laboratorio de microscopía de la UIS sede Guatiguará; por la prestación de sus servicios y al ingeniero Carlos Alberto Chacón por su ayuda.

Al laboratorio de difracción de rayos x de la UIS sede Guatiguará.

Agradezco al laboratorio de metalografía, de la escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales UIS, gracias a los técnicos Domingo y Sergio por su orientación en la preparación metalográfica de las muestras y microscopía.

Gracias a los técnicos Ambrosio y Mario; por su ayuda durante el desarrollo del presente proyecto.

A la sección de comedores y cafetería de la UIS por brindarme la alimentación durante estos años de estudio, sin tan importante ayuda mis costos de manutención hubiesen sido mucho más elevados.

Finalmente, gracias a mis amigos y personas que intervinieron en mi proceso de formación como estudiante de pregrado.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. OBJETIVOS.....	16
1.1 OBJETIVO GENERAL	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
2. MARCO TEÓRICO Y REVISIÓN DE ANTECEDENTES	17
3. METODOLOGÍA	21
3.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA.....	21
3.1.1 Polvos para elaborar el recubrimiento	21
3.1.2 Sustrato metálico	21
3.2 DESARROLLO DE LOS RECUBRIMIENTOS	22
3.2.1 Corte y preparación superficial del sustrato	22
3.2.2 Elaboración de los recubrimientos	23
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	24
3.3.1 Caracterización fisicoquímica	24
3.3.2 Caracterización de propiedades mecánicas	25
4. ANÁLISIS Y RESULTADOS	26
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA PARA ELABORAR LOS RECUBRIMIENTOS	26
4.1.1 Polvos de HA y TiO ₂	26
4.1.2 Sustrato metálico	30
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS	31
4.2.1 Espesor.....	31
4.2.2 Estructura.....	32
4.2.3 Fases cristalinas	38

4.2.4 Microdureza	40
5. CONCLUSIONES	42
6. RECOMENDACIONES.....	43
BIBLIOGRAFÍA.....	44
ANEXOS	48

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tipos de recubrimientos realizados.	23
Tabla 2. Parámetros fijos en la proyección térmica.	24
Tabla 3. D-valores de los polvos utilizados.	27
Tabla 4. Relación Ca/P del polvo de HA.	29
Tabla 5. Espesores de los recubrimientos obtenidos.	32
Tabla 6. Relación Ca/P de los recubrimientos obtenidos.	38

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. DTP polvos utilizados.	27
Figura 2. Microscopía electrónica de barrido tomadas a: a) partículas de HA a 800x, b) partícula de HA a 6000x, c) partículas de TiO ₂ a 1000x, d) partícula de TiO ₂ a 8000x.	28
Figura 3. Difracción de rayos x de a) HA usada como materia prima, b) TiO ₂ usado como materia prima.	30
Figura 4. Micrografía del sustrato usado para recubrimientos a 1000x	31
Figura 5. Microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos a) M1 superficial, b) M1 transversal, c) M2 superficial, d) M2 transversal.....	34
Figura 6. Microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos a) M3 superficial, b) M3 transversal, c) M4 superficial, d) M4 transversal.....	37
Figura 7. DRX obtenido de a) polvo de HA, b) polvo de TiO ₂ , c) M1, d) M2, e) M3, f) M4.....	40
Figura 8. Microdureza de los recubrimientos.	41

LISTA DE ANEXOS

Pág.

ANEXO A. Micrografía obtenida por SEM, espectro EDS y composición química del polvo de HA, a) Micrografía SEM de la muestra de polvo de HA a 6000x b) Espectro EDS en el punto rojo, c) tabla de composición química del espectro EDS de la muestra de polvo de HA en el punto rojo.	48
ANEXO B. Espesores a 100 x de los recubrimientos obtenidos, a) M1, b) M2, c) M3, d) M4.....	49
ANEXO C. Imágenes SEM de los recubrimientos: a) M1 superficial 1200X, b) M1 transversal 4000X, c) M2 superficial 1200X, d) M2 transversal 4000X, e) M3 superficial 1200X, f) M3 transversal 4000X, g) M4 superficial 1200X, h) M4 transversal 4000X.	50
ANEXO D. Superficie macroscópica de los recubrimientos a) M1, b) M2, c) M3, d) M4.....	51
ANEXO E. Micrografía obtenida por SEM, espectro EDS y composición química del recubrimiento M1, a) Micrografía SEM del recubrimiento M1 a 4000X, b) Espectro EDS del área demarcada con color rojo, c) tabla de composición química del espectro EDS del recubrimiento M1 del área demarcada con color rojo.	52
ANEXO F. Micrografía obtenida por SEM, espectro EDS y composición química del recubrimiento M2, a) Micrografía SEM del recubrimiento M2 a 4000X, b) Espectro EDS del área demarcada con color rojo, c) tabla de composición química del espectro EDS del recubrimiento M2 del área demarcada con color rojo.	53
ANEXO G. Micrografía obtenida por SEM, espectros EDS y composición química del recubrimiento M3, a) Micrografía SEM del recubrimiento M3 a 1200X, b) Espectro EDS en el punto rojo, c) Espectro EDS en el punto amarillo, d) tabla de composición en el punto rojo, e) tabla de composición en el punto amarillo.	54

ANEXO H. Micrografía obtenida por SEM, espectros EDS y composición química del recubrimiento M4, a) Micrografía SEM del recubrimiento M4 a 4000X, b) Espectro EDS en el punto rojo, c) Espectro EDS en el punto amarillo, d) tabla de composición en el punto rojo, e) tabla de composición en el punto amarillo.55

ANEXO I. Tabla de medidas de las diagonales (D1 y D2) y microdureza de los recubrimientos.56

ANEXO J. Micrografía a 1000X de la huella en una de las pruebas de microindentación en a) M1, b) M2, C) M3, d) M4.....58

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA Y MICRODUREZA DE RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA E HIDROXIAPATITA-TiO₂ MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA POR COMBUSTIÓN OXIACETILÉNICA*

AUTOR: Rueda Alonso, José Albeiro**

PALABRAS CLAVE: Sustrato, microdureza, microestructura, lamelas

DESCRIPCIÓN

En este trabajo se muestra la influencia del tipo de llama (oxidante y súper oxidante) y la adición de 20% en peso de TiO₂, en la microestructura, fases y microdureza de recubrimientos de hidroxiapatita, depositados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica, sobre sustratos de la aleación Ti6Al4V. Se realizó DRX a los polvos usados como materia prima, revelándose fases correspondientes a la hidroxiapatita (HA) y rutilo en el caso del polvo de TiO₂. El ensayo SEM mostró la morfología de polvos aglomerados y sinterizados de la HA y la estructura compacta del TiO₂. Mediante ensayo de distribución granulométrica se determinó que ambos polvos se encontraban en el rango de tamaño adecuado para el proceso de proyección térmica. Los espectros de difracción de rayos X de los recubrimientos, revelaron la atenuación de algunos de los picos principales del polvo luego de ser proyectados, debido a cambios en la orientación de cristalización, producto del proceso fusión-enfriamiento, esta atenuación ocurrió en menor medida con la adición de TiO₂. Estudiando la morfología de los recubrimientos, la llama oxidante dio siempre como resultado una mejor fusión de los polvos pero una mayor presencia de grietas, debido al mayor grosor que obtuvieron comparado con la llama súper oxidante ya que a mayores espesores aumentan las tensiones internas y residuales. Los recubrimientos de HA con contenido de TiO₂ permitieron observar la presencia de lamelas producidas por el choque y solidificación del polvo fundido contra la superficie, a su vez estos obtuvieron más altos valores de microdureza.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: PhD. En Ingeniería Andrés Giovanni González. Codirector: PhD. En Ingeniería, Mauricio Rincón Ortiz

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE MICROSTRUCTURE AND MICROHARDNESS OF HYDROXIAPATITA AND HYDROXIAPATITA-TiO₂ COATINGS THROUGH THERMAL PROJECTION BY OXIACETIENIC COMBUSTION*

AUTHOR: Rueda Alonso, José Albeiro**

KEYWORDS: Substrate, microhardness, microstructure, lamelas

DESCRIPTION

This work shows the influence of the flame's type (oxidant and super oxidant) and the addition of 20% by weight of TiO₂, in the microstructure, phases and microhardness of hydroxyapatite coatings, deposited by thermal projection by oxyacetylene combustion, on substrates of Ti6Al4V alloy. DRX technique was done on the powder used as raw material, revealing phases corresponding to hydroxyapatite (HA) and rutile in the case of TiO₂ powder. The SEM test showed the morphology HA agglomerated and sintered powder and the TiO₂ compact structure. By granulometric distribution test determined that both powder was in the appropriate size range for the thermal projection process. The X-ray diffraction spectra of the coatings revealed the attenuation of some of the main dust peaks after being projected by changes in the crystallization orientation change, due to the melting-cooling process, this attenuation occurred to a lesser extent with the addition of TiO₂. Studying the morphology of the coatings, the oxidizing flame always resulted in a better melting of the powder but a higher presence of cracks, due to the higher thickness it obtained compared to the super oxidizing flame since at higher thicknesses the internal and residual stresses increase. The HA coatings with TiO₂ content made it possible to observe the presence of lamelas produced by the collision and solidification of the molten powder against the surface, in turn these obtained higher microhardness values.

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director: PhD. In Engineering Andrés Giovanni González. Co-director: PhD. In Engineering, Mauricio Rincón Ortiz

INTRODUCCIÓN

La hidroxiapatita ha sido objeto de estudio en el campo de la medicina y los biomateriales, este fosfato de calcio ha despertado interés al conocerse que entre algunas de sus propiedades están la de ser biocompatible y la de estimular el crecimiento de nuevo tejido óseo. Por lo anterior se ha empleado como materia prima en recubrimientos sobre metales destinados a implantes.

En los implantes biomédicos no solo se debe centrar la importancia en la biocompatibilidad sino también debe tenerse en cuenta las propiedades mecánicas. Un recubrimiento con propiedades mecánicas débiles puede fácilmente fallar o desprenderse del sustrato. Teniendo en cuenta que el óxido de titanio (TiO_2) o titania, tiene excelentes propiedades mecánicas¹, el presente proyecto se enfoca en la elaboración de dos tipos de recubrimientos, uno de solo HA y otro de una mezcla de HA y titania para definir el efecto del TiO_2 en la microestructura y microdureza.

Debido a la forma en cómo se obtienen los recubrimientos, la cual es mediante el impacto del material fundido sobre el sustrato y posterior apilamiento en capas denominadas splats, la fusión de los polvos es un factor importante en las propiedades mecánicas obtenidas, debido a que una fusión deficiente puede afectar la distribución uniforme de los splats y una elevada fusión conllevaría a que las gotas salpiquen al impactar el recubrimiento dificultando que sean depositadas, por este motivo en el presente proyecto se analiza también el efecto del tipo de llama usada al momento de elaborar los recubrimientos y el impacto en su uniformidad, siendo objeto de estudio una llama oxidante y una súper oxidante tanto en el recubrimiento de solo HA como en el recubrimiento de la mezcla HA/ TiO_2 .

¹ MELERO, H. FERNÁNDEZ, J. AND GUILMANY, J. Recubrimientos bioactivos: Hidroxiapatita y titania, Biomecánica. 2011. Vol. 19, núm 1, p. 35–48

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la microestructura y microdureza de recubrimientos de hidroxiapatita e hidroxiapatita-20% en peso TiO_2 obtenidos mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudiar la relación de gases (acetileno/oxígeno) en el proceso de proyección térmica con el fin de elaborar recubrimientos de hidroxiapatita (HA) e hidroxiapatita/ TiO_2 .
2. Comparar la microestructura y fases cristalinas de recubrimientos de HA y HA/ TiO_2 elaborados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica.
3. Evaluar la microdureza de los recubrimientos obtenidos, mediante microindentación.

2. MARCO TEÓRICO Y REVISIÓN DE ANTECEDENTES

La importancia de la hidroxiapatita (HA) radica en que se ha demostrado que es un material biocompatible, porque su composición química es similar a la del hueso ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)². Debido a factores como la edad o los accidentes, los implantes quirúrgicos son cada día más frecuentes y dado a que el comportamiento de estos ante el tejido vivo que lo rodea determina la aceptación o rechazo por parte del cuerpo, se hace necesario el estudio de materiales que mejoren la tolerancia del tejido ante la presencia de un implante y que posean buenas propiedades mecánicas para este tipo de aplicaciones, como es el caso de la HA.

Durante la década de 1920, se empleaban polvos de fosfato de calcio, grupo al cual pertenece la HA, como material de relleno en procedimientos ortopédicos. A partir de ahí se descubrió la capacidad de este material para promover la formación de nuevo tejido óseo, específicamente cuando la relación molar Ca/P está entre 1.5 y 2^{3,4,5}. A finales de los años setenta y principios de los ochenta la sociedad médica comenzó a recubrir las prótesis con biocerámicos⁶. Se descubrió que este recubrimiento sobre el material metálico proporciona un aumento en las propiedades de biocompatibilidad, adherencia del tejido vivo y resistencia a la corrosión⁷. Esto ayudó a solucionar inconvenientes que se presentaban por rechazo del implante por parte del cuerpo, en procedimientos de reemplazo de huesos

² BEGANSKIENE, A. GLASER, J. JÜRGEN, H. AND KAREIVA, A. Calcium hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ceramics prepared by aqueous sol-gel processing, *Materials Research Bulletin*. 2006. Vol. 41, p. 1754-1762

³ RAVAGLIOLI, A. KRAJEWSKI, A. *Bioceramics; Materials Properties and Applications*, Chapman & Hall. 1992

⁴ LACOUTN, L. *Biomaterials- Hard Tissue Repair and Replacement*. 1992. Vol. 3

⁵ GROOT, K. KLEIN, C. WLOKE, J. And BLIECK-HOGERVORST, J. *Handbook of Bioactive Ceramics*. 1990. Vol II

⁶ UNWIN, P. Custom-made prosthetic replacements for bone tumors of the lower limb. *The Journal of Bone and Joint Surgery*. 1996, p. 5-13

⁷ TRISTANCHO, J. HOLGUÍN, M. RAMÍREZ, L. Corrosión a alta temperatura de los recubrimientos metálicos NiCr y NiCrBSiFe depositados mediante proyección térmica. 2015, p. 34-35

cuando el metal se implantaba desnudo. Al estudiarse la HA como material de recubrimiento, se descubrió que su principal ventaja es que además de biocompatible, favorece la unión directa entre implante-hueso⁸ y promueve la formación de tejido óseo alrededor del implante^{9, 10 9, 10, 3}.

Entre las técnicas más usadas para elaborar estos de recubrimientos se encuentran la proyección térmica por plasma, por combustión oxiacetilénica y proyección térmica de alta velocidad. Cada una posee diferentes ventajas en el proceso de deposición y se emplean en la actualidad.^{11,12}.

El material sobre el que se deposita el recubrimiento debe por supuesto también poseer buenas propiedades de biocompatibilidad, para evitar reacciones adversas del cuerpo y alta resistencia mecánica para tolerar los esfuerzos a los que estará sometido.

El oro es el metal más antiguo del que se tiene referencia de haber sido implantado en el hombre. Entre 1.580 y 1.590 aparece la figura del cirujano francés Ambrosio Paré como creador del método denominado de la "puntura de oro", en el cual se usaba un delgado hilo de oro para suturar heridas, Levert en 1829, probó la plata, el plomo y el platino, como materiales de ligadura en animales, encontrando que el platino era el menos irritante. En 1924 Zielrod comienza a llamar la atención sobre los problemas derivados del empleo de estos metales y uno de los primeros en obtener observaciones importantes sobre los problemas al ser usados en animales,

⁸ AZOM. Hydroxyapatite – Syntesis of Hydroxyapatite Powders. Disponible en: <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1519>. [Citado el 5 de diciembre de 2009]

⁹ PARK, J. Biomaterials Science and Engineering, Plenum Press, 1984, New York

¹⁰ WILLIAMS, D. Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Medical and Dental Materials. 1991 Vol. 14

¹¹ COPETE, H. LÓPEZ, E. VARGAS, F. ECHAVARRÍA, A. AND RÍOS, T. Evaluación del comportamiento in vitro de recubrimientos de hidroxiapatita depositados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica sobre un sustrato de Ti6Al4V. DYNA, 177. 2012, p 101-107

¹² MELERO, H. Recubrimientos biocompatibles de Hidroxiapatita-Titania obtenidos mediante Proyección Térmica de Alta Velocidad (HVOF). 2014

comprobado que en varios tejidos, especialmente en el hueso, aparecían ciertas coloraciones, sin duda atribuibles al metal, cuando se implantaba cobre, níquel, zinc, aceros simples al carbono, magnesio, hierro y aluminio.

Hoy día los metales usados en ortopedia quedan encuadrados en tres grupos y son estos los aceros inoxidables, las aleaciones de cobalto-cromo y el titanio, este último uno de los más usados. Ha sido introducido como material implantable hacia los años 50 bien solo o en forma de aleaciones¹³, siendo la más conocida la aleación Ti6Al4V, teniendo esta un largo historial en su uso como sustrato o material base para recubrimientos con cerámicos biocompatibles.

Un factor clave para la obtención de un adecuado recubrimiento está dado por el anclaje mecánico entre el recubrimiento y el sustrato. Al llegar las partículas fundidas al metal deben encontrar una superficie lo suficientemente rugosa, para que al momento de la solidificación permanezcan ancladas a este, garantizando así una correcta adhesión. El proceso de dar rugosidad al sustrato está dado por procesos mecánicos, siendo el más conocido la proyección de un chorro de partículas abrasivas sobre el metal¹⁴.

No solamente el sustrato debe tener alta resistencia mecánica, el recubrimiento también debe tener esta propiedad. Sabiendo que el principal uso de los recubrimientos de este tipo es para reemplazo protésico y que el más común de ellos en la actualidad es el de rodilla y el de cadera y que estas zonas están sometidas a grandes cargas, no solamente se debe hablar de biocompatibilidad sino también de buenas propiedades mecánicas.

¹³ VEGA, J. Materiales implantables en la historia de la cirugía. 1980

¹⁴ MOHSENI, E. ZALNEZHAD, E. AND BUSHROA, A. Comparative Investigation on the Adhesion of Hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V Implant: A Review Paper. Int J Adhes Adhes.48. 2013, p. 238-257

En búsqueda de mejorar esta propiedad en los recubrimientos de hidroxiapatita, se ha estudiado mezclarla con otros materiales, entre ellos el TiO_2 . Estudios en recubrimientos compuestos de HA/ TiO_2 a diferentes proporciones de TiO_2 en volumen, en fase mayoritariamente de rutilo, han demostrado que se obtienen recubrimientos más uniformes, menos rugosos, y con mejores propiedades mecánicas (módulo elástico, dureza y adherencia) ya que esta fase facilita que las partículas de HA se pueden depositar más eficientemente y más homogéneamente¹⁵.

La resistencia mecánica depende también de la uniformidad de los recubrimientos, la cual está dada por la forma en cómo se apilan las capas de polvo fundido unas sobre otras. Existen investigaciones sobre el efecto del tipo de llama en la uniformidad del recubrimiento, donde se ha visto que llamas súper oxidantes pueden reducir demasiado la temperatura máxima de la llama y por lo tanto, el calor que se le puede aportar a las partículas puede ser insuficiente para completar su fusión, mientras que con llama oxidantes las partículas alcanzan su máxima temperatura.^{16,17}.

¹⁵ JOSEPH, A. MANGALARAJ, D. PONPANDIAN, N. Controlled growth and investigations on the morphology and mechanical properties of hydroxyapatite/titania nanocomposite thin films. *Composites Science and Technology*. 2010. Vol. 70, p. 1645-1651

¹⁶ SOTO, D. PARRA, C. LÓPEZ, M. VÁSQUEZ, C. AND VARGAS, F. Elaboración de recubrimientos base cobre sobre un sustrato de porcelana mediante proyección térmica con llama oxiacetilénica. 2015. Vol.18, p. 83-91

¹⁷ COPETE, H. LÓPEZ, E. VARGAS, F. GÓMEZ, J. ECHAVARRÍA, A. AND RÍOS, T. Mejoramiento de la adherencia en recubrimientos de Hidroxiapatita elaborados mediante proyección térmica oxiacetilénica, a partir de resultados de simulación numérica. 2017. *DYNA*, 84(203), p. 170-176

3. METODOLOGÍA

3.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA

3.1.1 Polvos para elaborar el recubrimiento. Se utilizó polvo de hidroxiapatita (HA) comercial de la casa fabricante Medicoat aglomerada y sinterizada y un polvo de TiO_2 de la casa fabricante Castolin Eutectic con referencia metaceram (molido). Se determinó la distribución del tamaño de partícula mediante difracción laser en el equipo Mastersizer 3000, para corroborar que su distribución granulométrica fuera adecuada para el proceso de proyección térmica. La morfología de los polvos se verificó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), en un equipo QUANTA FEG 650. Adicionalmente al MEB, se usó un detector EDAX APOLO X con resolución de 126.1 (eV) para realizar EDS, de tal forma que se obtuvo la composición elemental cualitativa y semicuantitativa y además se pudo determinar la relación Ca/P de la HA. Con el fin de comprobar las fases presentes se realizó difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 advance con fuente de radiación de cobre, registro de datos en el rango 2° (2θ) a 70° (2θ), velocidad de paso de $0.02^\circ/\text{paso}$.

3.1.2 Sustrato metálico. Como material del sustrato a recubrir se usaron secciones de una barra de Ti6Al4V donada por la empresa Quirúrgicos Especializados S.A.S. Cada sección contaba con una geometría cilíndrica de 9.5 mm ($3/8$ ") de diámetro y 5 mm de altura. Las características microestructurales del sustrato se estudiaron mediante microscopio óptico con previa preparación metalográfica basada en la norma ASTM E-3¹⁸. El ataque químico se realizó por inmersión durante 30 segundos

¹⁸ ASTM E3-11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 201719] ASM Handbook- Metallography and Microstructures-Volume 9- 1992

en una solución de 1 mL HF, 3 mL HNO₃ y 50 mL de H₂O destilada¹⁹. Se realizaron además 4 indentaciones rockwell C a la sección transversal del sustrato, para determinar su dureza y comprobar que dicha dureza corresponde a la de la aleación Ti6Al4V.

3.2 DESARROLLO DE LOS RECUBRIMIENTOS

3.2.1 Corte y preparación superficial del sustrato. Se cortaron 20 secciones cilíndricas con las dimensiones antes mencionadas, mediante electroerosión por hilo en la empresa AFILASOL. Para mejorar el anclaje mecánico entre el recubrimiento y el sustrato, se realizó sandblasting a cada muestra con un chorro abrasivo de corindón blanco obteniéndose una rugosidad promedio de 3.81 μm , la cual es adecuada para la adhesión del recubrimiento²⁰. Esta rugosidad fue medida con un micrómetro de profundidad de perfil de superficie marca MITUTOYO -201 siguiendo las especificaciones técnicas de la norma ASTM D4417-19.²¹

Posterior al sandblasting se efectuó la limpieza superficial a los sustratos con cinta adhesiva seguido de limpieza en ultrasonido con baño de alcohol etílico al 96% para garantizar la remoción completa de las partículas de corindón usadas para otorgar rugosidad, de acuerdo con las recomendaciones de diferentes autores.^{22,23}

¹⁹ ASM Handbook. Metallography and microstructures. 1985. Vol. 9. p. 968-1015

²⁰ COPETE, LÓPEZ, VARGAS, ECHAVARRÍA, And RÍOS, Óp. Cit.

²¹ ASTM D4417-19, Standard Test Methods for Field Measurement of Surface Profile of Blast Cleaned Steel, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019

²² GÓMEZ, J. LÓPEZ, M. COPETE, H. AND VARGAS, F. Efecto del tratamiento térmico con atmósfera de aire en el desempeño in vitro y la adherencia de un recubrimiento de hidroxiapatita mediante proyección térmica por combustión. Revista colombiana de materiales. No 21. 2017, p. 1-22

²³ MELLALI, M. GRIMAUD, A. LEGER, A. "Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation", J. Therm. Spray Technol. 1997. vol. 6, no. 2, p. 217-227.

3.2.2 Elaboración de los recubrimientos. Los recubrimientos fueron realizados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica usando el equipo MEC POWDER FLAME SPRAY SYSTEM POWDERJET-86 II ubicado en la planta de aceros de la Universidad Industrial de Santander, cuyo sistema de alimentación de polvos está controlado por un equipo, siendo las únicas variables estudiadas en este trabajo: el tipo de llama empleada y la composición química del recubrimiento con la adición del 20% en peso de TiO₂.

Se realizaron 4 tipos de recubrimientos de ahora en adelante llamados M1, M2, M3 y M4 los cuales se describen en la Tabla 1.

Tabla 1. Tipos de recubrimientos realizados.

CODIFICACIÓN DE LAS MUESTRAS	CANTIDAD DE MUESTRAS	COMPOSICIÓN DEL RECUBRIMIENTO	RELACIÓN DE GASES (C ₂ H ₂ :O ₂) ft ³ /min
M1	4	HA	Súper oxidante (30:40)
M2	4	HA	Oxidante (32:30)
M3	4	HA/20% en peso de TiO ₂	Súper oxidante (30:40)
M4	4	HA/20% en peso de TiO ₂	Oxidante (32:30)

Los parámetros de proyección fueron seleccionados en base a anteriores investigaciones, en donde mediante comparación se escogieron los que permitían obtener mejores propiedades en los recubrimientos, en cuanto a fusión de los polvos, homogeneidad de la superficie entre otros.^{24, 25}

Para las muestras M3 y M4, se mezclaron los polvos de HA y TiO₂ en 20% en peso en una mezcladora de molienda.

²⁴ BEGANSKIENE, GLASER, JÜRGEN, And KAREIVA, Óp. Cit.

²⁵ MELERO, Óp. Cit.

Los parámetros invariantes independientemente del tipo de recubrimiento se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros fijos en la proyección térmica.

PARÁMETRO	VALOR/DESCRIPCIÓN
Presión de aire de la antorcha	20 psi
Distancia antorcha-sustrato	12 cm
Velocidad antorcha	50 mm/s
Flujo de polvos	10.2 g/min
Presión de nitrógeno en distribuidor	20 psi
Pases	2 de precalentamiento y 3 de proyección

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

3.3.1 Caracterización fisicoquímica. Se realizó el montaje en resina, corte y posterior preparación metalográfica de las secciones transversales de las 4 muestras, de acuerdo con las norma ASTM E1920-03²⁶. Se evaluó su microestructura mediante SEM en el equipo QUANTA FEG 650, con la finalidad de observar presencia de poros, grietas, fusión de las partículas y distribución de lamelas, para el estudio del efecto de las variables en las características físicas obtenidas. Se usó la técnica EDS para determinar la relación Ca/P. De igual forma se realizó SEM al área superficial de los 4 recubrimientos para analizar la morfología de los splats en la superficie. Otro de los ensayos realizados al área superficial de las 4 muestras fue el de DRX para la comparativa y análisis de posibles cambios de fases después de ser proyectado el material. El espesor de los recubrimientos fue medido mediante microscopía óptica.

²⁶ ASTM E1920-03(2014), Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014

3.3.2 Caracterización de propiedades mecánicas. Se sometieron a microindentación los recubrimientos con una carga de 100 gf durante 15 segundos y 10 indentaciones a lo largo de la sección transversal de cada una de las 4 muestras. Lo anterior con el fin de conocer la microdureza HV de los recubrimientos y analizar el efecto del tipo de llama y de la adición de TiO_2 en la resistencia mecánica. Las medidas de micro dureza se realizaron en el equipo INNOVATEST 400TM SERIES de la escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales UIS.

4. ANÁLISIS Y RESULTADOS

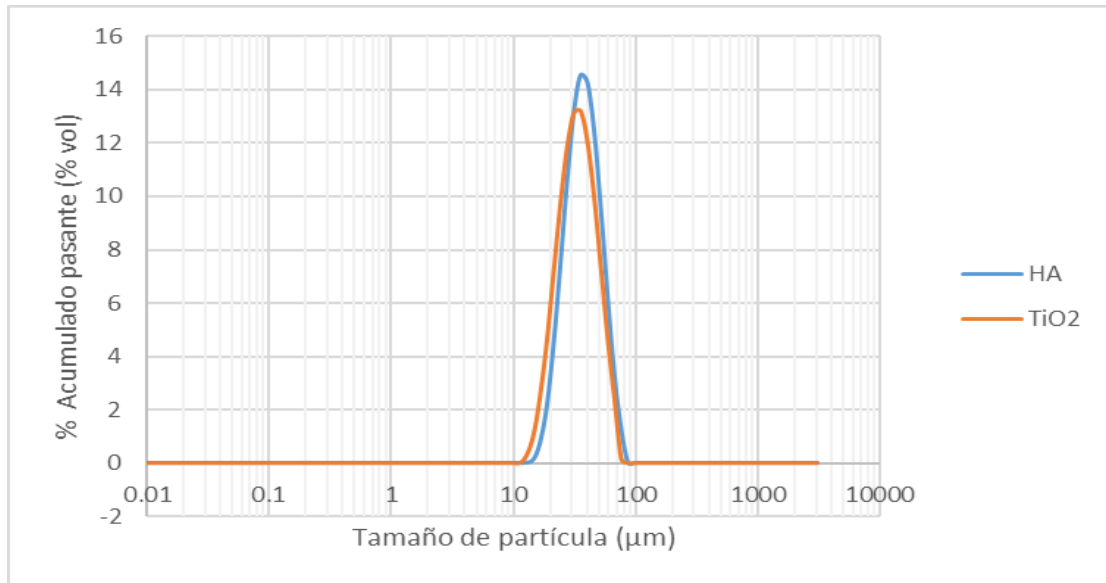
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA PARA ELABORAR LOS RECUBRIMIENTOS

4.1.1 Polvos de HA y TiO₂. Los resultados del ensayo de distribución granulométrica son mostrados en la figura 1. En ella se ve una frecuencia unimodal en el que el rango de tamaño de partícula se encuentra entre 15 y 90 μm para la HA y entre 10 y 80 (μm) para el TiO₂. Este se considera un rango adecuado para el proceso de proyección térmica, dado que valores inferiores a 5 μm generalmente generan dificultad para el correcto flujo de los polvos hasta la antorcha, provocando discontinuidades en la estructura del recubrimiento y valores superiores a 100 μm corresponderían a partículas grandes para este proceso, que son difíciles de fundir, dando como resultados recubrimientos con gran número de poros por presencia de partículas parcialmente fundidas.^{27, 28}

²⁷ CADAVID, E. VARGAS, F. LÓPEZ, M. MESA, C. VARGAS, F. LATORRE, G. and PEÑA, G. Elaboración de recubrimientos cerámicos sobre sustratos refractarios utilizando proyección térmica oxiacetilénica a partir de materias primas no convencionales. DYNA 85(205). 2018, p. 338-347

²⁸ DAVIS, J. Handbook of thermal spray technology. ASM Intern. USA, 2004

Figura 1. DTP polvos utilizados.



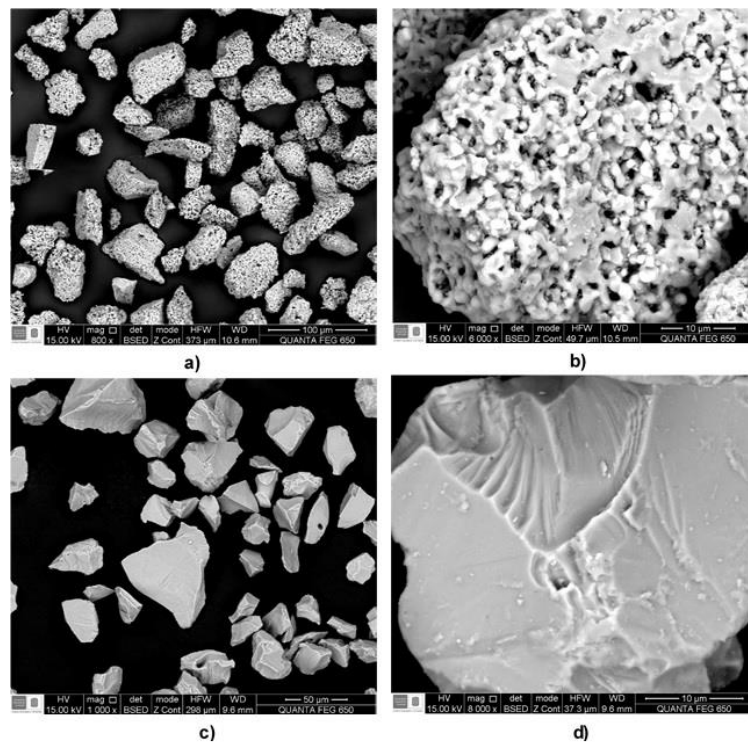
Adicionalmente la tabla 3, muestra los D-valores promedio de la muestra respecto al % de partícula acumulado. Siendo los valores d_{10} , d_{50} y d_{90} 25.5 µm, 39.6 µm y 61.1 µm respectivamente para el polvo de HA y 21.8 µm, 35.3 µm y 56.3 µm para el polvo de TiO₂.

Tabla 3. D-valores de los polvos utilizados.

NÚMERO DE REGISTRO	HA			TiO ₂		
	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
1	25.5	39.7	61.5	21.8	35.3	56.1
2	25.5	39.6	61.2	21.7	35.6	57.5
3	25.5	39.6	61.2	21.9	35.2	55.7
4	25.5	39.6	61.1	21.9	35.3	56.5
5	25.5	39.5	60.6	21.9	35.2	55.7
Media	25.5	39.6	61.1	21.8	35.3	56.3
Desviación estándar	0.00	0.07	0.33	0.09	0.16	0.75

La técnica de microscopía electrónica de barrido reveló la estructura de los polvos (ver figura 2). Estos presentan una morfología angular, en el caso de los polvos de HA presentan una estructura porosa, mientras que los polvos de TiO_2 se observan completamente compactos. La figura 2a muestra la distribución de tamaño de partícula de la HA y su morfología y en la figura 2b se detalla la superficie de una partícula de HA en el que se observa la aglomeración y sinterización de las diferentes partículas que la componen, lo cual está relacionado con su método de fabricación. La figura 2c muestra la distribución del tamaño de partícula y morfología de las partículas de TiO_2 y en la figura 2d se observa en detalle la superficie de un grano de TiO_2 en el que se aprecia una estructura compacta y libre de poros, esto muestra que su método de fabricación proviene de operaciones de molienda.

Figura 2. Microscopía electrónica de barrido tomadas a: a) partículas de HA a 800x, b) partícula de HA a 6000x, c) partículas de TiO_2 a 1000x, d) partícula de TiO_2 a 8000x.



A partir del ensayo EDS al polvo de HA (ver anexo A) se obtiene la relación Ca/P mostrada en la tabla 4, donde se muestra que dicha relación se encuentra en el rango adecuado para la elaboración de recubrimientos biocompatibles, el cual debe estar entre 1.5 y 2.^{29, 30, 31}.

Tabla 4. Relación Ca/P del polvo de HA.

ELEMENTO	%PESO	MOLES	RELACIÓN Ca/P
Ca	34.71	0.86	1.53
P	17.49	0.56	

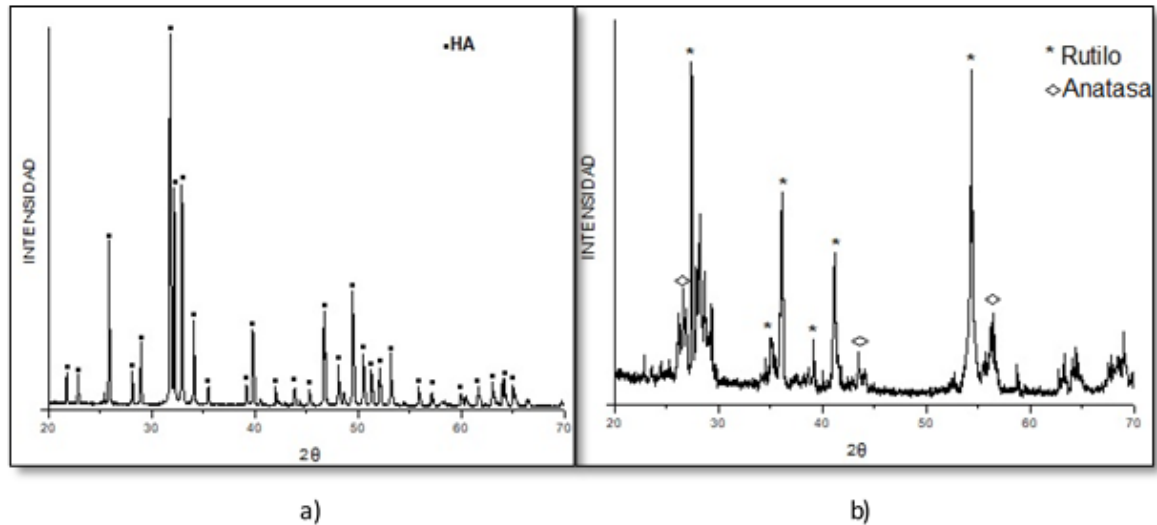
A partir de los datos obtenidos en el ensayo DRX, se muestra en la figura 3a los picos que presenta la HA, en ella el pico principal se encuentra en el plano con índice de Miller (211) a un ángulo 2θ de 32° , no se evidencia la presencia de fosfatos o subproductos, todos los picos presentes corresponden a HA. En la figura 3b se muestran los picos presentes en el polvo de TiO_2 , el cual se encuentra mayoritariamente en fase rutilo, la otra fase presente corresponde a anatasa pero con picos de menor intensidad y poco estrechos. La estrechez de los picos de rutilo y HA indican que los polvos son cristalinos.

²⁹ RAVAGLIOLI, KRAJEWSKI, Óp. Cit.

³⁰ LACOUTN, Óp. Cit.

³¹ GROOT, KLEIN, WLOKE, And BLIECK-HOGERVORST, Óp. Cit.

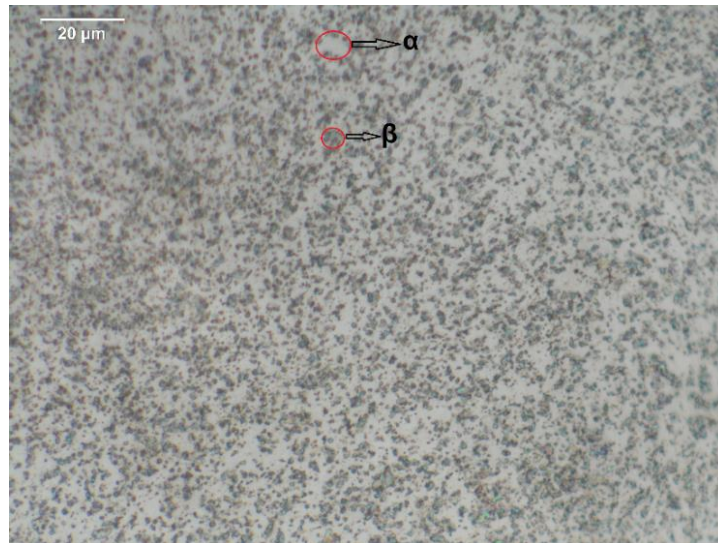
Figura 3. Difracción de rayos x de a) HA usada como materia prima, b) TiO₂ usado como materia prima.



4.1.2 Sustrato metálico. El análisis metalográfico realizado al sustrato metálico de la aleación Ti6Al4V se realiza en base a la figura 4, en ella se observa la presencia de 2 fases las cuales son una fase dispersa oscura (β) en una matriz clara (α). El ensayo de dureza registró un valor promedio de 30 ± 1.2 HRC (302 HV), lo cual coincide con la dureza de la aleación Ti6Al4V consultada en la bibliografía³², la cual debe estar entre 30 y 40 HRC (300-400 HV).

³² GÓMEZ, LÓPEZ, COPETE, And VARGAS, Óp. Cit.

Figura 4. Micrografía del sustrato usado para recubrimientos a 1000X



4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS

4.2.1 Espesor. En la tabla 5 se muestran los espesores de los recubrimientos obtenidos en las 4 muestras, para observar las imágenes de los espesores (ver anexo B). Existe una relación de tamaños entre M1 y M2 siendo estos los de mayor espesor. Existe también relación entre M3 y M4 siendo los de menor grosor, esto indica que el adicionar TiO₂ provoca una disminución en el grosor del recubrimiento, pudo deberse a la mejor fusión del TiO₂ comparado con la HA y a que el espesor está ligado a la granulometría de las partículas³³, a menor tamaño de partícula menor es el espesor obtenido³⁴ y el TiO₂ empleado tenía una granulometría un poco más fina que la HA. En cuanto al efecto del tipo de llama, con la súper oxidante resultan recubrimientos de menor espesor comparado con la llama oxidante pues M1<M2 y M3<M4, esto sucede porque la partícula alcanza una mayor temperatura

³³ BERNAL, S. CORTÉS, C. Caracterización de recubrimientos de hidroxiapatita depositados sobre acero inoxidable implantable. Revista Colombiana de materiales N.5. 2013, p. 347-352

³⁴ BERNAL, S. Estudio de la calidad de recubrimientos de hidroxiapatita sobre acero inoxidable implantable aplicados mediante proyección térmica con plasma. 2013. p. 80

con una llama oxidante^{35,36} y se logra un mejor apilamiento de las partículas fundidas al construirse el recubrimiento. Las anteriores comparaciones pudieron realizarse dado que en las 4 muestras las condiciones de velocidad, distancia y número de pasadas fueron las mismas, por lo que los resultados quedan sujetos al tipo de llama y tipo de polvo usado.

Tabla 5. Espesores de los recubrimientos obtenidos.

MUESTRA	ESPESOR PROMEDIO
M1	250.9 ± 4
M2	300.7 ± 12
M3	141.6 ± 7
M4	158.1 ± 7

4.2.2 Estructura. La figura 5 muestra la estructura de los recubrimientos de hidroxiapatita, donde m1 se obtuvo mediante llama súper oxidante y M2 con llama oxidante. A pesar de que las demás condiciones de proyección fueron las mismas, la estructura en las dos muestras presenta morfología diferente, lo cual indica que el tipo de llama influye en la estructura final. Revisando la superficie del recubrimiento de M1 y M2 (figura 5a y 5c respectivamente), hay mayor presencia de partículas sin fundir en M1, mientras que en M2 la fusión de los polvos es mejor, demostrando esto que con una llama oxidante las partículas alcanzan la mayor temperatura. En cuanto a las grietas; son más evidentes en M2, esto se deriva a que como se demostró anteriormente, con una llama oxidante el espesor obtenido es mayor y el aumento de tensiones internas es directamente proporcional al espesor del recubrimiento³⁷. Analizando la sección transversal de M1 y M2 (figuras 5b y 5d respectivamente) es notable un mayor número de grietas en M2, estas se

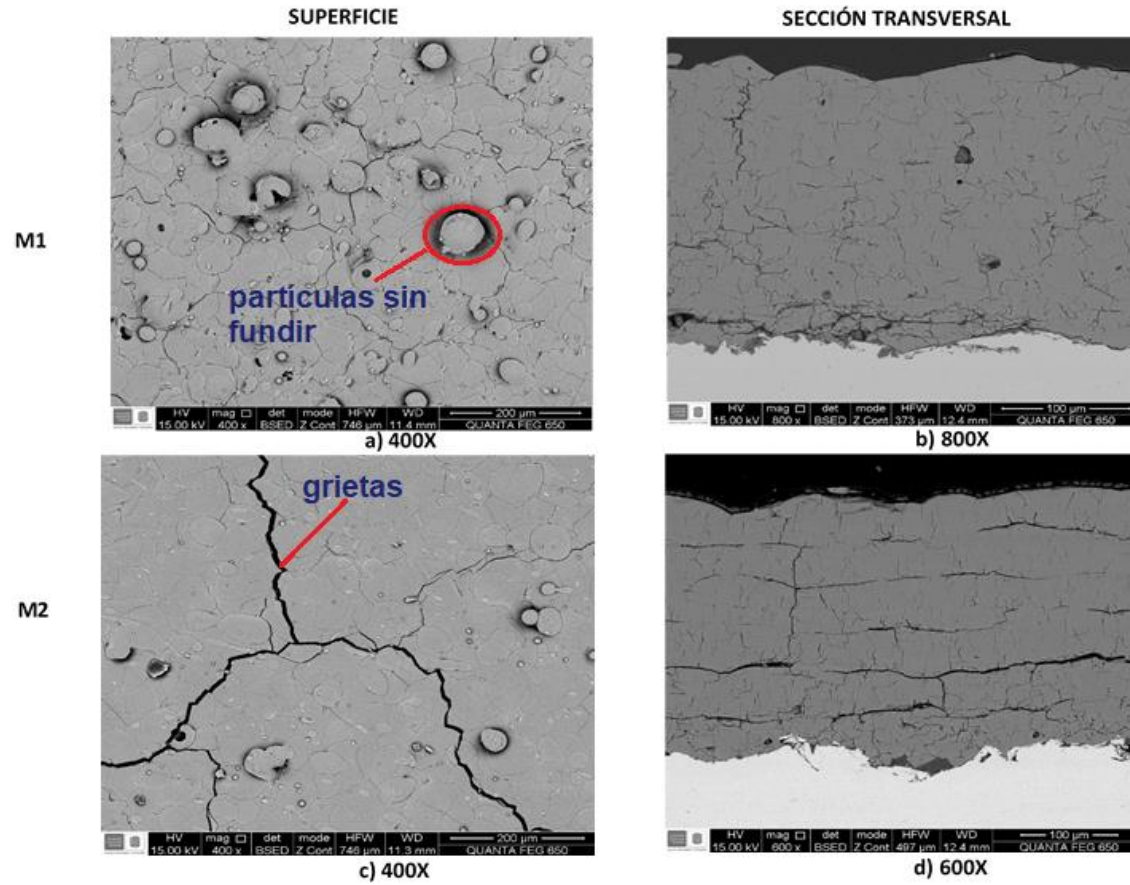
³⁵ SOTO, PARRA, LÓPEZ, VÁSQUEZ, And VARGAS, Óp. Cit.

³⁶ COPETE, LÓPEZ, VARGAS, GÓMEZ, ECHAVARRÍA, And RÍOS, Óp. Cit.

³⁷ BERNAL, Óp. Cit.

encuentran de forma longitudinal lo cual indica delaminación debido a esfuerzos internos. En la figura 5d se aprecia una leve separación en la interfase sustrato-recubrimiento debido a los esfuerzos térmicos producidos en dicha zona.

Figura 5. Microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos a) M1 superficial, b) M1 transversal, c) M2 superficial, d) M2 transversal.



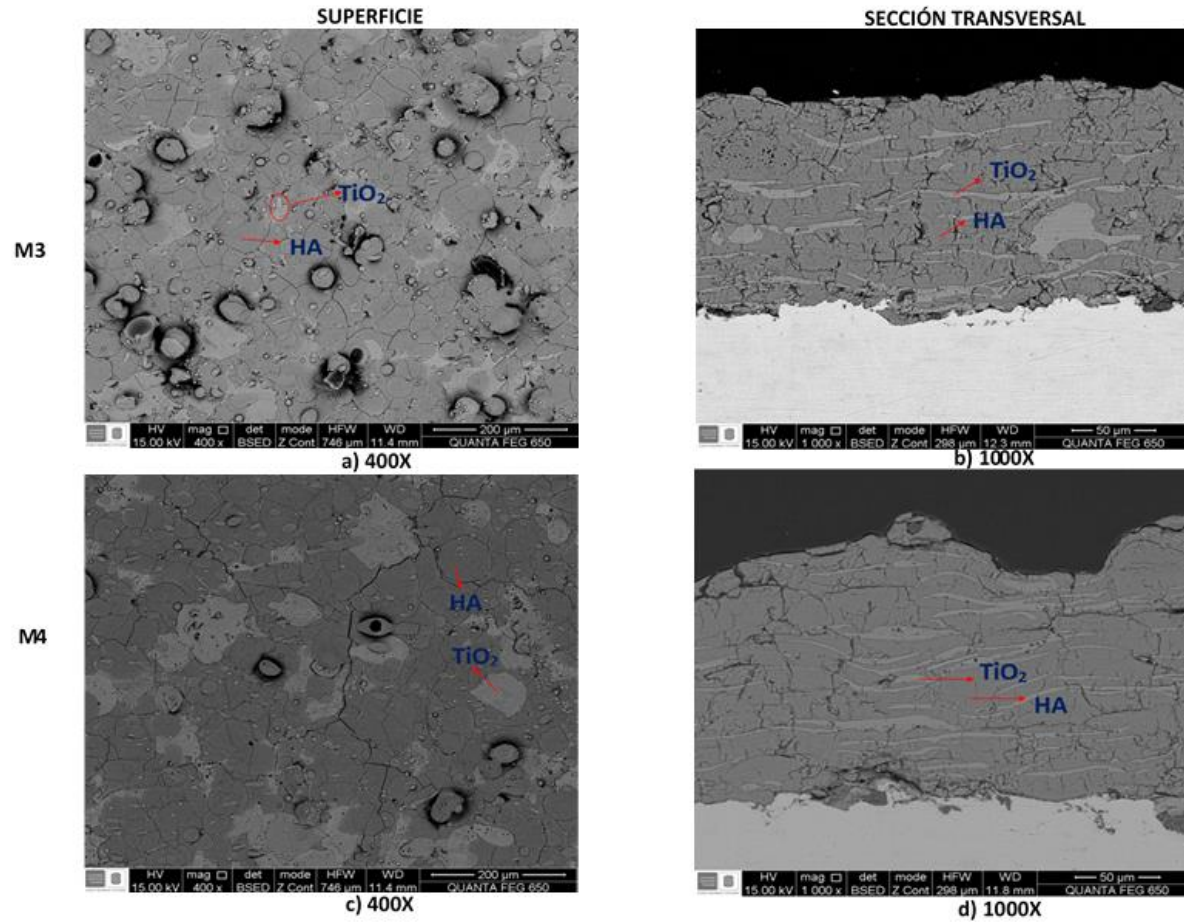
En la figura 6 correspondiente a microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos con la mezcla de HA 20% TiO₂, se puede observar una diferencia en la estructura superficial entre M3 y M4 (figura 6a y 6c respectivamente) generada por el tipo de llama empleada. El recubrimiento de la figura 6a presenta mayor cantidad de partículas sin fundir o semifundidas esto a causa de la proyección con llama súper oxidante con la cual las partículas no logran alcanzar su máxima temperatura, por lo que chocan contra la superficie aún en estado sólido. La superficie de de M4 muestra en general una buena y homogénea fusión.

En ambas muestras M3 y M4 superficialmente se pueden diferenciar las dos fases, que corresponden al TiO₂ (color claro) en una matriz de HA (color más oscuro), esto a causa del mayor % de HA en la mezcla. Se puede notar además mayor presencia de grietas en la superficie de M4 dispuestas entre los splats (ver figura 6c), esto muestra que se generaron mayores tensiones internas en M4, relacionado esto con lo analizado anteriormente en la figura 5, donde se generan más grietas en el recubrimiento de mayor espesor.

En el caso de la secciones transversales (figuras 6b y 6d respectivamente) se hace fácil diferenciar las 2 fases debido a la diferencia de tonalidad de grises de las lamelas, estas se forman por el apilamiento de las partículas fundidas que chocaron a alta velocidad contra la superficie y pasaron de tener una geometría esférica a una plana. Presentan distribución homogénea lo que demuestra el correcto flujo de los polvos. Estas lamelas también están presentes en los recubrimientos M1 y M2 pero no son tan visibles, la adición de TiO₂ genera un contraste que permite observarlas más fácilmente. En la figura 6d, la interfase sustrato-recubrimiento presenta separación a causa de esfuerzos térmicos. Si se comparan las 4 muestras se observa que dicha separación es mas notoria en M3, el cual es el de menor ancho, indicando que a menor espesor se disminuyen las tensiones internas en el volumen del recubrimiento, pero en la zona de la interfase metal-recubrimiento los

esfuerzos térmicos aumentan. Para observar las demás imágenes SEM (ver anexo C), y para la observar la superficie macroscópica (ver anexo D).

Figura 6. Microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos a) M3 superficial, b) M3 transversal, c) M4 superficial, d) M4 transversal.



Por otro lado, a partir del ensayo EDS realizado a los 4 recubrimientos, se obtuvo la relación Ca/P mostrada en la tabla 6, en dicha relación la hidroxiapatita en todas las muestras se encuentra en el rango adecuado para la elaboración de recubrimientos biocompatibles, la cual debe estar entre 1.5 y 2^{38,39,40}. Para observar los resultados del ensayo EDS (ver del anexo E al anexo H).

Tabla 6. Relación Ca/P de los recubrimientos obtenidos.

MUESTRA	ELEMENTO	% PESO	MOLES	Ca/P
M1	Ca	43.3	1.08	1.63
	P	20.63	0.66	
M2	Ca	44.09	1.1	1.57
	P	21.69	0.7	
M3	Ca	41.56	1.03	1.51
	P	21.35	0.68	
M4	Ca	46.58	1.13	1.85
	P	19.09	0.61	

4.2.3 Fases cristalinas. En la figura 7 se muestran los espectros DRX de los polvos y los 4 recubrimientos, con el fin de realizar una comparación de los cambios en las fases luego de realizar la proyección. En la figura 7c, 7d, 7e y 7f correspondientes a M1, M2, M3 y M4 respectivamente, se observa una variación en la intensidad de algunos de sus picos característicos respecto al polvo de HA (figura 7a) y el polvo de TiO₂ (figura 7b). El pico ubicado cerca al ángulo 26° aumenta su intensidad en los 4 recubrimientos respecto al pico cercano a los 32° el cual es el pico principal del polvo de HA. De igual manera, en los recubrimientos con la mezcla HA 20% TiO₂ (figura 7e y 7f) los picos cercanos a los 28° y 55° se observan más atenuados

³⁸ RAVAGLIOLI, KRAJEWSKI, Óp. Cit.

³⁹ LACOUTN, Óp. Cit.

⁴⁰ GROOT, KLEIN, WLOKE, And BLIECK-HOGERVORST, Óp. Cit.

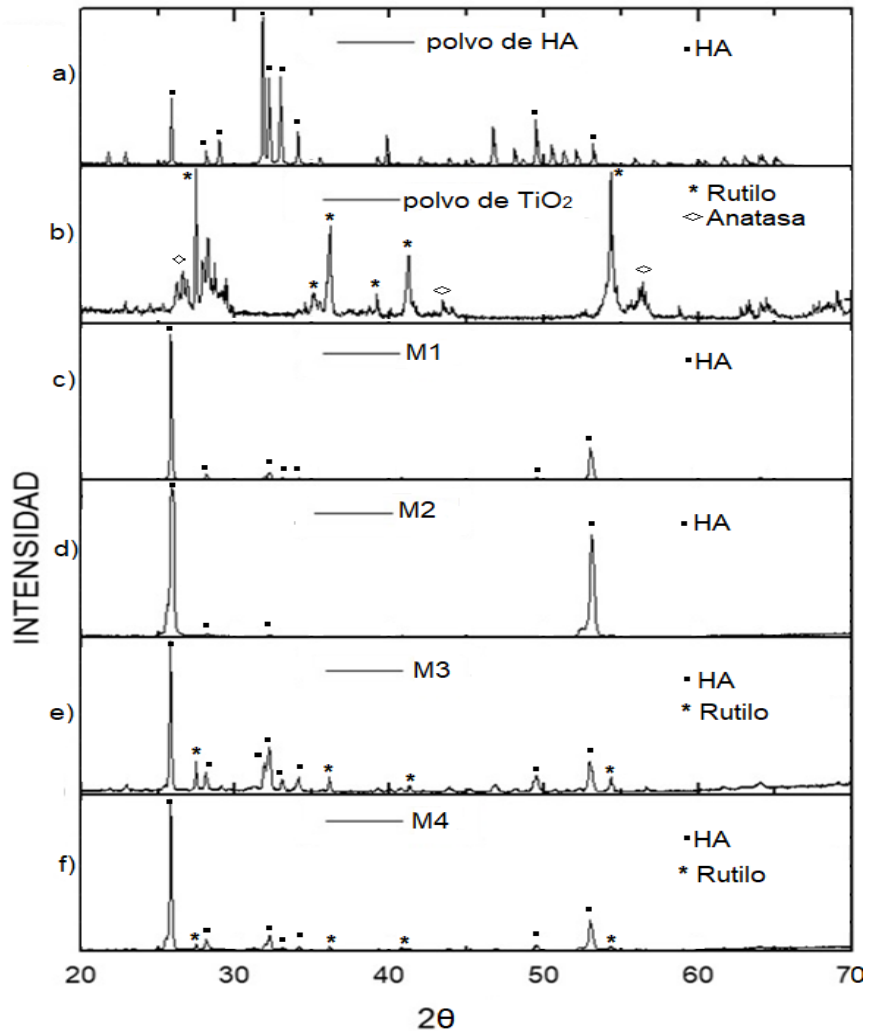
respecto a los del polvo de TiO_2 . Los picos de fase anatasa en el polvo de TiO_2 son atenuados por completo luego de la proyección. Esto se debe a la velocidad en el proceso de fusión-enfriamiento de las partículas, lo que provoca un cambio en la orientación de cristalización⁴¹, que se ve reflejada en picos de menor intensidad en el recubrimiento, respecto al polvo.

Por otra parte, entre los 4 recubrimientos, los picos de HA sufren en general una mayor atenuación en M1 y M2, indicando que la adición de TiO_2 influye en la velocidad de enfriamiento, haciendo que esta sea menor y por lo tanto la orientación de cristalización varíe en menor medida que en los recubrimientos de solo HA.

Finalmente se puede notar que no hubo aparición de nuevas fases, diferentes a las existentes inicialmente en los polvos, luego de la proyección.

⁴¹ Ibid.

Figura 7. DRX obtenido de a) polvo de HA, b) polvo de TiO₂, c) M1, d) M2, e) M3, f) M4.

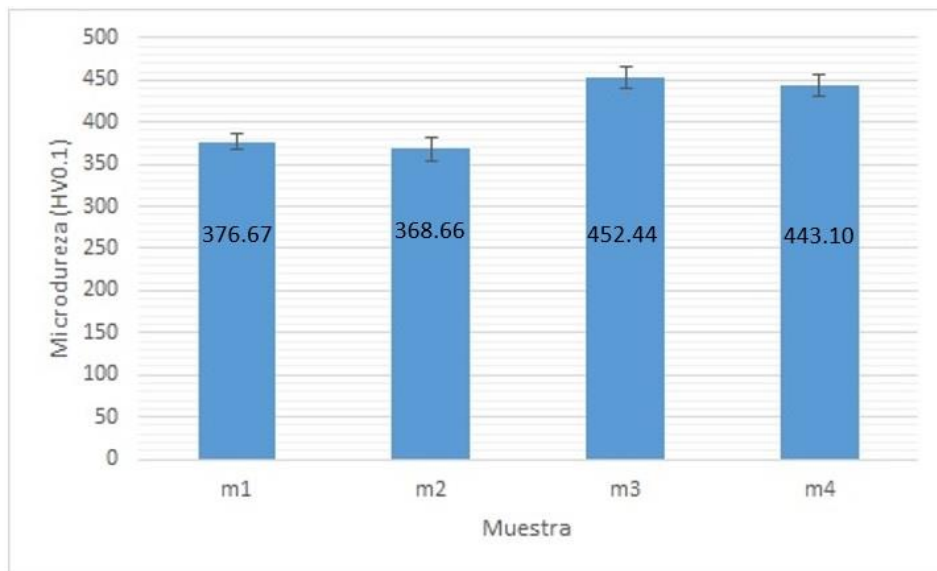


4.2.4 Microdureza. Los resultados del ensayo de microdureza Vickers, realizados según la norma ASTM C1327-15⁴², se presentan en la figura 8. Su interpretación se realiza en base a la microestructura y composición de los recubrimientos. M3 y m4 fueron las muestras con mayor valor de microdureza (452.44 ± 13.13 HV0.1 y 443.10 ± 12.99 HV0.1) respectivamente, lo cual indica que el TiO₂ presente en ellas,

⁴² ASTM C1327-15, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019

otorga mayor dureza comparado con M1 y M2, en las cuales la composición es 100% HA y tienen valores menores de microdureza (376.67 ± 8.71 HV0.1 y 368.66 ± 13.75 HV0.1). M2 es la muestra que presentó mayor cantidad de grietas, tanto en la superficie como en la sección transversal, esto se vio reflejado en su valor de microdureza, debido a que de las 4 muestras fue la que obtuvo el menor valor. Del mismo modo, la muestra M4 quien fue la que presentó menor cantidad de grietas y poros, obtuvo el mayor valor de microdureza. Esto se debe a que un menor número de grietas representa un recubrimiento más compacto, que opondrá más resistencia a la penetración del indentador y por lo tanto se deformará menos, haciendo esto que las diagonales de la huella generada sean menores, lo que indica mayor dureza. Para observar los valores de las diagonales de cada microindentación realizada, junto con los valores de microdureza (ver anexo I) e imágenes de la huella de microindentación (ver anexo J).

Figura 8. Microdureza de los recubrimientos.



5. CONCLUSIONES

En el trabajo de investigación realizado se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. La relación de gases (llama oxidante y súper oxidante), tiene su principal efecto en la microestructura, porque con una llama oxidante hubo menor presencia de partículas semifundidas. Con llama oxidante se obtiene mejor fusión, pero mayor presencia de grietas dado el mayor espesor comparado con la llama súper oxidante.
2. Los recubrimientos de HA/TiO₂, a nivel microestructural presentaron menos grietas tanto en la superficie como en la sección transversal comparado con los recubrimientos de HA. Además el TiO₂ tiene un efecto en el espesor final ya que este se funde mejor que la HA lo que permite lamelas más delgadas, por esto los recubrimientos M3 y M4 resultaron con un espesor menor al de los dos recubrimientos de HA.
3. El proceso de fusión-enfriamiento durante la proyección térmica, causó algunos picos DRX más atenuados en los recubrimientos, comparados con los picos de los polvos, debido a cambios en la orientación de cristalización. Estas atenuaciones fueron menos drásticas en los recubrimientos de HA/TiO₂, concluyéndose que el TiO₂ disminuye la velocidad de enfriamiento y hace que dichos cambios de orientación varíen en menor medida que en los recubrimientos de solo HA.
4. Los recubrimientos de HA/TiO₂ presentan resistencia mecánica más alta, específicamente la microdureza, la cual también depende la microestructura, porque a mayor cantidad de poros y grietas menor es el valor de la microdureza.

6. RECOMENDACIONES

1. Durante la preparación metalográfica del sustrato (aleación de titanio) se recomienda no lavarlo con agua, en su lugar utilizar alcohol etílico, esto con el fin de evitar la aparición de manchas y superficie opaca en el metal que atenúa el brillo espejo necesario para un correcto análisis metalográfico.
2. El campo de los recubrimientos biocompatibles es muy amplio, por lo que se sugiere dar continuación a este proyecto estudiando factores como corrosión, adherencia sustrato-recubrimiento, ensayo de fatiga y pruebas in-vitro (ensayos de inmersión en fluidos fisiológico simulado), entre otros; para estudiar el efecto de la adición de TiO_2 con el fin de profundizar en su uso.

BIBLIOGRAFÍA

ASM handbook. Metallography and microstructures. Vol. 9. 1985.

ASTM E3-11(2017), Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 201719] ASM Handbook- Metallography and Microstructures- Volume 9. 1992.

ASTM E1920-03(2014), Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings, ASTM International, West Conshohocken, PA. 2014.

ASTM D4417-19, Standard Test Methods for Field Measurement of Surface Profile of Blast Cleaned Steel, ASTM International, West Conshohocken, PA. 2019.

AZOM. Hydroxyapatite – Syntesis of Hydroxyapatite Powders. Available: <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=1519>. [Citado el 5 de diciembre de 2009].

BEGANSKIENE, A.; GLASER, J.; JÜRGEN, H. And KAREIVA, A. Calcium hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ceramics prepared by aqueous sol-gel processing, Materials Research Bulletin. Vol. 41. 2006.

BERNAL, S.; CORTÉS, C. Caracterización de recubrimientos de hidroxiapatita depositados sobre acero inoxidable implantable. Revista Colombiana de materiales N.5. 2013

BERNAL, S. Estudio de la calidad de recubrimientos de hidroxiapatita sobre acero inoxidable implantable aplicados mediante proyección térmica con plasma. 2013.

CADAVID, E.; VARGAS, F.; LÓPEZ, M.; MESA, C.; VARGAS, F.; LATORRE, G. and PEÑA, G. Elaboración de recubrimientos cerámicos sobre sustratos refractarios utilizando proyección térmica oxiacetilénica a partir de materias primas no convencionales. DYNA 85(205). 2018.

COPETE, H.; LÓPEZ, E.; VARGAS, F.; ECHAVARRÍA, A. And RÍOS, T. Evaluación del comportamiento in vitro de recubrimientos de hidroxiapatita depositados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica sobre un sustrato de Ti6Al4V. Dyna,177. 2012.

_____. Mejoramiento de la adherencia en recubrimientos de Hidroxiapatita elaborados mediante proyección térmica oxiacetilénica, a partir de resultados de simulación numérica. DYNA, 84(203). 2017.

DAVIS, J. Handbook of thermal spray technology. ASM Intern. USA. 2004.

GÓMEZ, J.; LÓPEZ, M.; COPETE, H.; And VARGAS, F. efecto del tratamiento térmico con atmósfera de aire en el desempeño in vitro y la adherencia de un recubrimiento de hidroxiapatita mediante proyección térmica por combustión. Revista colombiana de materiales. No 10. 2017

GROOT, K.; KLEIN, C.; WLOKE, J. And BLIECK-HOGERVORST, J. Handbook of Bioactive Ceramics. Vol II. 1990.

JOSEPH, A.; MANGALARAJ, D.; PONPANDIAN, N. Controlled growth and investigations on the morphology and mechanical properties of hydroxyapatite/titania nanocomposite thin films. Composites Science and Technology. Vol. 70. 2010.

LACOUTN, L. Biomaterials- Hard Tissue Repair and Replacement. Vol. 3. 1992.

MELLALI, M.; GRIMAUD, A.; LEGER, A. Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation. J. Therm. Spray Technol. vol. 6, no. 2. 1997.

MELERO, H.; FERNÁNDEZ, J. And GUILMANY, J. Recubrimientos bioactivos: Hidroxiapatita y titania, Biomecánica. Vol. 19, núm 1. 2011.

MELERO, H. Recubrimientos biocompatibles de Hidroxiapatita-Titania obtenidos mediante Proyección Térmica de Alta Velocidad (HVOF). 2014.

MOHSENI, E.; ZALNEZHAD, E. and BUSHROA, A. Comparative Investigation on the Adhesion of Hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V Implant: A Review Paper. Int J Adhes Adhes.48. 2013.

PARK, J. Biomaterials Science and Engineering, Plenum Press, 1984.

RAVAGLIOLI, A.; KRAJEWSKI, A. Bioceramics; Materials Properties and Applications, Chapman & Hall. 1992.

SOTO, D.; PARRA, C.; LÓPEZ, M.; VÁSQUEZ, C. And VARGAS, F. Elaboración de recubrimientos base cobre sobre un sustrato de porcelana mediante proyección térmica con llama oxiacetilénica. tecno lógicas. Vol.18. 2015.

TRISTANCHO, J.; HOLGUÍN, M.; RAMÍREZ, L. Corrosión a alta temperatura de los recubrimientos metálicos NiCr y NiCrBSiFe depositados mediante proyección térmica. 2015.

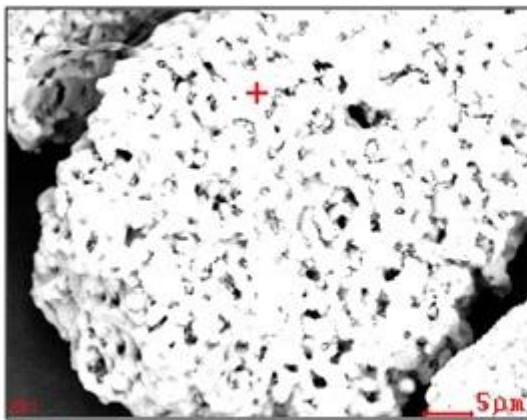
UNWIN, P. Custom-made prosthetic replacements for bone tumors of the lower limb. The Journal of Bone and Joint Surgery. 1996.

VEGA, J. Materiales implantables en la historia de la cirugía. 1980.

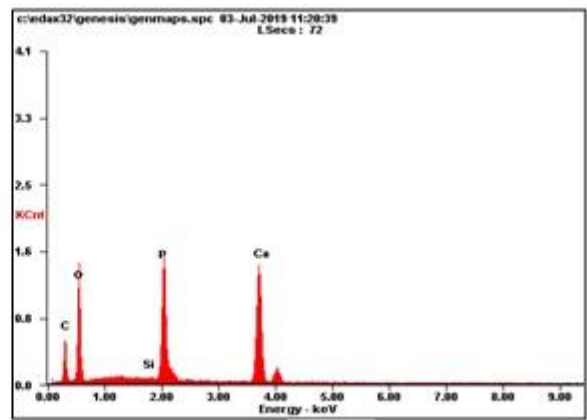
WILLIAMS, D. Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Medical and Dental Materials. Vol. 14. 1991.

ANEXOS

ANEXO A. Micrografía obtenida por SEM, espectro EDS y composición química del polvo de HA, a) Micrografía SEM de la muestra de polvo de HA a 6000x b) Espectro EDS en el punto rojo, c) tabla de composición química del espectro EDS de la muestra de polvo de HA en el punto rojo.



a)

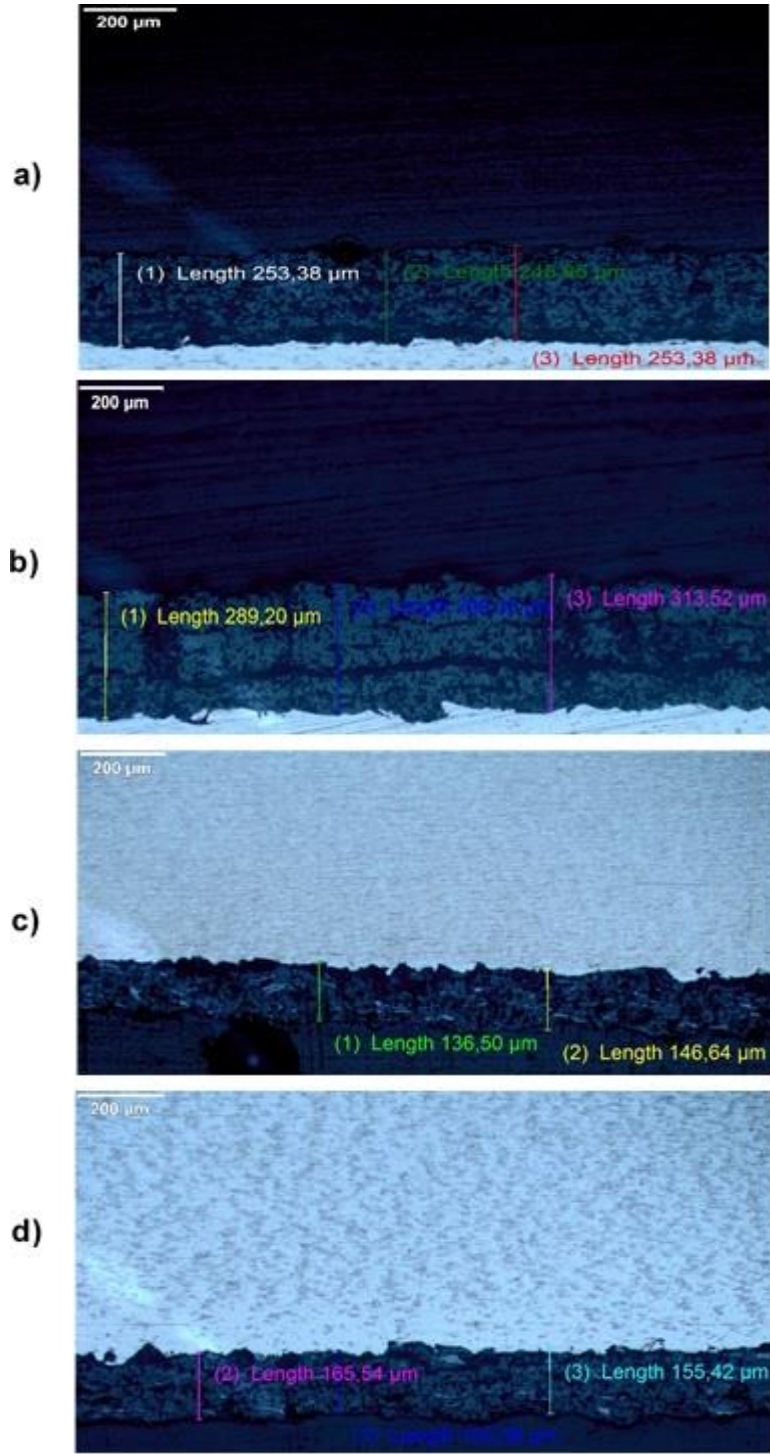


b)

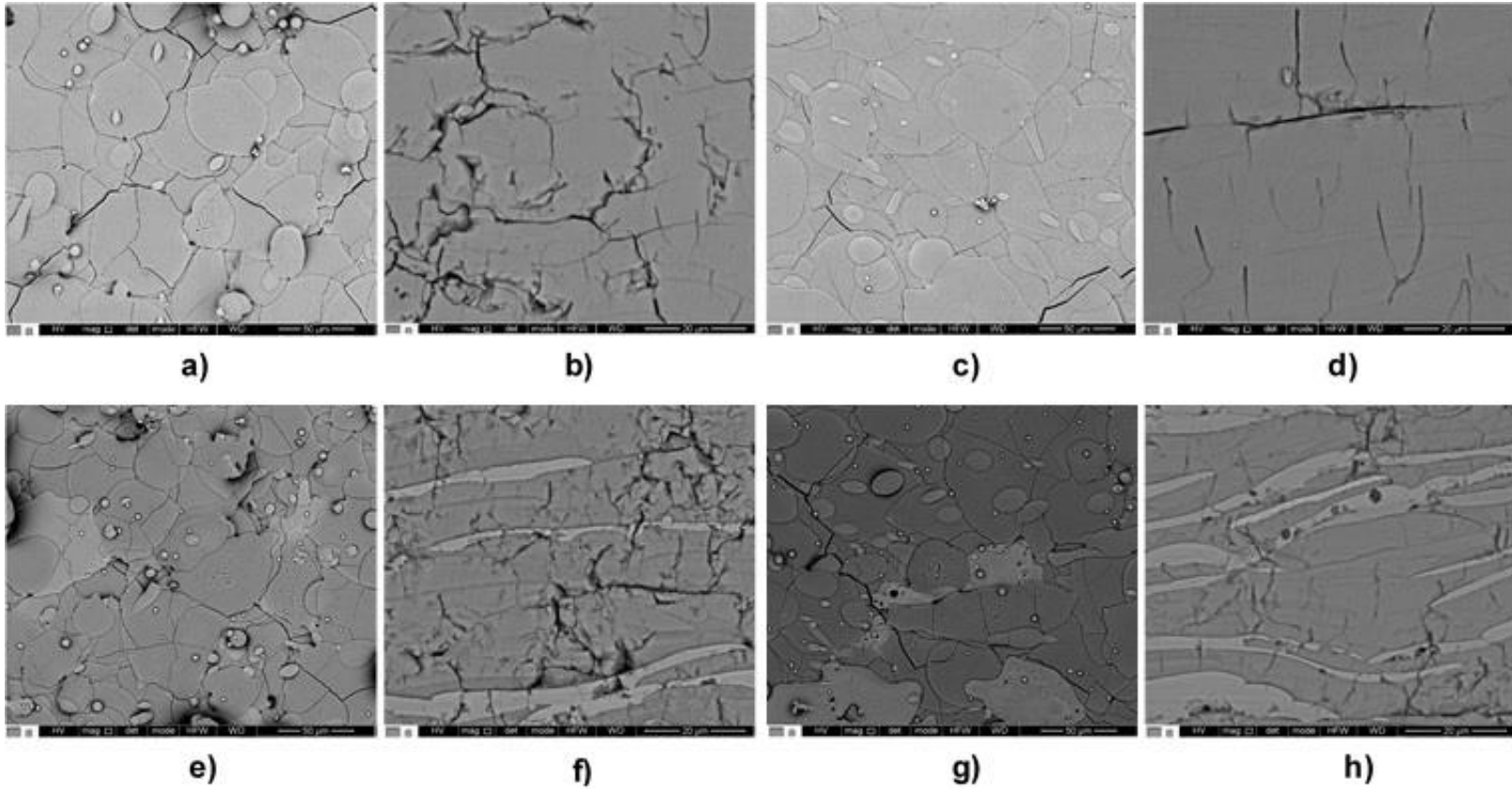
Elemento	Wt%	At%
CK	12.59	22.42
OK	35.05	46.86
SiK	00.15	00.11
PK	17.49	12.08
CaK	34.71	18.52

c)

ANEXO B. Espesores a 100 x de los recubrimientos obtenidos, a) M1, b) M2, c) M3, d) M4.



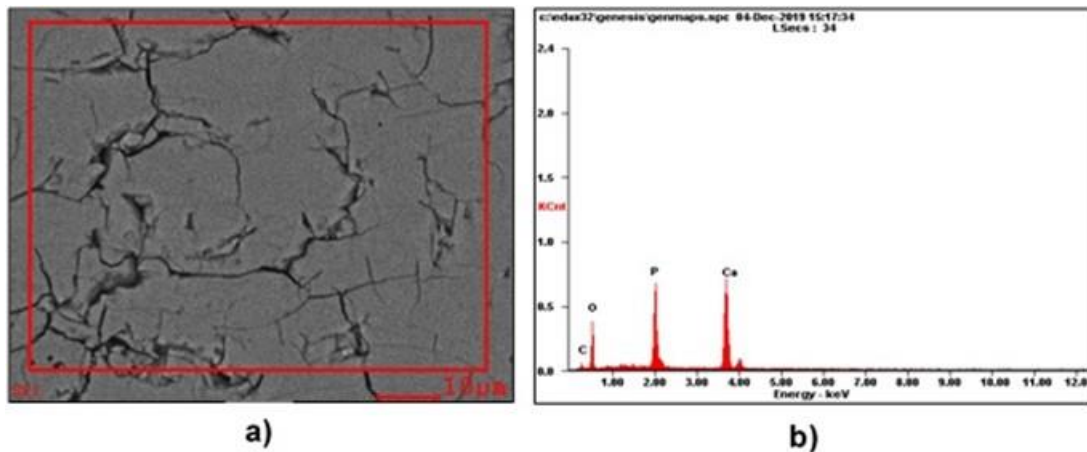
ANEXO C. Imágenes SEM de los recubrimientos: a) M1 superficial 1200X, b) M1 transversal 4000X, c) M2 superficial 1200X, d) M2 transversal 4000X, e) M3 superficial 1200X, f) M3 transversal 4000X, g) M4 superficial 1200X, h) M4 transversal 4000X.



ANEXO D. Superficie macroscópica de los recubrimientos a) M1, b) M2, c) M3, d) M4.



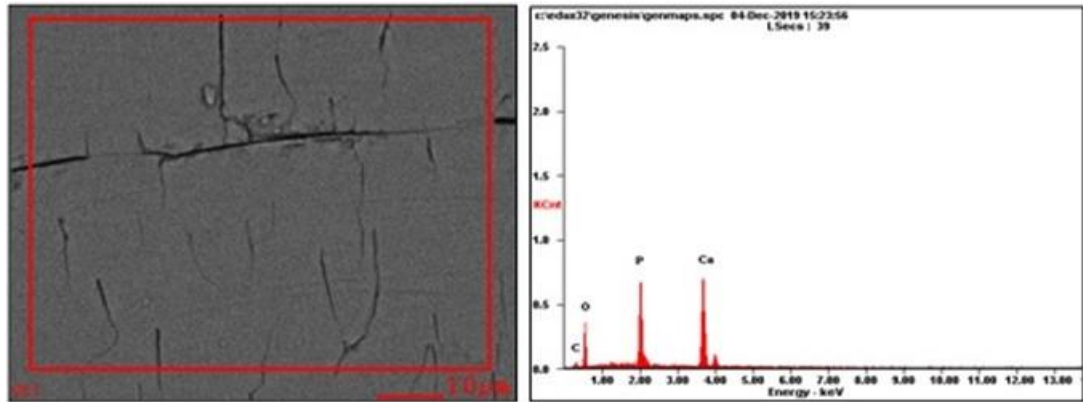
ANEXO E. Micrografía obtenida por SEM, espectro EDS y composición química del recubrimiento M1, a) Micrografía SEM del recubrimiento M1 a 4000X, b) Espectro EDS del área demarcada con color rojo, c) tabla de composición química del espectro EDS del recubrimiento M1 del área demarcada con color rojo.



Elemento	Wt%	At%
CK	04.30	08.75
OK	31.78	48.56
PK	20.63	16.28
CaK	43.30	26.41

c)

ANEXO F. Micrografía obtenida por SEM, espectro EDS y composición química del recubrimiento M2, a) Micrografía SEM del recubrimiento M2 a 4000X, b) Espectro EDS del área demarcada con color rojo, c) tabla de composición química del espectro EDS del recubrimiento M2 del área demarcada con color rojo.



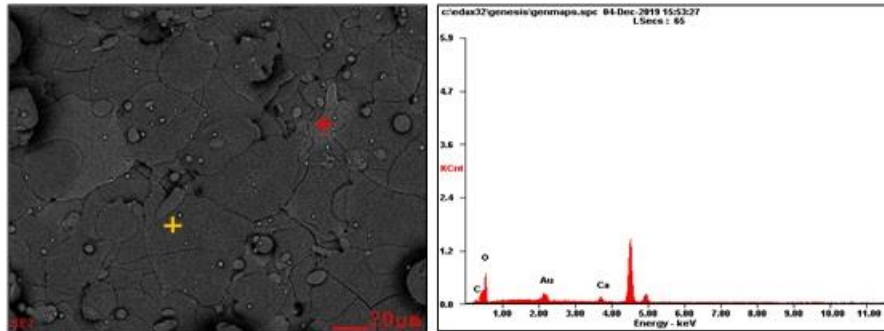
a)

b)

Elemento	Wt%	At%
CK	03.72	07.72
OK	30.50	47.46
PK	21.69	17.43
CaK	44.09	27.39

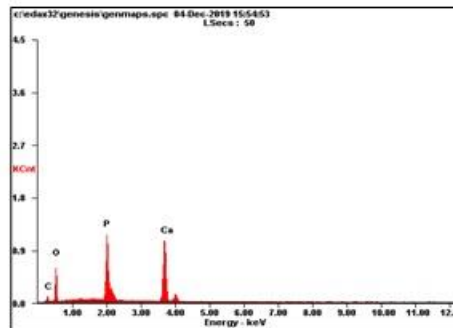
c)

ANEXO G. Micrografía obtenida por SEM, espectros EDS y composición química del recubrimiento M3, a) Micrografía SEM del recubrimiento M3 a 1200X, b) Espectro EDS en el punto rojo, c) Espectro EDS en el punto amarillo, d) tabla de composición en el punto rojo, e) tabla de composición en el punto amarillo.



a)

b)



c)

Elemento	Wt%	At%
CK	05.31	10.83
OK	51.35	78.53
AuM	32.51	04.04
CaK	10.83	06.61

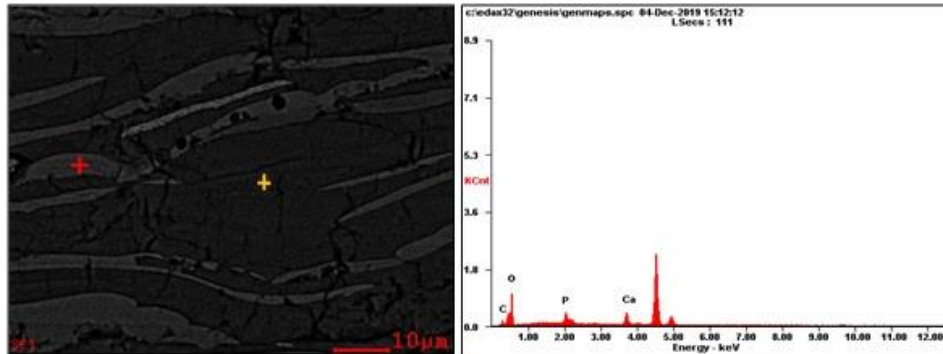
e)

Elemento	Wt%	At%
CK	04.91	09.86
OK	32.18	48.51
PK	21.35	16.62
CaK	41.56	25.01

f)

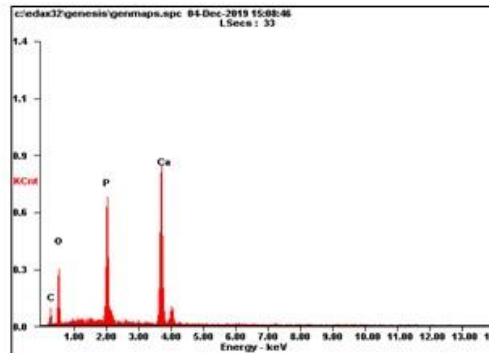
Nota: el Ti presente en M3 no fue cuantificado por fallas en el equipo pero su pico EDS es el de mayor altura en el espectro EDS (ver anexo G b).

ANEXO H. Micrografía obtenida por SEM, espectros EDS y composición química del recubrimiento M4, a) Micrografía SEM del recubrimiento M4 a 4000X, b) Espectro EDS en el punto rojo, c) Espectro EDS en el punto amarillo, d) tabla de composición en el punto rojo, e) tabla de composición en el punto amarillo.



a)

b)



c)

Elemento	Wt%	At%
CK	09.59	15.20
OK	56.45	67.17
PK	10.72	06.59
CaK	23.24	11.04

d)

Elemento	Wt%	At%
CK	06.52	13.37
OK	27.81	42.82
PK	19.09	15.18
CaK	46.58	28.63

e)

Nota: el Ti presente en M4 no fue cuantificado por fallas en el equipo pero su pico EDS es el de mayor altura en el espectro EDS (ver anexo H b).

ANEXO I. Tabla de medidas de las diagonales (D1 y D2) y microdureza de los recubrimientos.

PRUEBA	DIAGONALES M1		MICRODUREZA (HV0.1) M1	DIAGONALES M2		MICRODUREZA (HV0.1) M2	DIAGONALES M3		MICRODUREZA (HV0.1) M3	DIAGONALES M4		MICRODUREZA (HV0.1) M4
	D1	D2		D1	D2		D1	D2		D1	D2	
1	D1	21.61	366.79	D1	22.84	354.08	D1	20.09	462.67	D1	21.89	419.10
	D2	23.36		D2	22.93		D2	19.95		D2	20.18	
2	D1	22.7	370.24	D1	23.47	346.92	D1	21.33	437.41	D1	20.77	438.90
	D2	22.06		D2	22.77		D2	19.85		D2	20.34	
3	D1	22.01	388.06	D1	22.77	356.26	D1	20.53	461.52	D1	20.34	453.79
	D2	21.71		D2	22.86		D2	19.56		D2	20.09	
4	D1	22.19	381.58	D1	22.27	367.12	D1	20.36	452.45	D1	20.87	426.98
	D2	21.9		D2	22.68		D2	20.13		D2	20.81	
5	D1	22.91	374.41	D1	21.01	384.01	D1	20.88	432.78	D1	20.12	457.40
	D2	21.6		D2	22.94		D2	20.52		D2	20.15	
6	D1	22.5	378.65	D1	22.77	377.46	D1	20.23	442.12	D1	20.44	442.77
	D2	21.76		D2	21.56		D2	20.73		D2	20.49	
7	D1	21.97	390.56	D1	22.34	370.41	D1	19.8	472.77	D1	20.53	437.20
	D2	21.61		D2	22.41		D2	19.81		D2	20.66	
8	D1	22.17	368.76	D1	22.19	377.97	D1	20.86	466.39	D1	20.03	455.82
	D2	22.68		D2	22.11		D2	19.02		D2	20.31	
9	D1	21.15	381.23	D1	21.23	389.31	D1	20.89	448.01	D1	20.04	443.64
	D2	22.96		D2	22.42		D2	19.8		D2	20.85	
10	D1	22.89	366.46	D1	22.19	363.07	D1	20.36	448.23	D1	20.33	455.37

PRUEBA	DIAGONALES M1		MICRODUREZA (HV0.1) M1	DIAGONALES M2		MICRODUREZA (HV0.1) M2	DIAGONALES M3		MICRODUREZA (HV0.1) M3	DIAGONALES M4		MICRODUREZA (HV0.1) M4
		D2	22.1		D2	23.01		D2	20.32		D2	20.03
Promedio			376.67			368.66			452.44			443.10
Desv. estándar			8.71			13.75			13.13			12.99

ANEXO J. Micrografía a 1000X de la huella en una de las pruebas de microindentación en a) M1, b) M2, C) M3, d) M4.

