

Influencia de capas de anclaje de TiO_2 y TiO_2/HA en la microestructura y microdureza de recubrimientos de hidroxiapatita elaborados por proyección térmica

Julián Andrés Reina Bautista Juan David Urueña Solano

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Metalúrgico

Director:

Andrés Giovanni González Hernández

Doctor en Ingeniería

Codirector

Dr. Mauricio Rincón Ortiz

Doctor en Ingeniería

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2023

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander-VIE, por financiar este trabajo de grado, a través del proyecto No. 2512, titulado “Evaluación de la microestructura, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de recubrimientos de Cr_2O_3 y $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ elaborados a partir de proyección térmica por combustión para aplicaciones en ambientes marinos”.

A la planta docente de la escuela por su compromiso en la formación de nuevos profesionales íntegros para la comunidad.

A los técnicos Mario y Sergio por su entrega personal, por compartir sus conocimientos en los laboratorios.

Dedicatoria

Agradecido con la vida de ponerme en el lugar donde estoy, por permitirme estudiar esta carrera, en esta hermosa universidad como la UIS. Dedico este gran logro a las personas más importantes que han sido parte de mi proceso, mi padre José Alfredo Reina que fue la primera persona en confiar en mí, en decirme que era capaz de sacar mi título adelante y en caminarme en mi carrera, mi madre Evila Bautista Millán quien siempre estuvo pendiente de mí, apoyándome y brindándome todo lo necesario en mi día a día. A mi hermana Tania Reina Bautista otro de los pilares más importantes de mi vida. A mi novia Carolina Cadena Rincón, por su mano amiga e incondicional, por su compañía y sus palabras de aliento, gracias a ella que nunca dejó de creer en mí, y resaltaba mis capacidades cada que podía, por enseñarme tantas cosas bonitas y por nunca soltarme la mano durante todo este tiempo. También a su madre Esmeralda Rincón, que me enseñó a ver más allá de lo que yo mismo creía que podía ver. A mis amigos Ferney Castro, José Amezquita, Camilo Gallardo, Sirley García. A mi compañero de tesis Juan Urueña por su excelente trabajo y a los profesores que me motivaron a querer aprender como el profe Pedro Delvasto, Ana Emilse Coy, Andrés Gonzales y Mauricio Rincón.

¡A TODOS GRACIAS TOTALES!

Julián Andrés Reina Bautista

Dedicatoria

En primer lugar, a Dios por ser guía, amigo y maestro durante todos estos años de aprendizaje. A mis padres, María del Pilar Solano García y Jhon Eduar Chacón Ariza por siempre confiar en mí ante todo pronóstico, ante toda dificultad, por brindarme su apoyo incondicional, su guía hacia la toma de buenas decisiones queriendo siempre mi bienestar, por eso y por todo lo que han hecho, hacen y harán por mí les estaré totalmente agradecido, no podría pedir unos mejores padres.

A mi abuela Hilda García por ser una fuente de inspiración y motivación, por siempre apoyarme y ayudarme con tan buen corazón, con tan buena energía.

A mis compañeros Wendy Rueda, Sebastián Jiménez, Tatiana Prada, Julián Galvis, César Pardo, con los que no solamente compartí gratos momentos dentro de las aulas, sino fuera de ellas también y en general a todos que durante este proceso aportaron de sí para apoyarme, muchas gracias.

A mí compañero de Tesis Julián Reina por la disposición y las ganas de hacer posible lo imposible.

A mis mejores amigas, Alejandra Aguilar, Nataly Pinzón, Luisa Laguado y Tatiana Tibaduiza que durante más de 10 años han compartido sus vidas conmigo, brindándome siempre su apoyo incondicional, palabras de ánimo y siempre impulsándome a ser mejor cada día.

Finalmente, a toda la planta docente que en su labor de docencia no solos nos enseñaron académicamente los temas sino también a cómo ver la vida desde otras perspectivas. Por siempre UIS.

Juan David Urueña Solano

Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos.....	13
1.1. <i>Objetivo General</i>	13
1.2. <i>Objetivos Específicos</i>	13
2. Fundamentación teórica	14
2.1. <i>Proyección térmica</i>	14
2.1.1. Definición	14
2.1.2. Proceso.....	15
2.1.3. Proyección térmica por combustión.....	15
2.1.4. Propiedades de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica.....	15
2.2. <i>Recubrimientos aplicados a la medicina</i>	16
2.2.1. Recubrimientos de hidroxiapatita	16
2.3. <i>Capas de anclaje</i>	17
3. Metodología	18
3.1. <i>Caracterización de la materia prima</i>	18
3.1.1. Polvos utilizados para el recubrimiento	18
3.1.2. Sustrato metálico.....	19

3.2.	<i>Elaboración de los recubrimientos</i>	19
3.2.1.	Preparación del sustrato	19
3.2.2.	Elaboración de los recubrimientos.....	20
3.3.	<i>Caracterización de los recubrimientos</i>	22
3.3.1.	Caracterización microestructural	22
3.3.2.	Caracterización de la microdureza.....	22
4.	Resultados y discusión	23
4.1.	<i>Caracterización de la materia prima utilizada en la elaboración de los recubrimientos</i> 23	
4.1.1.	Polvos de HA y Polvos de TiO_2	23
4.1.2.	Sustrato metálico.....	24
4.2.	<i>Caracterización de los recubrimientos obtenidos</i>	25
4.2.1.	Espesores.....	25
4.2.2.	Microestructura	27
4.2.3.	Fases cristalinas	31
4.2.4.	Microdureza Vickers.....	33
5.	Conclusiones	34
6.	Recomendaciones	35
	Referencias bibliográficas.....	36
	Apéndices.....	39

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 Especificación de los recubrimientos de hidroxiapatita según ISO y ASTM	17
Tabla 2 Tipos de recubrimientos elaborados.	21
Tabla 3 Parámetros invariables en la proyección térmica	21
Tabla 4 Espesores de las capas obtenidas en los recubrimientos elaborados	26

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Aplicación de la técnica de proyección térmica oxiacetilénica.....	20
Figura 2 Microscopía electrónica de barrido en polvo de HA y polvo de TiO_2	24
Figura 3 Micrografía de Ti6Al4V a 1000x.....	25
Figura 4 Microscopía óptica de los recubrimientos elaborados.....	27
Figura 5 Microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos elaborados	30
Figura 6 Espectros de DRX obtenidos de los recubrimientos elaborados	32
Figura 7 Microdureza promedio medida de los recubrimientos obtenidos.....	33

Lista de Apéndices

	Pág
Apéndice A. Espesores a 100x de los recubrimientos obtenidos, a) M1, b) M2, c) M3, d) M4 ..	39
Apéndice B. Tabla de medidas de las diagonales y microdureza de los recubrimientos elaborados.	40

Resumen

Título: Influencia de capas de anclaje de TiO₂ y TiO₂/HA en la microestructura y microdureza de recubrimientos de hidroxiapatita elaborados por proyección térmica^{1*}

Autores: Julián Andrés Reina Bautista y Juan David Urueña Solano^{2**}

Palabras Clave: Sustrato, microdureza, microestructura, recubrimiento.

Descripción: En el presente trabajo se realizaron recubrimientos de hidroxiapatita sobre sustratos de Ti6Al4V, agregando una capa base de diferente composición en cada una de las 4 probetas, M1 sin capa base, M2 100wt% TiO₂, M3 50wt% TiO₂ - 50% wt HA y M4 25% wt TiO₂ - 75% wt HA, mediante la técnica de proyección térmica por combustión oxiacetilénica. Una vez depositada la capa base o capa de anclaje se proyectó la hidroxiapatita. Las superficies de los recubrimientos fueron evaluadas mediante microscopía electrónica de barrido, las fases y composición del recubrimiento se analizaron a través de difracción de rayos x (DRX) y se evaluó la microdureza de cada uno de los recubrimientos.

^{1*} Proyecto de grado

^{2**} Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Dr. Andrés Giovanni González Hernández

Abstract

Title: Influence of TiO₂ and TiO₂/HA bond layers on the microstructure and microhardness of hydroxyapatite coatings made by flame spraying^{1*}

Authors: Julián Andrés Reina Bautista and Juan David Urueña Solano³

Key Words: Substrate, microhardness, microstructure, coating.

Description: In this work, hydroxyapatite coatings were made on Ti6Al4V substrates, adding a base layer of different composition in each of the 4 specimens, M1 no base layer, M2 100%wt TiO₂, M3 50%wt TiO₂ - 50%wt HA and M4 25%wt TiO₂ - 75%wt HA, by means of the technique of thermal spraying by oxyacetylene combustion. Once the base layer or anchor layer was deposited, the hydroxyapatite was projected. The surfaces of the coatings were evaluated by scanning electron microscopy, the phases and composition of the coating were analyzed through x-ray diffraction (XRD) and the microhardness of each of the coatings was evaluated.

^{1*} Degree Work (sort, research work)

^{2**} Department of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Adviser: Dr. Andrés Giovanni González Hernández

Introducción

En el campo de la medicina, se ha vuelto común reemplazar partes del cuerpo por medio de implantes metálicos, no obstante, a pesar de que dichos implantes estén diseñados con materiales biocompatibles, estos suelen causar efectos indeseables, tales como dolores musculares, dolor en las articulaciones y dermatitis por la presencia de iones metálicos en los tejidos corporales (Valdés, 2017). La hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA) posee propiedades de biocompatibilidad y de unión ósea (Gaona, 2007). La principal ventaja de la HA es la de poseer composición similar a la de los huesos humanos permitiendo así crear una superficie idónea para la interacción adecuada con los fluidos y los tejidos del cuerpo. Los recubrimientos de HA actúan como una barrera física contra los iones metálicos emitidos del sustrato y facilita la conexión directa del hueso con el implante. Los factores más importantes de la hidroxiapatita que aseguran la correcta o incorrecta biocompatibilidad son: cristalinidad, porosidad y adhesión al sustrato (Copete et al., 2013). En un estudio previo realizado por Rueda (Rueda, 2020), los recubrimientos de HA elaborados usando la técnica de proyección térmica por llama presentaron un gran número de grietas, lo cual, fue ocasionado por los diferentes gradientes térmicos presentados entre el sustrato Ti6Al4V y la HA. Estos defectos disminuyen la continuidad de la microestructura del recubrimiento, por lo que puede aumentar la comunicación entre el medio fisiológico y el sustrato metálico. Por otra parte, la estructura presente en la capa de HA determina su buen comportamiento, dependiendo principalmente del porcentaje de las fases amorfas presentes incidiendo así en las propiedades mecánicas del recubrimiento. En este proyecto se pretende estudiar la influencia de capas de anclaje de TiO_2 y TiO_2/HA para mejorar la microestructura y microdureza de recubrimientos de hidroxiapatita elaborados por proyección térmica con el objetivo de disminuir o eliminar las grietas presentadas en el recubrimiento de $\text{HA}/\text{Ti6Al4V}$.

1. Objetivos

1.1. Objetivo General

Estudiar la influencia de capas de anclaje de TiO₂ y TiO₂/HA en la microestructura y microdureza de recubrimientos de hidroxiapatita elaborados por proyección térmica.

1.2. Objetivos Específicos

Elaborar recubrimientos de hidroxiapatita por proyección térmica oxiacetilénica con capas de anclaje de TiO₂, 50%wt TiO₂ – 50%wt HA y 25%wt TiO₂ – 75%wt HA sobre sustratos de Ti6Al4V.

Evaluar la densidad de las grietas de recubrimientos de HA y sus capas de anclaje (TiO₂, TiO₂/HA) mediante análisis de imagen y microscopía electrónica de barrido.

Evaluar la microdureza de los recubrimientos de HA y sus capas de anclaje obtenidos.

2. Fundamentación teórica

En esta sección, se describe la elaboración de recubrimientos por proyección térmica, así como sus aplicaciones en el campo de la medicina y los cuales son el tema principal de este proyecto.

2.1. Proyección térmica

2.1.1. Definición

La proyección térmica o termorrociado (traducido del inglés thermal spray) se define como un tratamiento superficial que consiste en la preparación de capas de un material, ya sea metálico, cerámico o una mezcla de ambos sobre la superficie de un metal base denominado sustrato, sin que este afecte directamente en su microestructura y su composición química con el fin de obtener una mejora en sus propiedades mecánicas, de desgaste, de corrosión y/o de biocompatibilidad teniendo en cuenta tanto el sustrato como el material que se va a usar como recubrimiento (Tristancho et al., 2015).

Todo proceso de proyección térmica debe ser determinado por: el tamaño de la pieza que se va a recubrir, el material con el que se hará el recubrimiento, las exigencias de desempeño del recubrimiento y factores económicos.

Para que el proceso pueda realizarse debe haber la disposición de dos tipos de energía: la térmica, siendo esta esencial para lograr la fundición del material a proyectar y la cinética para transmitir altas velocidades a las partículas que conforman el recubrimiento, teniendo como repercusión en las características, tales como la adhesión, cohesión, propiedades mecánicas, etc.

del recubrimiento (Tristancho, 2011).

2.1.2. *Proceso*

Inicialmente se usa una pistola para aplicar térmicamente las capas rociadas con el fin de calentar el material (energía térmica), ya sea en modo de polvo o de un alambre sólido hasta llevarlo a un estado fundido o semi-fundido. Así mismo, se emplea un gas (que proporciona la energía cinética) para impulsar el material de aporte (polvo o alambre) hacia el sustrato metálico creando una superficie totalmente nueva (Marulanda et al., 2007).

Existen varios sistemas que son utilizados por la técnica de proyección térmica, de los cuales se menciona: la combustión por llama, combustión de alta velocidad (HVOF), detonación, de arco eléctrico y de plasma con arco transferido y no transferido.

2.1.3. *Proyección térmica por combustión*

En cuanto a métodos económicos para la realización de este tipo de recubrimientos, se encuentra la proyección térmica por combustión, siendo uno de los más utilizados. Este método emplea una mezcla de dos gases, combustible y comburente para alcanzar la temperatura deseada a utilizar. Cuando se trata de gas comburente suele usarse oxígeno y como combustible existe una variedad de gases como el acetileno o el hidrógeno entre otros, siendo el acetileno el más utilizado debido a las altas temperaturas que puede alcanzar (3000 - 3100 °C) (Tristancho, 2011).

2.1.4. *Propiedades de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica*

Normalmente las propiedades que adquieren estos recubrimientos suelen ser expresados en términos de la adherencia al sustrato, dureza, resistencia a la corrosión, propiedades térmicas y eléctricas entre otras. La importancia de estas propiedades se fundamenta en la función para la cual ha sido diseñado el recubrimiento.

Estas propiedades anteriormente mencionadas son influenciadas por características que suelen encontrarse en los recubrimientos realizados mediante proyección térmica, como lo son: poros, estructuras de carácter laminar, inclusiones de óxidos, partículas sin fundir, grietas, entre otras (Tristancho et al., 2015)

2.2. Recubrimientos aplicados a la medicina

En la actualidad, la proyección térmica ha sido aplicada a la hora de elaborar recubrimientos a sustratos biocompatibles cuyo objetivo es obtener una mejoría de las propiedades mecánicas tal como la de optimizar la biocompatibilidad en implantes óseos. Para este tipo de implantes suele usarse el polvo de hidroxiapatita como recubrimiento debido a que confiere la bioactividad de la que carecen los implantes metálicos, además de producir una barrera física que va en contra de las emisiones de iones metálicos favoreciendo así la unión directa entre implante y hueso sin la necesidad del uso de algún tipo de adherente adicional (Gaona, 2007).

2.2.1. Recubrimientos de hidroxiapatita

Para garantizar el éxito clínico de un implante con recubrimiento de hidroxiapatita se debe tener en cuenta la calidad y la capacidad de adherencia entre el sustrato y el recubrimiento, ya que, por un lado, la calidad del recubrimiento depende de factores tales como su naturaleza, su pureza, su composición química y su espesor (Vallet-Regí, 2003). Los requisitos mínimos diseñados para los recubrimientos de hidroxiapatita han sido especificados por las normas ISO y las normas ASTM. Dichas especificaciones pueden detallarse en la Tabla 1 (ASTM,2010), (ISO, 2000), (ISO, 2000), (ISO, 2018)

Tabla 1*Especificación de los recubrimientos de hidroxiapatita según ISO y ASTM.*

Propiedad	Especificación
Espesor	50-150 μm
Cristalinidad	Superior a 62%
Pureza	Superior a 95%
Relación Ca/P	1.67 – 1.76
Densidad	2.98 g/cm^3
Concentración metales pesados	Inferior a 50 ppm
Tensión normal	Superior a 50.8 MPa
Tensión de cizalla	Superior a 22 MPa
Abrasión	No especifica

Nota: Esta tabla muestra las especificaciones que debe cumplir los recubrimientos de hidroxiapatita.

2.3. Capas de anclaje

Las capas de anclaje son capas de un material diferente al material del sustrato y del recubrimiento. Suele ser muy usado para el mejoramiento de la adherencia de los recubrimientos cerámicos resistentes al desgaste y a la corrosión y en barreras térmicas (Heimann, 1996). Con respecto a los recubrimientos elaborados con hidroxiapatita, las capas de anclaje idóneas serían las provenientes de materiales cerámicos biocompatibles tales como la circonita (ZrO_2), la alúmina (Al_2O_3) o la Titania (TiO_2) (Heimann et al., 1997). El efecto de estas capas de anclaje entre el

sustrato y el recubrimiento es la disminución de los gradientes de expansión térmica de tal forma que disminuya la resistencia de las partículas fundidas que son causales de la creación de fosfato de calcio amorfo (FCA) (Sousa & Barbosa, 1995).

Adicionalmente, las capas de anclaje tienen la capacidad de reducir los desprendimientos de iones metálicos provenientes del sustrato y dirigidos a los tejidos. Algunos autores han podido demostrar la eficacia del uso de las capas de anclaje al evidenciar como estas absorben los iones de titanio que desprende los implantes de Ti6Al4V , o los iones níquel y cromo proveniente de los implantes de acero inoxidable (Ducheyne & Healy, 1988), puesto que mediante experimentación con ratones se ha logrado encontrar iones metálicos desprendidos causales de degeneración hepática en estos animales (Pereira et al., 1995) al igual que el anormal desarrollo de osteoblastos humanos durante experimentación in vitro (Tomás et al., 1996).

3. Metodología

En este capítulo se describe la metodología experimental que se utilizó para la caracterización de la materia prima, la elaboración de los recubrimientos y su posterior caracterización en cuanto a la microestructura y microdureza. Estas etapas se describen a continuación.

3.1. Caracterización de la materia prima

3.1.1. Polvos utilizados para el recubrimiento

Se empleó un polvo de hidroxiapatita (HA) comercial cuya casa fabricante es Medicoat, el cual es aglomerado y sinterizado. También, se empleó un polvo de TiO_2 cuya casa fabricante es

Castolin Eutectic con referencia metaceram, el cual fue producto de procesos de molienda. Para comprobar que la distribución granulométrica de los polvos de HA es la correcta para ser usados en el proceso de proyección térmica se realizó la medida de distribución del tamaño de partícula mediante difracción laser con el equipo Mastersizer 3000.

3.1.2. *Sustrato metálico*

Para el material del sustrato se utilizó secciones de una barra de la aleación Ti6Al4V gentilmente donada por la empresa Quirúrgicos Especializados S.A.S. Cada sección de dimensiones 9.5 mm de diámetro y 5 mm de altura las cuales fueron preparadas superficialmente basada en la norma ASTM E3-11 (ASTM, 2017).

3.2. *Elaboración de los recubrimientos*

3.2.1. *Preparación del sustrato*

Para la preparación de los sustratos se cortó una barra de Ti6Al4V de tal manera que se consiguiera 20 secciones cilíndricas iguales cuyas dimensiones son las anteriormente mencionadas, estos cortes se realizaron mediante electroerosión por hilo, servicio prestado por la empresa AFILASOL en la ciudad de Bucaramanga. Posteriormente, para mejorar la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento, se realizó un proceso de sandblasting a cada probeta, el cual consiste en aplicar un chorro abrasivo de corindón blanco logrando obtener así una rugosidad promedio alrededor de 3 μm , ideal para una correcta adhesión del recubrimiento (Copete et al., 2013).

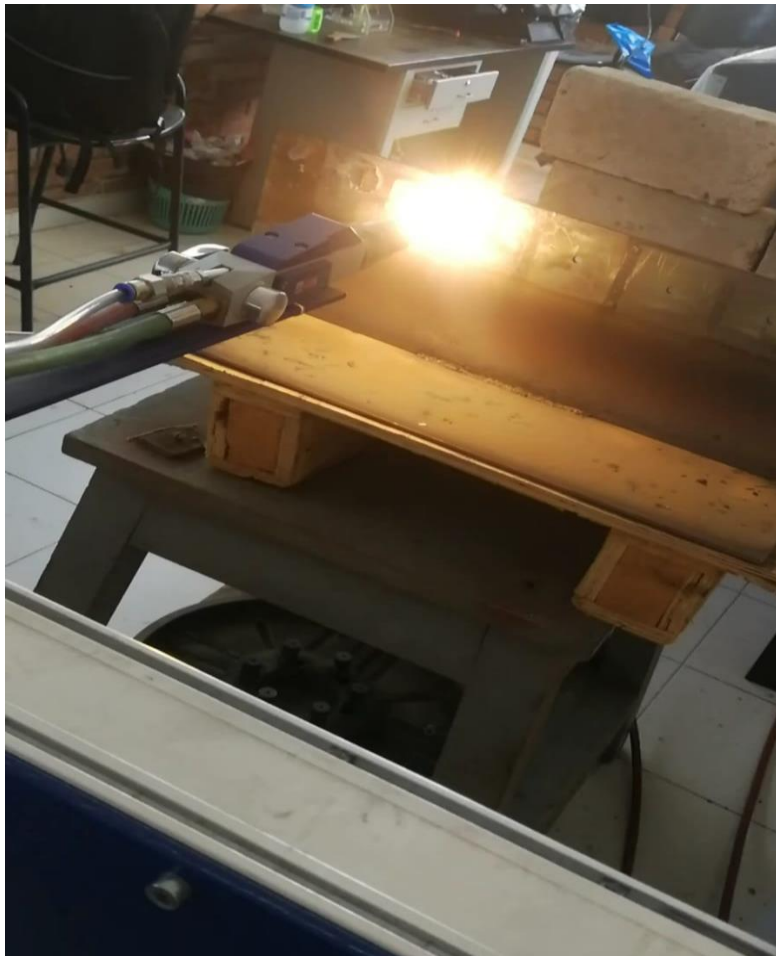
Para la limpieza superficial de los sustratos se realizó un baño de alcohol etílico al 96% junto con un proceso de ultrasonido para remover las partículas de corindón usadas para obtener la rugosidad deseada, acorde a recomendaciones de distintos autores (Gómez et al., 2017) (Mellali et al., 1997).

3.2.2. *Elaboración de los recubrimientos*

Los recubrimientos se realizaron mediante el proceso de proyección térmica por combustión oxiacetilénica usando el equipo MEC POWDER FLAME SPRAY SYSTEM POWDERJET-86 II, que se encuentra disponible en la planta de aceros de la Universidad Industrial de Santander, el cual es alimentado por un sistema de polvos controlados mediante válvulas de presión y que puede observarse en la figura 1.

Figura 1

Aplicación de la técnica de proyección térmica oxiacetilénica.



Nota: En esta figura se aprecia la intensidad de la llama utilizada en la proyección.

Para el estudio de la influencia de las capas de anclaje se realizaron cuatro tipos diferentes de recubrimientos, los cuales se describen en la Tabla 2. La muestra M1 contaba con una sola capa de HA, mientras que las muestras M2, M3 y M4 contaban con dos capas. La primera capa está formada por una mezcla de HA/TiO₂ y la segunda capa era de HA. Este diseño de experimentos se realizó con el fin de disminuir el número de grietas en las capas superiores de HA, es decir, el estudio se basaba en usar una capa de anclaje para ver si disminuía las grietas en los recubrimientos HA, como se presentó en trabajos anteriores (Rueda, 2020).

Tabla 2

Tipos de recubrimientos elaborados.

Muestra	Cantidad de muestras	Capa de anclaje	Capa superior
M1	4	-	HA
M2	4	TiO ₂	HA
M3	4	50%wt TiO ₂ – 50%wtHA	HA
M4	4	25%wt TiO ₂ – 75%wt HA	HA

Nota: Esta tabla muestra la composición que se usaron en las diferentes capas de anclaje.

Estos recubrimientos se realizaron manteniendo los parámetros de proyección invariables, siendo estos los descritos en la Tabla 3.

Tabla 3

Parámetros invariables en la proyección térmica

Parámetro	Descripción / Valor
Distancia antorcha - sustrato	12 cm
Velocidad de la antorcha	50 mm/s

Flujo de los polvos	14 g/min
Presión de aire de la antorcha	30 psi
Presión de nitrógeno en el distribuidor	32 psi
Pases de la antorcha	Pre calentamiento: 2 – Proyección: 3

Nota: Esta tabla muestra los parámetros que fueron usados para la elaboración de los recubrimientos

Estos parámetros fueron obtenidos de trabajos anteriores (Rueda, 2020).

3.3. Caracterización de los recubrimientos

3.3.1. Caracterización microestructural

Para obtener las secciones transversales de las diferentes muestras se llevó a cabo el montaje sobre resina epóxica, para seguidamente realizar el corte por la mitad y así prepararlas metalográficamente de acuerdo a la norma ASTM E1920-03 (ASTM, 2021). Posteriormente, se llevaron las probetas a la sede UIS de Guatiguará, específicamente al Laboratorio de Difracción de Rayos X donde se utilizó el equipo D8 Discover para realizar el análisis de los materiales, por otro lado, el equipo S8 Tiger, equipo de fluorescencia de rayos X, para realizar el análisis elemental.

3.3.2. Caracterización de la microdureza

Con el fin de conocer la microdureza Vickers (HV) y el efecto de las capas de anclaje en la resistencia mecánica de los recubrimientos, se llevó a cabo indentaciones bajo una carga de 100gf durante 15 segundos seguidos. A cada recubrimiento, se le realizó al menos 10 indentaciones a lo largo de la sección transversal de cada una de las muestras usando el equipo INNOVATEST 400TM SERIES de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Industrial de Santander.

4. Resultados y discusión

En este capítulo se presenta los resultados del trabajo de grado donde se muestra la caracterización de la materia prima empleada en la elaboración de los recubrimientos, los recubrimientos desde una perspectiva transversal y una perspectiva superficial, las fases cristalinas observadas mediante difracción de rayos X y la microdureza obtenida en los recubrimientos.

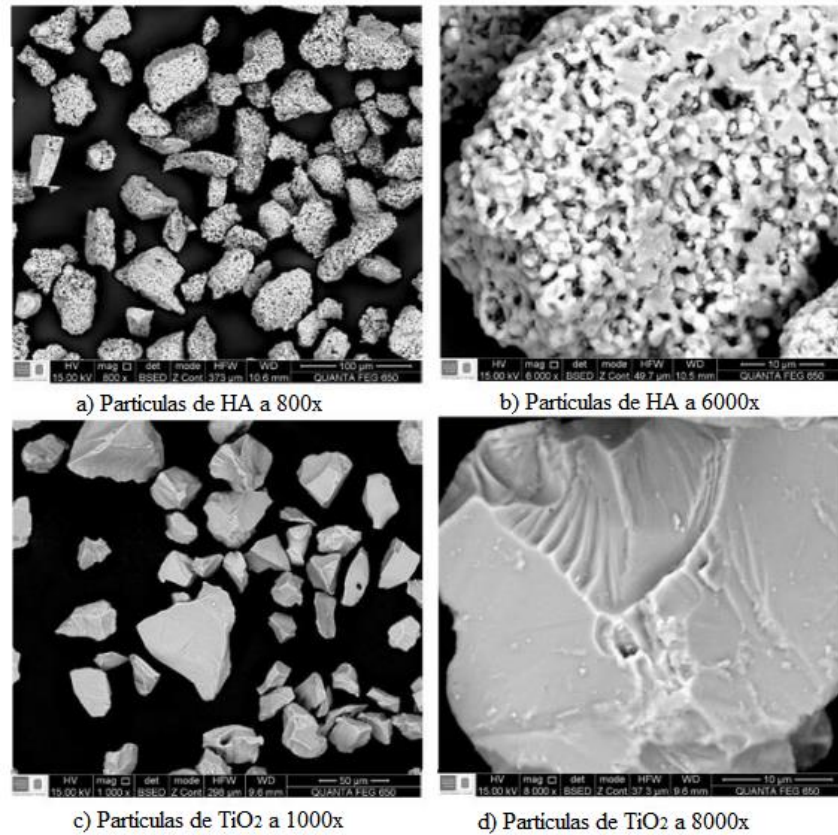
4.1. Caracterización de la materia prima utilizada en la elaboración de los recubrimientos

4.1.1. *Polvos de HA y Polvos de TiO_2*

Para conocer la estructura de los polvos utilizados se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), la cual puede observarse en la figura 2. En la figura 2a se muestra la morfología y la distribución de tamaño de las partículas de HA, y en la figura 2b la superficie de una partícula. Por otro lado, en la figura 2c se muestra la morfología y la distribución de tamaño de partícula de TiO_2 y en la figura 2d se muestra superficie de un grano de TiO_2 (Rueda, 2020). Todos esto es coherente con los métodos de fabricación de los polvos, es decir, el polvo de HA es un polvo aglomerado, mientras que el polvo de TiO_2 es producto de un proceso de molienda.

Figura 2

Microscopía electrónica de barrido en polvo de HA y polvo de TiO_2



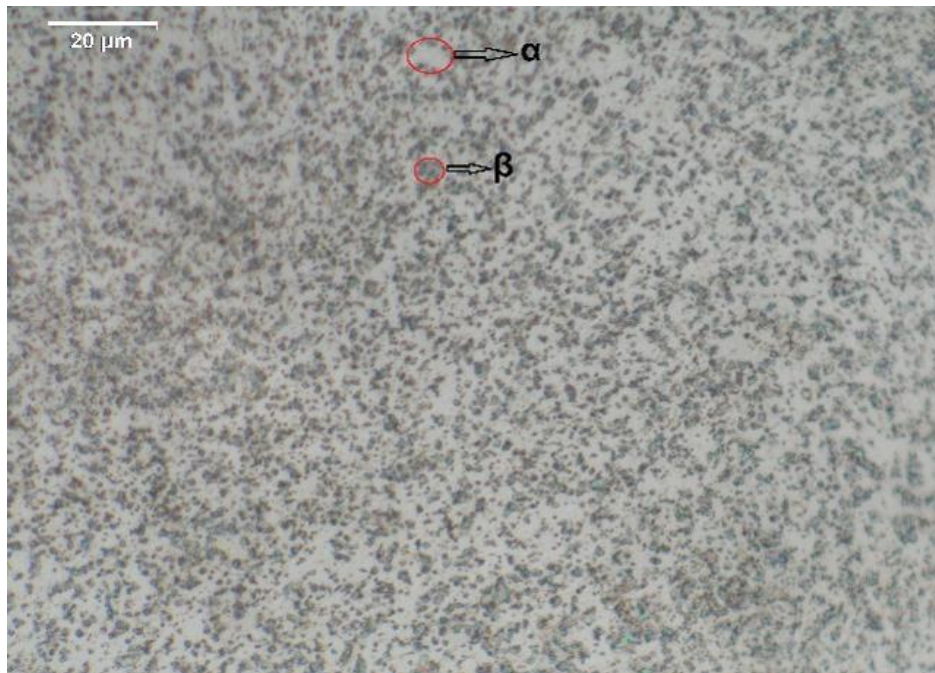
Nota: Imágenes suministradas por el compañero (Rueda, 2020)

4.1.2. *Sustrato metálico*

Al observar bajo el microscopio una de las secciones cortadas de la aleación Ti6Al4V (ver figura 3) pueden distinguirse dos fases constituyentes: una matriz clara (denominada α) y una fase dispersa oscura (denominada β) (Rueda, 2020).

Figura 3

Micrografía de Ti6Al4V a 1000x



Nota: Imagen suministrada por el compañero (Rueda, 2020)

4.2. Caracterización de los recubrimientos obtenidos**4.2.1. Espesores**

En la Tabla 4 puede observarse el valor de los espesores totales de cada recubrimiento obtenido de las cuatro muestras, como también el valor individual de la capa de anclaje y de la capa superior de HA, para observar las imágenes medidos de los espesores (ver anexo A).

Tabla 4

Espesores de las capas obtenidas en los recubrimientos elaborados.

Muestra	Espesor de la capa de anclaje [μm]	Espesor de la capa de HA [μm]	Espesor total [μm]
M1	-	266.3	266.3
M2	73.2	214.1	294.4
M3	258.5	223.5	481.3
M4	147.2	229.7	401.8

Nota: Esta tabla muestra los valores medidos de los espesores de los recubrimientos.

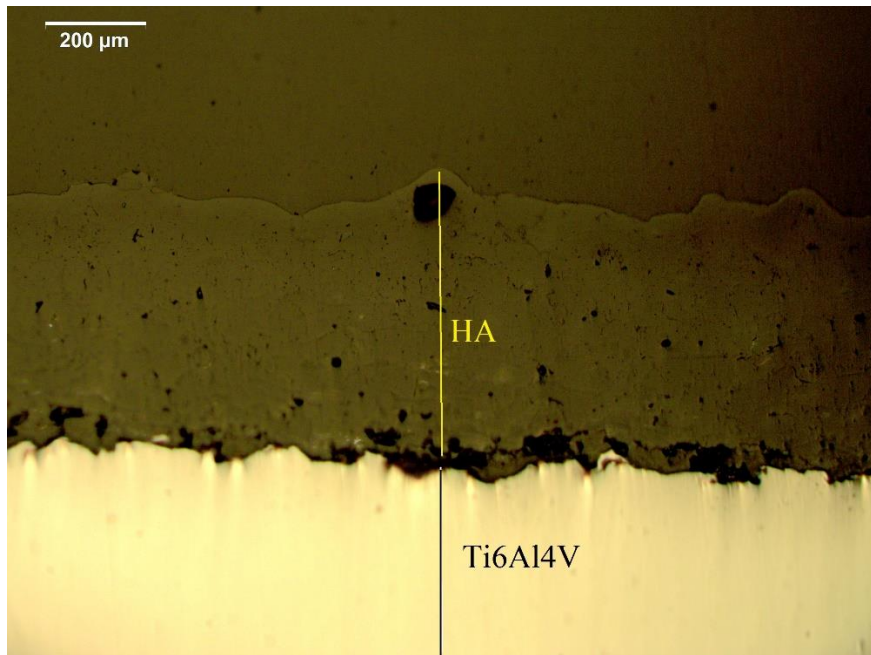
Como puede observarse, inicialmente con la muestra M1 sin capa de anclaje, solamente con capa de hidroxiapatita se obtuvo un espesor total de 266 μm aproximadamente. Al agregar una capa de anclaje de HA/TiO₂, el espesor aumenta debido a que se está añadiendo más material al recubrimiento (capa de anclaje) como lo son las muestras M2 (TiO₂), M3 (50%wt HA/50%wt TiO₂) y M4 (75%wt HA/25%wt TiO₂). A partir de la muestra M3, donde se varía las proporciones de TiO₂ e hidroxiapatita en la capa de anclaje, es donde se puede apreciar el mayor aumento de espesor. Esto es debido a que el TiO₂ actúa como matriz permitiendo así que las partículas de hidroxiapatita puedan depositarse más eficiente y homogéneamente (Gaona et al, 2007), por tal motivo, al disminuir de 50% en peso de TiO₂ en M3 a 25% en peso de TiO₂ en M4 se presenta disminución del espesor de la capa de anclaje.

4.2.2. Microestructura

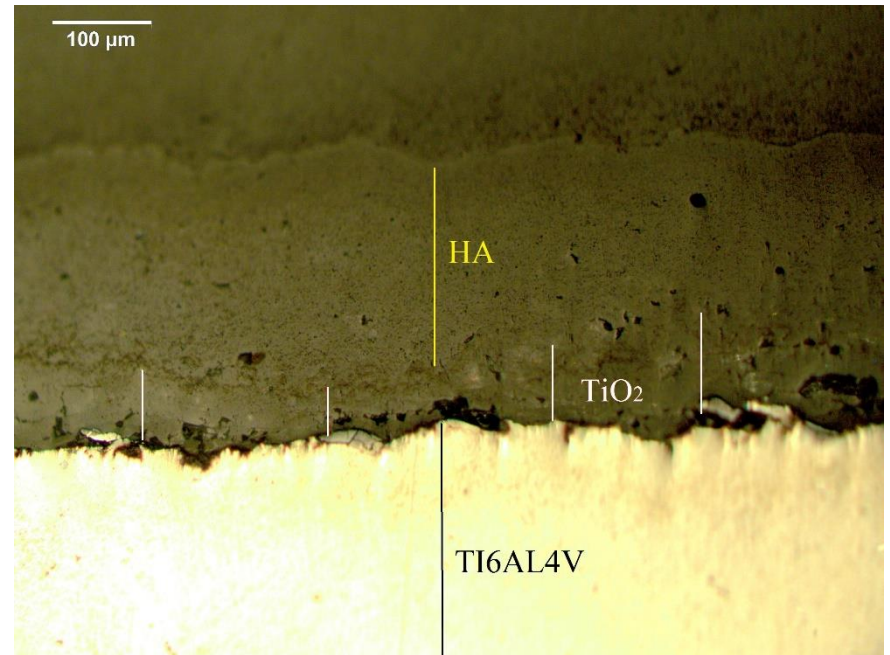
En la figura 4 se muestra la estructura de una sección transversal observada bajo el microscopio a 200x de cada uno de los recubrimientos elaborados.

Figura 4

Microscopía óptica de los recubrimientos elaborados.

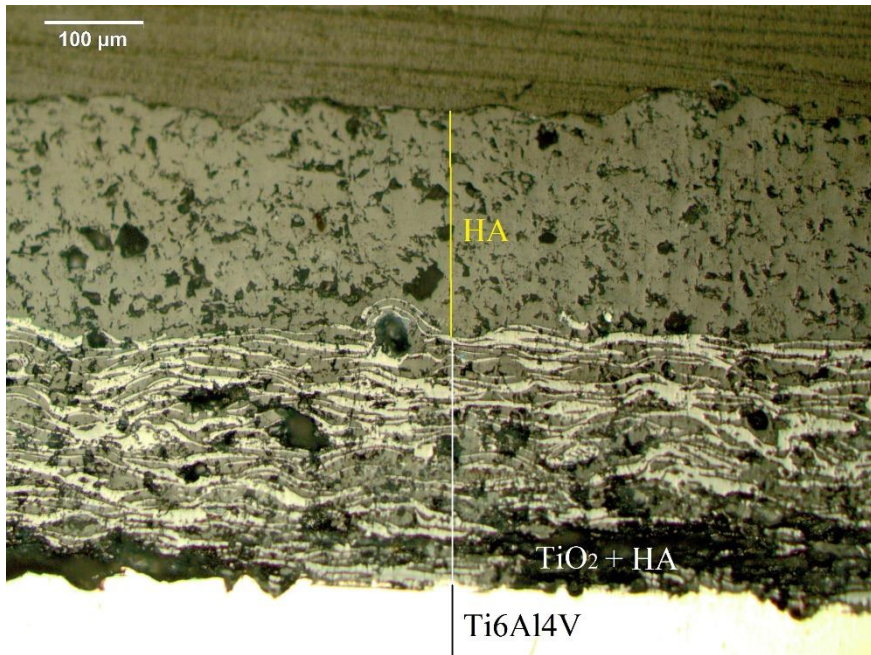


a) Sección transversal de M1.

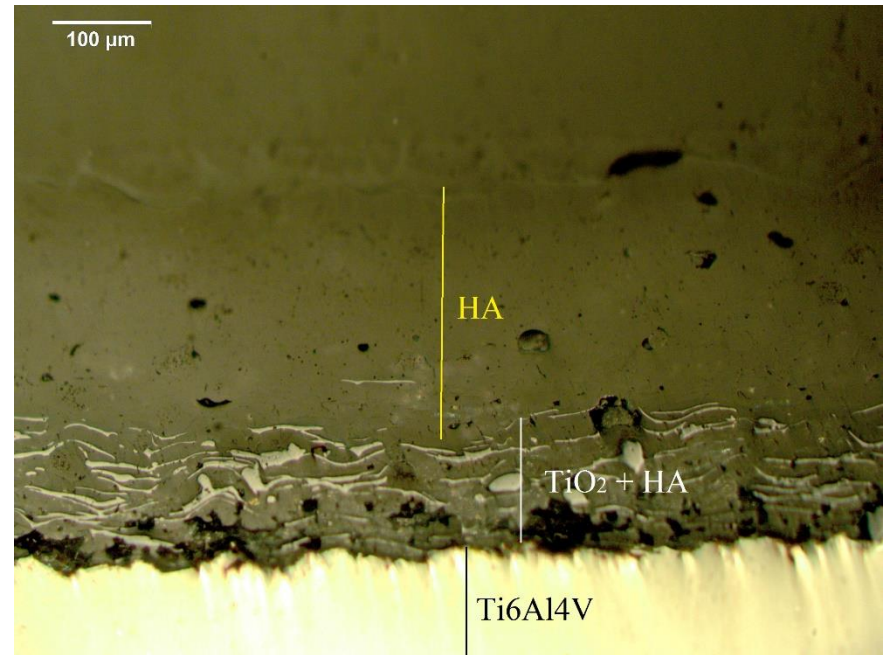


b) Sección transversal de M2.

INFLUENCIA DE CAPAS DE ANCLAJE DE TiO_2 Y TiO_2/HA



c) Sección transversal de M3.



d) Sección transversal de M4

Nota: En esta figura puede apreciarse el espesor de la capa de anclaje y el espesor de la capa de HA.

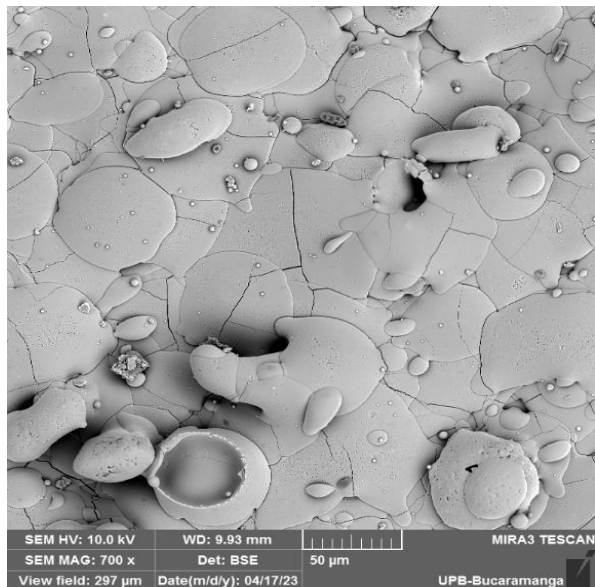
De acuerdo a la figura 4, se muestran la microestructura de los recubrimientos compuestos de una capa superior (HA) y para las muestras M2, M3 y M4, se aprecia correctamente la capa de anclaje. De los recubrimientos obtenidos puede apreciarse que, en todas las muestras, no hay presencia de grietas longitudinales y transversales en la capa superior del recubrimiento (la cual está compuesta 100% de hidroxiapatita), y presentan estructuras densas, homogéneas y baja porosidad.

La muestra M3, es el recubrimiento que más presenta defectos estructurales como poros y menos nivel de fusión de la HA. Adicionalmente, en todos los recubrimientos no se observa estructuras por capas generadas comúnmente por los pases de la antorcha en el proceso de proyección térmica oxiacetilénica, por lo cual, relacionando con trabajos anteriores (Rueda, 2020) puede evidenciarse la mejora que las capas de anclaje utilizadas en este trabajo pueden aportar en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica. Este fenómeno se pudo deber a la alta eficiencia durante la deposición de los recubrimientos de HA, generado por una alta fusión en el material de HA.

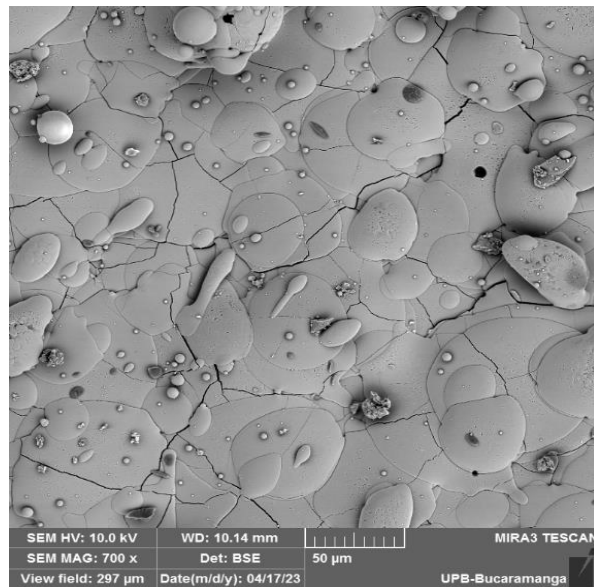
A continuación, en la figura 5 se observa la estructura de una sección superficial de cada uno de los recubrimientos elaborados.

Figura 5

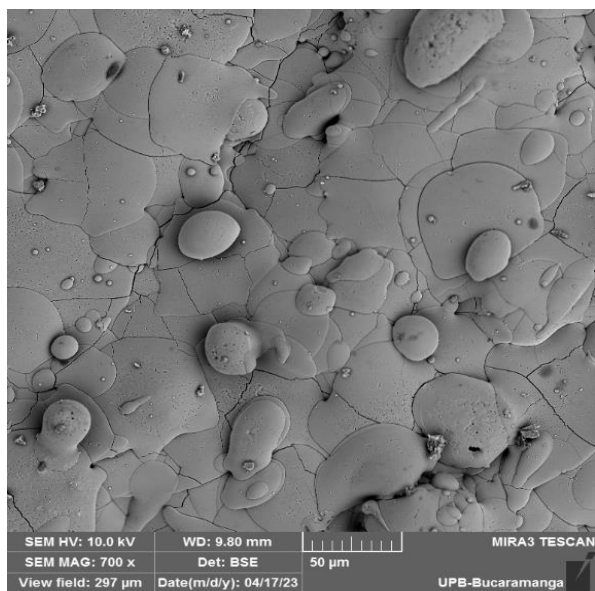
Microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos elaborados.



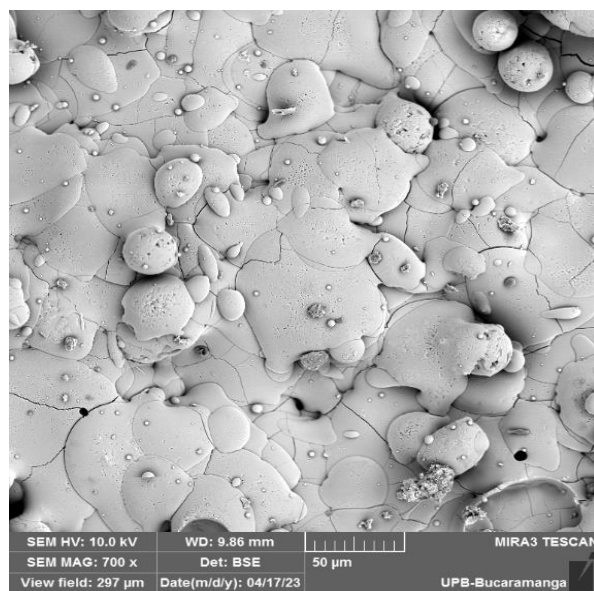
a) Sección superficial de M1 a 700x.



b) Sección superficial de M2 a 700x.



c) Sección superficial de M3 a 700x.



d) Sección superficial de M4 a 700x.

Nota: En esta figura puede apreciarse la densidad de grietas en cada muestra estudiada.

En la figura 5, es posible apreciar las imágenes correspondientes a las micrografías obtenidas mediante la técnica del MEB. Dichas imágenes se obtuvieron a partir del análisis

superficial de los recubrimientos en las probetas a 700x. Se observan nódulos blancos redondos, que corresponden a las partículas que no se fundieron por completo en todas las muestras. Las imágenes claramente muestran una disminución de las grietas en las muestras M3 y M4, mientras que M1 y M2 se observan una mayor cantidad de grietas que atraviesan los splat, y tienden a ser mucho más pronunciadas y gruesas, lo que indica que poseen una mayor profundidad. Estas grietas fueron complejas de estudiar por análisis de imagen, ya que cuando se hace este tratamiento, toma los defectos de los splat y enmascara los verdaderos resultados.

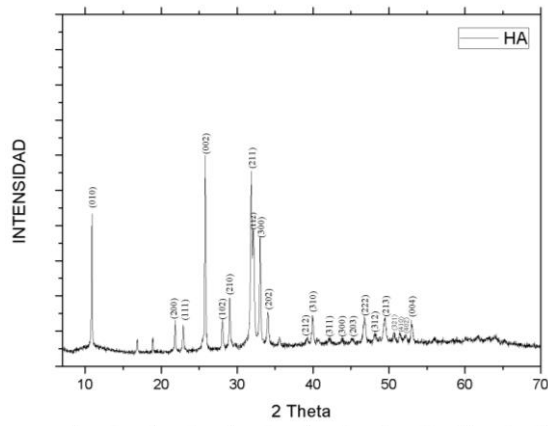
4.2.3. Fases cristalinas

A continuación, se presenta en la figura 6 los espectros de difracción de rayos X (DRX) de los recubrimientos elaborados con el fin de observar las fases después de realizar la proyección térmica.

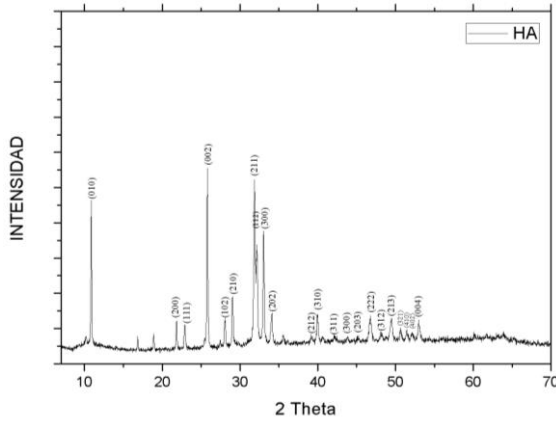
Figura 6

Espectros de DRX obtenidos de los recubrimientos elaborados.

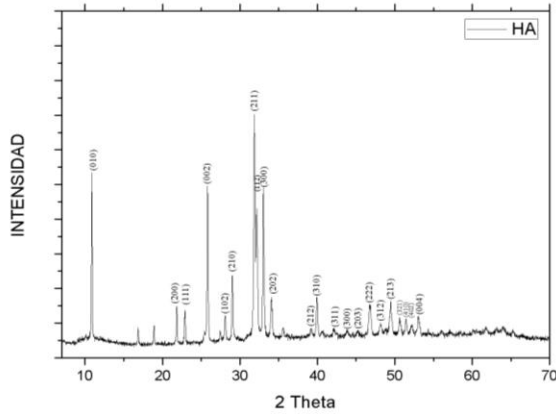
a) *Espectro DRX de M1.*



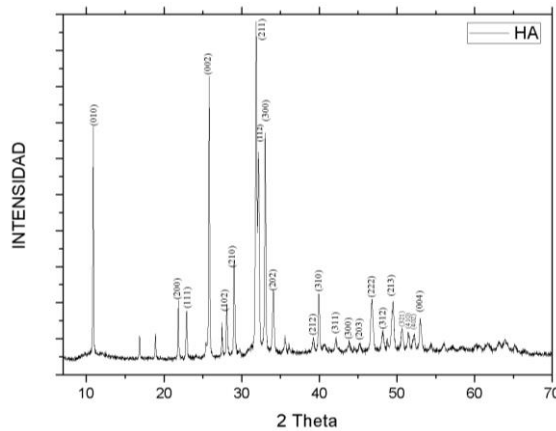
b) *Espectro DRX de M2.*



c) *Espectro DRX de M3.*



d) *Espectro DRX de M4.*



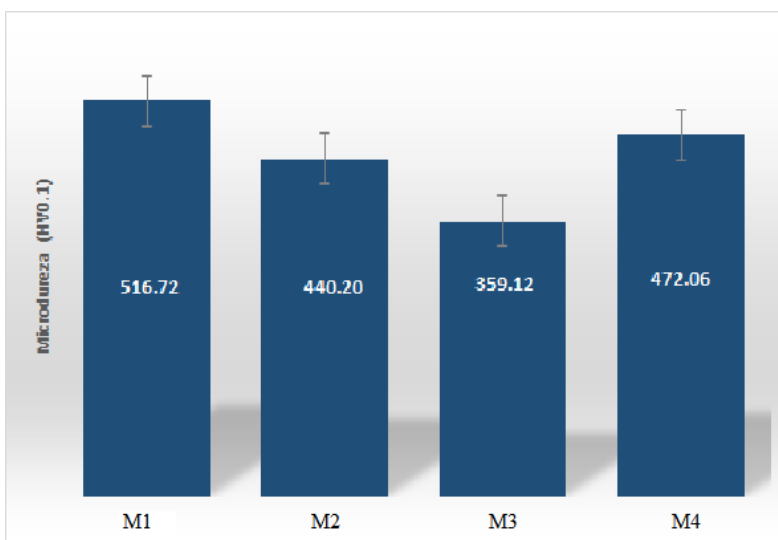
De los espectros de DRX anteriormente expuestos puede observarse la variación en la intensidad de algunos picos, que son muy característicos de los polvos de HA, el pico principal y con la mayor intensidad es encontrado cuando $2\theta = 31,70^\circ$, que corresponde al plano (211), seguido de tres picos cercanos cuando $2\theta = 32,20^\circ$, $32,90^\circ$, $34,22^\circ$ que corresponden a los planos (112), (300) y (202) respectivamente. Sin embargo, en los casos de M1 y M2, puede observarse que el pico de mayor intensidad es encontrado cuando $2\theta = 26^\circ$ que corresponde al plano (002), esto puede ser consecuencia que, durante la solidificación de la hidroxiapatita depositada con proyección térmica, esta fase cambio cristalinidad en una dirección en especial, que según (Gaona, 2007) y (Zhao et al, 2011) es [001] y que puede corroborarse con el pico que se observa en el plano (004).

4.2.4. Microdureza Vickers

En la figura 7 se expone los resultados obtenidos del ensayo de microdureza Vickers, realizados bajo la norma ASTM C1327-15 (ASTM, 2019).

Figura 7

Microdureza promedio medida de los recubrimientos obtenidos.



Nota: En esta figura se puede apreciar la microdureza promedio de cada muestra.

En base a la microestructura de los recubrimientos elaborados y comparándolos con los resultados de microdureza (Ver figura 7), se destaca notoriamente el bajo valor de dureza obtenido de la muestra M3, la cual puede ser derivada de la presencia de defectos como poros que se observa en su microestructura transversal. Sin embargo, se puede afirmar gracias a la desviación que las microdureza de todas las muestras en conjunto tienden a ser similares y ligeramente superior con otros estudios, como por ejemplo, en un trabajo anterior, donde la mejor microdureza obtenida de un recubrimiento de HA elaborado por la misma técnica fue de $376 \text{ HV}_{100\text{g}}$ (Rueda, 2020).

5. Conclusiones

Del trabajo realizado se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. Las micrografías obtenidas de la sección transversal mostraron capas uniformes sin grietas, y baja porosidad lo que implica una muy buena aplicación de la técnica, por otro lado, el mayor espesor de los recubrimientos se presentó en la probeta M3, la combinación en la capa base de TiO_2 y HA en esas proporciones mejoraron la deposición del material en el sustrato.

2. La presencia de TiO_2 en la capa de anclaje disminuyó notablemente la presencia de las grietas en la capa superior de HA tanto en M3 como en M4, siendo ésta última la que mejores características presentó en su superficie y en la sección transversal ya que, se ve una imagen mucho más limpia y blanca en cuanto al resto de las muestras.

3. Los datos obtenidos en la microdureza corresponden a valores muy similares entre ellos; las muestras que mejor comportamiento presentaron fueron las muestras M1 y M4, por otro lado, la muestra M3 fue la que mayores defectos como poros y grietas presentó en comparación con las demás muestras afectando así esta propiedad.

6. Recomendaciones

1. Para un mejor flujo de los gases y evitar pérdidas de energía cinética en el transporte desde el distribuidor de gases hasta la antorcha, se recomienda ubicar el distribuidor de gases de manera que la manguera por donde sale el gas quede lo más horizontal posible evitando que dobleces o diferencias de altura.

2. En el momento de calibrar la llama se recomienda ubicar a una distancia óptima de la antorcha las probetas a proyectar, de tal forma que el calor por radiación no afecte las probetas ni produzca un cambio de fase antes de realizar el debido proceso de proyección.

Referencias bibliográficas

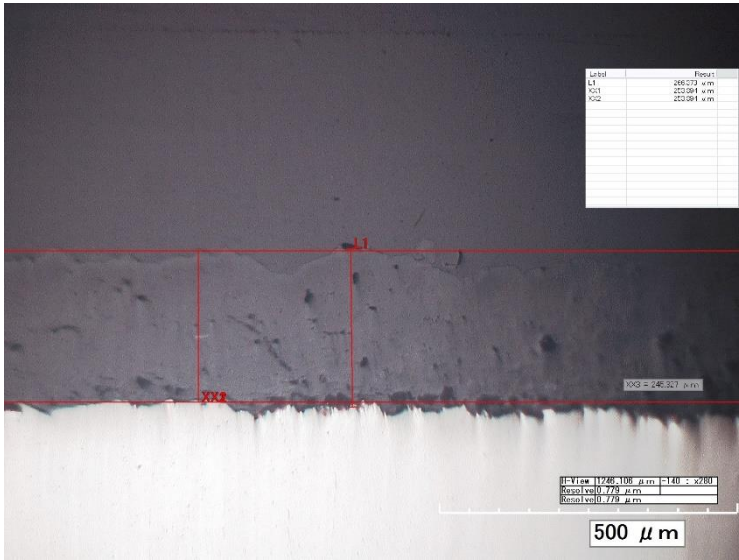
- ASTM International. (2010). ASTM F1609-03. Standard Specification for Calcium Phosphate Coatings for Implantable Materials. Disponible en <https://www.astm.org/f1609-03.html>
- ASTM International. (2017). ASTM E3-11. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. Disponible en <https://www.astm.org/e0003-11r17.html>
- ASTM International. (2019). ASTM C1327-15. Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. Disponible en <https://www.astm.org/c1327-15r19.html>
- ASTM International. (2021). ASTM E1920-03. Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings. Disponible en <https://www.astm.org/e1920-03r21.html>
- Copete, H; López Gómez, M; Vargas, F; Echavarría, A & Rios, T. (2013). Evaluación del comportamiento in vitro de recubrimientos de hidroxiapatita depositados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica sobre un sustrato de Ti6Al4V. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Bee. (05 de 10 de 2022). *GRABCAD COMMUNITY*. Obtenido de <https://grabcad.com/library/water-treatment-tank-1>
- Ducheyne, P., & Healy, K.E. (1988). The effect of plasma-sprayed calcium phosphate ceramic coatings on the metal ion release from porous titanium and cobalt-chromium alloys. *Journal of biomedical materials research*, 22 12, 1137-1164
- Gaona, M. (2007). Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in vitro de la función osteoblástica. Universitat de Barcelona. p 291
- Gaona, M., Lima, R. S. & Marple, B. R (2007). Nanostructured titania/hydroxyapatite composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying. NRC Publications Archive. p.144. Disponible en: <https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/accepted/?id=25bd2235-175c-4d39-87a4-0d8d5bd526c8>

- Gómez, J., López, M., Copete, H., & Vargas, F. (2017). 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.
- Heimann, R.B. (1996). *Plasma-Spray Coating: Principles and Applications*.
- Heimann, R.B., Vu, T.A. & Wayman, M. (1997). Bioceramic coatings; state-of-the art and recent development trends. *European Journal of Mineralogy*, 9, 597-600.
- International Organization for Standardization. (2000). ISO Standard 13779-1: Implants for surgery – Hydroxyapatite – Part 1: Ceramic hydroxyapatite
- International Organization for Standardization. (2000). ISO Standard 13779-2: Implants for surgery – Hydroxyapatite – Part 2: Coatings of hydroxyapatite.
- International Organization for Standardization. (2018). ISO/CD Standard 13779-3: implants for surgery – Hydroxyapatite – Part 3: Chemical analysis and characterization of crystallinity and pase purity.
- Marulanda A., J. L., Zapata Meneses, A., & Isaza Velásquez, E. (2007). Protección contra la corrosión por medio del rociado termico. *Scientia Et Technica*, 1(34).
<https://doi.org/10.22517/23447214.5567>
- Mellali, M., Grimaud, A., & Leger, A. (1997). Alumina grit blasting parameters for surface preparation in the plasma spraying operation. *J. Therm. Spray Technol.* Vol. 6, No.2.
- Pereira, M.D., Abreu, A.M., Sousa, J.P., & Carvalho, G.S. (1995). Chromium accumulation and ultrastructural changes in the mouse liver caused by stainless steel corrosion products. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 6, 523-527.
- Rueda, J. (2020). Estudio de la microestructura y microdureza de recubrimientos de hidroxiapatita

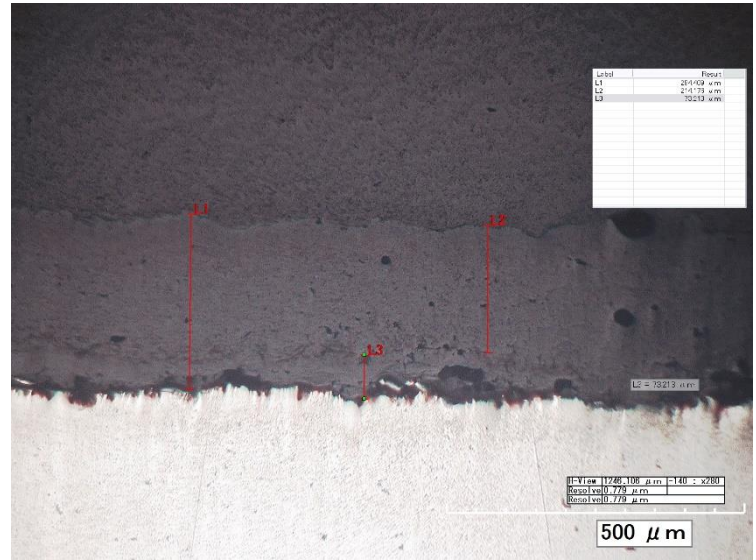
- e hidroxiapatita/TiO₂ mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica. Universidad Industrial de Santander.
- Sousa, S.R., & Barbosa, M.A. (1995). The effect of hydroxyapatite thickness on metal ion release from stainless steel substrates. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 6, 818-823.
- Tomás, H., Carvalho, G.S., Fernandes, M.H., Freire, A., & Abrantes, L.M. (1996). Effects of Co–Cr corrosion products and corresponding separate metal ions on human osteoblast-like cell cultures. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 7, 291-296.
- Tristancho, J; Holguín, M & Ramírez, L. (2015). Corrosión a alta temperatura de los recubrimientos metálicos NiCr y NiCrBSiFe depositados mediante proyección térmica. p. 34-35. Disponible en: <https://doi.org/10.15665/rp.v13i1.357>
- Tristancho. J. (2011). Caracterización por sales fundidas de los recubrimientos metálicos NiCrFeNbMoTiAl, NiCrAlY mediante técnicas electroquímicas, Tesis Doctoral Centro de Investigación en Materiales Avanzados CIMAV S.C. p. 37. Disponible en: <http://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/674>
- Valdés, R. (2017) Hipersensibilidad a metales y reacciones adversas en cirugías con implantes metálicos. *Contacto Científico*. p.20. Disponible en: <http://contactocientifico.alemana.cl/ojs/index.php/cc/article/view/437>
- Vallet-Regí, M. (2003). Biocerámicas. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. II Época. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=648849>.
- Zhao, Q., He, D., Zhao, L., Li, X. (2011). In-vitro study of microplasma sprayed hydroxyapatite coatings in hanks balanced salt solution. *Materials and Manufacturing Processes*. p.175-180.

Apéndices

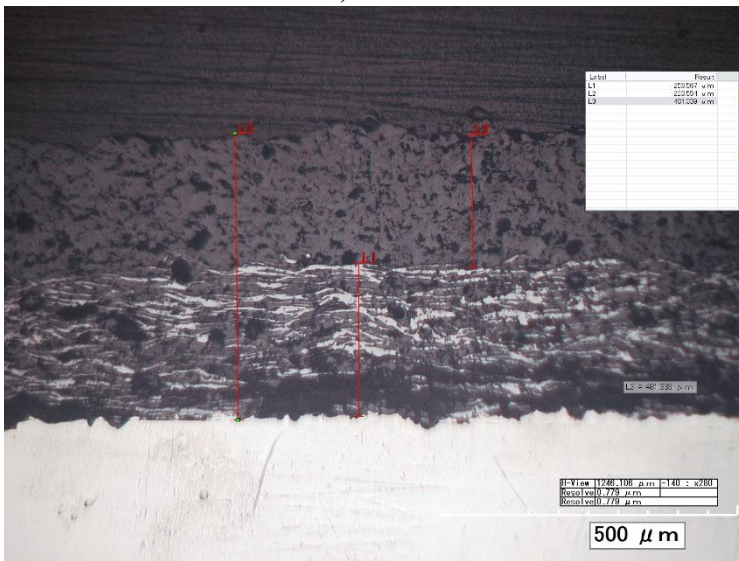
Apéndice A. Espesores a 100x de los recubrimientos obtenidos, a) M1, b) M2, c) M3, d) M4



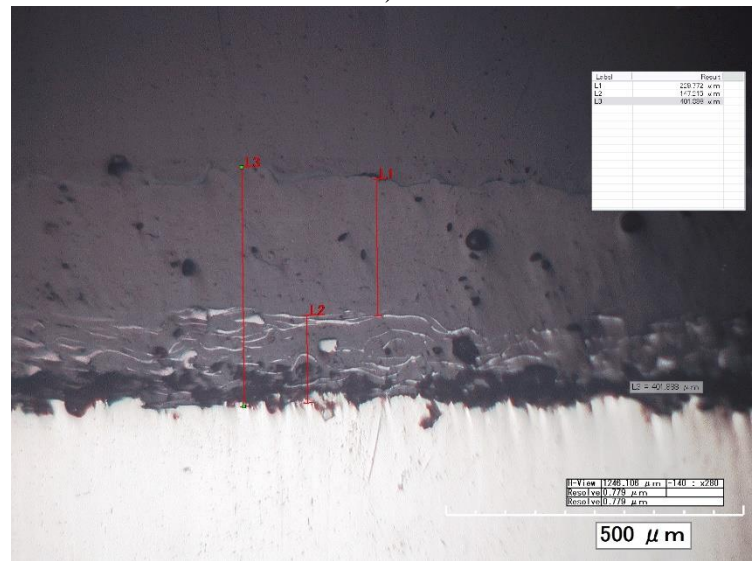
a)



b)



c)



d)

INFLUENCIA DE CAPAS DE ANCLAJE DE TIO₂ Y TIO₄ HA

Apéndice B. Tabla de medidas de las diagonales y microdureza de los recubrimientos elaborados.

Prueba #	M1			M2			M3			M4		
	Diagonales		Microdureza (HV0.1)	Diagonales		Microdureza (HV0.1)	Diagonales		Microdureza (HV0.1)	Diagonales		Microdureza (HV0.1)
1	D1	20.5	397.46	D1	17.7	591.91	D1	24.7	306.43	D1	22.4	414.56
	D2	22.7		D2	17.7		D2	24.5		D2	19.9	
2	D1	18.2	623.20	D1	21.8	381.40	D1	22	371.23	D1	21.1	436.99
	D2	16.3		D2	22.3		D2	22.7		D2	20.1	
3	D1	22.3	399.31	D1	22.1	376.27	D1	20.2	430.69	D1	19	553.73
	D2	20.8		D2	22.3		D2	21.3		D2	17.6	
4	D1	18.4	608.99	D1	19.1	519.13	D1	23.1	338.67	D1	20	416.52
	D2	16.5		D2	18.7		D2	23.7		D2	22.2	
5	D1	20.3	487.68	D1	20.5	500.43	D1	24.5	332.95	D1	20	468.27
	D2	18.7		D2	18		D2	22.7		D2	19.8	
6	D1	17.7	544.77	D1	21.7	410.66	D1	23.4	384.89	D1	20	508.32
	D2	19.2		D2	20.8		D2	20.5		D2	18.2	
7	D1	18.7	538.91	D1	20.7	477.83	D1	20.5	430.69	D1	19.5	519.13
	D2	18.4		D2	18.7		D2	21		D2	18.3	
8	D1	18.7	608.99	D1	23	347.52	D1	20.2	428.62	D1	20.5	492.72
	D2	16.2		D2	23.2		D2	21.4		D2	18.3	
9	D1	19.7	505.67	D1	21.4	393.81	D1	23.6	303.96	D1	22.8	353.62
	D2	18.6		D2	22		D2	25.8		D2	23	
10	D1	22	452.22	D1	20.9	403.04	D1	26.6	263.07	D1	17.8	556.77
	D2	18.5		D2	22		D2	26.5		D2	18.7	