



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

## OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA SOBRE LA ALEACIÓN Ti6Al4V Y EL ACERO 316L, OBTENIDAS POR PROYECCIÓN TÉRMICA POR FLAMA

### TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**INGENIERO MECÁNICO**

PRESENTA:

**GERARDO GONZÁLEZ HERNÁNDEZ**

DIRECTOR DE TESIS:

**DR. ARTURO BARBA PINGARRON**

CODIRECTOR DE TESIS:

**DR. HÉCTOR HUGO RODRÍGUEZ SANTOYO**



MÉXICO

2009

## *Agradecimientos*

### *A mis padres Hipólito González Larios y Adalberto Hernández Aranda*

*En primer lugar les agradezco por haberme dado la oportunidad de vivir ya que para mi es lo mas hermoso que a alguien le puede pasar y también por haberme llevado por un camino correcto, por tener la paciencia para mostrármelo con sus enseñanzas y su trabajo, con su esfuerzo y su sacrificios y lo mas importante por haberme atendido con cariño, aprecio, y por todo ese tiempo en el cual me cuidaron cuando para mí todavía era imposible, gracias por haberme dado la educación que ahora tengo, gracias por haber estado pendientes de mí por creer en mi y por darme toda la confianza y sobre todo gracias por haber sacrificado muchas cosas que se transformaron en beneficio hacia mí, por haber sido posible el que me hayan apoyado hasta tener este nivel académico, y que este logro no solo es mío es de ustedes también, por todo esto y más, gracias.*

### *A mis hermanos: Cesar Alejandro y Juan Manuel*

*Gracias porque a pesar de que tenemos enormes diferencias hemos compartido momentos inolvidables y porque a mi vida le han dado un gran sentido conviviendo con ustedes, también por apoyarme y entender todas mis decisiones y finalmente por haber tratado de ser una fuente de inspiración y ejemplo para ustedes.*

### *A mis tíos Martha, Carlos y Eusebio*

*Gracias a ustedes por haberme abierto las puertas de sus casas porque de no haber sido a si probablemente no habría logrado este objetivo, por haberse responsabilizado de mí aun cuando ya tenían y tienen la obligación de cuidar a sus hijos y también por sacrificar su espacio y otras cosas mas, por todo esto gracias y estoy en deuda con ustedes.*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería mi alma Máter*

*Le doy las Gracias a la Universidad y a la Facultad de ingeniería por haberme dado la oportunidad de realizar mis estudios, ya que es la mejor universidad de habla hispana, y porque aunque se hablen cosas malas de esta universidad no deja de ser la mejor de México la Máxima Casa de Estudios.*

*Al Doctor Héctor Hugo Rodríguez Santoyo*

*Gracias por permitirme trabajar en este proyecto para poder obtener mi tesis de licenciatura y por haberme guiado, asesorado en la realización de esta, y por permitirme aprender de usted.*

*Al Doctor Arturo Barba Pingarron, Ma. Ing. Eduardo Garduño y al Ing. Raúl Valdez Navarro.*

*Por permitirme trabajar en este proyecto que era de mucho interés para mí y por haberme proporcionado y auxiliado en el equipo de proyección térmica y así poder obtener mi título de licenciatura.*

*Al grupo UDIATEM*

*A los integrantes de este grupo por haberme proporcionado las herramientas y equipo necesario para la caracterización y pruebas sobre este proyecto.*

*A la Doctora María Cristina Piña Barba y M.C. María Cristina León González*

*Por brindarme su apoyo y acceder como sinodales de esta tesis de licenciatura*

*A mis amigos*

*Les doy las gracias por haberme dado la oportunidad de conocerles y de caminar juntos en esta travesía que no es simple y por los momentos que pude compartir con ustedes.*

# Obtención y caracterización de recubrimientos de Hidroxiapatita sobre la aleación Ti6Al4V, y el acero 316L, obtenidos por proyección térmica por flama

## INDICE

### CAPITULO I

Definición del problema.....	1
Introducción.....	1
Antecedentes.....	3
Objetivos.....	6

### CAPITULO II

Conceptos básicos y Aspectos teóricos.....	8
Biocompatibilidad.....	8
Materiales biocompatibles.....	9
Titanio y sus aleaciones.....	9
Ti6Al4V.....	10
Aleaciones de acero.....	11
Corrosión de implantes metálicos.....	12
Hidroxiapatita (HA).....	13
Caracterización de la bioactividad.....	14
Proyección térmica.....	15
Concepto de recubrimiento.....	15
Tipos de proyección térmica.....	16
Proyección térmica por flama.....	17
Proceso de preparación.....	19
Polvos de proyección.....	19
Superficies.....	19

### CAPITULO III

Desarrollo experimental.....	22
Descripción general.....	22
Equipo y materiales.....	23
Variables del proceso de proyección térmica.....	25
Valores de los parámetros.....	25
Variables consideradas en este proceso.....	26
Variables del proceso de caracterización de la biactividad.....	26
Etapas de experimentación.....	26
Preparación y caracterización de los materiales.....	

HA natural.....	26
Probetas metálicas.....	27
Efecto de la temperatura en la microestructura del acero 316L.....	27
Pruebas preliminares para la determinación de los parámetros de operación.....	27
Caracterización del recubrimiento.....	27
Procedimiento de prueba de adherencia de los recubrimientos.....	28
Estudio de biactividad de las probetas metálicas cubiertas por proyección térmica.....	28
Caracterización superficial de las muestras después de la inmersión en FFS.....	29

#### CAPITULO IV

Resultados y discusión.....	30
Caracterización de los materiales de proyección térmica.....	30
Sustrato.....	30
Proyección térmica.....	31
Resultados de utilizar HA natural y sin vibración durante la proyección térmica por flama.....	32
Resultados de utilizar HA sintética y sin vibración durante la proyección térmica por flama.....	33
Resultados de utilizar HA sintética con vibración durante la proyección.....	34
Acero 316L.....	34
Caracterización por microscopía óptica.....	35
Prueba de adherencia.....	36
Ti6Al4V.....	36
Caracterización por microscopía óptica.....	37
Prueba de adherencia.....	37
Relación Ca/P antes de la inmersión en FFS.....	39
Caracterización de la bioactividad.....	40
EDX e IR-FT.....	40
EDX en Acero 316L.....	41
EDX en Ti6Al4V.....	41
EDX en Acero 316L y Ti6Al4V.....	42
Dureza.....	42
Resumen de resultados.....	43

#### CAPITULO V

Conclusiones.....	44
-------------------	----

## ***Definición del problema***

### ***Introducción***

En la actualidad gracias a la investigación que se ha realizado y el avance en la tecnología, se ha ayudado a personas a tener mejoras en sus condiciones de vida una vez que han tenido problemas ortopédicos, que se presentan no sólo por la edad, sino por algunos acontecimientos como accidentes o enfermedades las cuales han degenerado algunas partes del cuerpo o atrofiando las funciones de manera parcial o total.

Hoy en día es posible hacer una sustitución ya sea parcial, total, temporal o fija de algunas de las partes que conforman el cuerpo, por ejemplo, se pueden sustituir articulaciones o partes del hueso, mediante un implante o una prótesis.

Los materiales para fabricar los implantes o prótesis son aquellos que son denominados biomateriales y que tienen compatibilidad con el cuerpo humano y por lo general no presentan rechazo, entre estos se encuentran metales, polímeros, cerámicos y los derivados de la unión de estos llamados compuestos. Estos implantes o prótesis necesitan cubrir una serie de requisitos para que se cumpla de la mejor manera el objetivo del implante o prótesis, los cuales son:

- No ser tóxico
- No ser carcinógeno
- Ser químicamente estable
- Ser bioactivos o inertes dependiendo de su función<sup>[1]</sup>

Estos son algunos de los requisitos importantes en el caso del estudio de los materiales biocompatibles, pero para nuestro estudio es importante considerar.

- Una buena adherencia metal/cerámico
- Tener una resistencia a las fluctuaciones mecánicas
- Tener una resistencia a la fatiga lo mayor posible

En este caso es el hueso con el material con el que se interactuará y este es el que debe aceptar e integrar de mejor manera el material <sup>[1]</sup>.

Ya se han realizado estudios sobre la integración de estos implantes o prótesis al hueso y se han mejorando éstos, existen tres formas de integrar éstos dispositivos al hueso sin utilizar un cemento óseo, estas son: a) por presión, b) hacer el material poroso y c) colocar un recubrimiento bioactivo<sup>[2]</sup>.

En este proyecto se trabajó con el tercero.

Para lograr un desempeño duradero y óptimo de los implantes y prótesis ortopédicas, éstas deben cumplir con buenas propiedades mecánicas y estimular la oseointegración. Para lograr esta oseointegración, se requiere una unión química entre el hueso y el implante, para ello se utilizan aleaciones metálicas recubiertas de biocerámicos como la hidroxiapatita (HA) u otros que podrían ser los biovidrios y la wollastonita (W) <sup>[3]</sup>. Estos sistemas tienen la habilidad de unirse al hueso a través de una

capa de apatita (A), que se forma en la superficie de los materiales bioactivos tanto *in vivo* como *in vitro* <sup>[4]</sup>.

Las propiedades mecánicas de los biocerámicos son insuficientes para soportar por sí solas las cargas del cuerpo humano en movimiento. El uso de aleaciones metálicas como medios pasivos de sustitución de tejidos óseos, como el reemplazo total de cadera o de rodilla aún es inevitable. Las aleaciones como el acero 316L y el Ti6Al4V han sido específicamente desarrolladas para su uso en humanos. Sin embargo, algunos de los componentes (Cr, Ni) en el acero y en las aleaciones de titanio (Al, V) han mostrado ser la fuente de problemas de salud en algunos pacientes al dejar de ser toleradas por el organismo cuando aumentan considerablemente sus cantidades en el mismo <sup>[3,4]</sup>.

Actualmente se consideran tres mecanismos que interactúan provocando falla de los implantes o prótesis: a) por transferencia de carga, b) corrosión y c) absorción ósea <sup>[4]</sup>.

a) Por transferencia de carga, el implante se ve sujeto a cargas mecánicas por diferentes periodos, lo cual, a la larga, puede inducir al desgaste y a la falla por fatiga. Durante el desgaste los tejidos adyacentes pueden presentar metalosis y los iones de éstos pueden ser conducidos por el torrente sanguíneo hacia órganos importantes.

b) Por corrosión, el medio bioquímico que está constituido por los componentes de la sangre, fluido extracelular, hormonas, enzimas y otras sustancias, al estar en contacto con la superficie del implante puede interactuar con éste generando su corrosión, y con ello migración de los componentes de los sustratos metálicos.

Los cambios de pH del medio bioquímico como respuesta del organismo ante eventos como infecciones (pH>8), heridas (pH≈5.2) y hematomas (pH≈4) también afectan la superficie de los implantes al ser expuestos a medios alcalinos o ácidos según el caso <sup>[5]</sup>. Los iones de Cl, P y S son los que más llegan a dañar a los implantes <sup>[4]</sup>.

c) Por absorción ósea, las fracturas óseas pueden presentar reabsorción ósea y empeorar cuando se presentan microgrietas procedentes de la preparación del hueso en donde se fijará el implante o prótesis. Cuando el hueso contiene tejido necrosado crecen dichas microgrietas y se provoca la falta de fijación de dispositivos <sup>[5]</sup>. Ante esto, el hueso deja de crecer y el exceso de movimiento en la fractura provoca que se aumente el esfuerzo mecánico a soportar por el implante y a largo plazo la prótesis o implante puede fallar <sup>[3]</sup>.

En conjunto, los procesos descritos anteriormente provocan desgaste, fatiga y finalmente la falla del implante o prótesis.

Las cerámicas bioinertes como la alúmina y la zirconia, y las bioactivas como la wollastonita y la hidroxiapatita son inmunes al medio bioquímico pero vulnerables a la transferencia de carga. Por el contrario, aleaciones como el acero inoxidable 316L y de Ti entre otras, pueden soportar las cargas pero son afectadas por el medio bioquímico. En la actualidad, se requiere el desarrollo de prótesis o implantes que ayuden a los pacientes con traumas óseos a incorporarse a la comunidad de una manera productiva e independiente. La mejor alternativa es el uso de estos dispositivos con la característica de ser oseointegrables.

Este trabajo de investigación consistió en el desarrollo de un procedimiento para formar recubrimientos sobre acero inoxidable 316L y Ti6Al4V usando la técnica de proyección térmica por flama, con la finalidad de desarrollar implantes potencialmente oseointegrables.

Como sustratos metálicos para este proyecto se eligieron el acero 316L y la aleación Ti6Al4V por ser resistentes a la corrosión, y superar los requerimientos mecánicos que el sistema óseo impone in vivo <sup>[3,4]</sup>. La ventaja de usar acero 316L en este caso es su bajo costo comparado al de la aleación de titanio. La técnica utilizada es una alternativa sencilla y económica de formar recubrimientos.

### ***Antecedentes***

Para lograr implantes o prótesis permanentes que no sean afectadas por la transferencia de cargas y la corrosión, se están tratando de desarrollar técnicas mediante las cuales a las aleaciones se les forme un recubrimiento cuya función sea proteger al implante metálico del medio bioquímico sin que decrezcan sus propiedades mecánicas.

Los primeros implantes realizados con éxito clínico fueron reparaciones de esqueleto, por lo que se desarrollaron nuevas aleaciones para aumentar su resistencia a la corrosión y la degradación del medio fisiológico, ya que los metales perdían rápidamente las propiedades mecánicas lo cual ocasionaba la pérdida de la funcionalidad para la cual habían sido diseñados. Una de las primeras aleaciones diseñadas fueron las de CoCr y los aceros inoxidables austeníticos desarrollados hacia 1930. La utilización de los aceros inoxidables austeníticos permitió realizar la primera cirugía de rodilla con éxito. Mejoras sustanciales, en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables fue la incorporación de molibdeno en su composición química y posteriormente la reducción en la cantidad de carbono. A finales del siglo XX se empezó a comercializar titanio y aleaciones de titanio, después de que el biólogo sueco Per Ingmar Branemark descubriera en la década de los 60 las propiedades de biocompatibilidad y osteointegración del titanio. Introdujo en la cavidad ósea de un conejo un cilindro de titanio. Cuando unos meses después intento extraer el metal no pudo ya que se había unido al hueso del animal. A este fenómeno lo denominó osteointegración <sup>[2]</sup>.

Con lo que al uso de la hidroxiapatita se refiere se atribuye a Albee y Morrison, en 1920, la primera publicación de la utilización del fosfato de calcio en forma de polvo fue para acelerar la formación del callo óseo en las fracturas. El interés de la utilización de cerámicas para aplicaciones ortopédicas y dentales creció a finales de la década de los 60's debido a las similitudes a los componentes que se encuentran en el tejido óseo y en las piezas dentales. En 1981 la hidroxiapatita fue introducida comercialmente en forma de gránulos para aplicaciones en cirugía maxilofacial. Estudios clínicos demostraron la evidencia de osteoconducción de la Hidroxiapatita, es decir, la capacidad de unirse directamente a través de un enlace químico <sup>[2]</sup>.

El origen de la proyección térmica data del año 1910, cuando Schoop proyectó polvo de metal fundido sobre una superficie por primera vez. El procedimiento consistía en fundir un metal en un crisol y proyectarlo atomizado, mediante un gas comprimido,

sobre la superficie a recargar en la que se solidifica. Posteriormente, salió al mercado un tipo de pistola alimentada por un alambre, que atravesando una llama originada por un gas combustible y otro comburente, era fundido y proyectado sobre el material a recargar, por una corriente de aire comprimido<sup>[6]</sup>.

Actualmente las técnicas más empleadas para formar recubrimientos de cerámicas sobre aleaciones de uso biomédico son: la proyección térmica por plasma, anodizado y sputtering. Siendo la más usada la proyección térmica por plasma. De acuerdo al procedimiento utilizado se pueden clasificar por: fase vapor, solución y superficies tratadas<sup>[5,6]</sup>.

Por fase de vapor se tiene PVD (deposición física de vapor) que comprende el sputtering y la evaporación por haz de electrones<sup>[3,6]</sup>, y la CVD (deposición química de vapor) que comprende el plasma CVD<sup>[6]</sup> (frío y caliente). Por solución se tienen las técnicas de deposición electroforética, sol-gel<sup>[3]</sup> y coprecipitación asistida electroquímicamente<sup>[7]</sup>. Mientras que por superficies tratadas se tienen las técnicas de laser e implantación iónica<sup>[3]</sup>. Adicionalmente, se tiene el método biomimético. Algunas otras están en desarrollo y no se han escalado a nivel industrial. (Apéndice 1. Tabla con los diferentes procesos para recubrimientos).

En general, para determinar que técnica es la que se debe utilizar para la formación del recubrimiento, se deben considerar las propiedades mecánicas y físicas del sustrato así como las propiedades que se desean del recubrimiento, y en base a ello analizar cómo pueden ser afectadas dichas propiedades por el proceso de formado del recubrimiento. Adicionalmente, debe evaluarse el coeficiente de expansión térmica del sustrato y del material del recubrimiento ya que si existe una gran diferencia entre estos en los procesos de calentamiento y enfriamiento, se puede provocar la fractura del recubrimiento.

Para implantes que requieren capas delgadas de recubrimiento, suele usarse el anodizado y la implantación iónica<sup>[5]</sup>. Para implantes o prótesis de huesos largos o para remplazo total de cadera y rodilla suelen utilizarse las técnicas de deposición electroforética, sputtering y la proyección térmica<sup>[5]</sup>.

En la oxidación anódica<sup>[8]</sup>, los implantes son sumergidos en una solución electrolítica, el implante funciona como ánodo, en dicha solución se coloca un electrodo con carga positiva, se hace pasar una corriente eléctrica a través de éstos y se empieza a formar una capa pasiva en la superficie del implante.

Cuando se requiere de capas compactas y de dimensiones muy restringidas se utiliza el sputtering ó la ablación con laser (Pulse Laser Deposition). En el sputtering, se crea un plasma en una atmósfera controlada de baja presión que aunado a un flujo de energía inducido por radiofrecuencia o por el magnetrón, desprende partículas de la fuente de recubrimiento que se depositan sobre el sustrato<sup>[5]</sup>.

En la ablación con láser, se irradia una fuente del material con el que se desea formar el recubrimiento, obteniéndose un plasma entre la fuente del material de recubrimiento y el sustrato, lo que permite la formación de una capa del material fuente sobre el sustrato<sup>[5]</sup>.

En la formación de recubrimientos de mayor espesor, para vástagos de implante de cadera, se utilizan las técnicas de deposición electroforética y proyección térmica.

El método de deposición electroforética consiste de una celda donde las partículas que formarán el recubrimiento se mantienen en suspensión en un solvente que les permite cargarse eléctricamente en su superficie. El sustrato funge como un electrodo de carga opuesta al de las partículas a depositar, con una separación mínima se localiza otro electrodo que por lo general es de platino y que será cargado eléctricamente opuesto al sustrato <sup>[9]</sup>. Al pasar corriente a través de los electrodos las partículas cargadas en suspensión emigran hacia el sustrato depositándose en éste. Debido a que no hay reacción química entre las partículas y el sustrato, es necesario mejorar la adherencia del recubrimiento mediante un tratamiento térmico de sinterizado <sup>[9]</sup>.

La co-precipitación asistida electroquímicamente <sup>[7]</sup>, al igual que la electroforesis, requiere de una celda donde se dejan en suspensión los reactivos que formarán el compuesto que dará origen al recubrimiento cuando éste precipite en el sustrato.

En la proyección térmica se confiere al material del recubrimiento suficiente energía térmica (obtenida por combustión de gases, arco voltaico o recombinación de gases plasmógenos), hasta que las partículas a proyectar son fundidas o semifundidas para proyectarse sobre el sustrato formando recubrimientos compactos.

Se tienen varias versiones de dicho procedimiento: El APS <sup>[10]</sup> (Plasma spray atmosférico) y el HVOF <sup>[10]</sup> (Proyección por oxicomcombustible de alta velocidad). El APS se basa en gases plasmáticos a alta temperatura como fuente de calor para proyección. Usa impulsos eléctricos para ionizar los gases y crear un plasma alcanzado temperaturas de hasta 15000 °C y una velocidad de partículas de proyección de 500 m/s. Estas altas temperaturas pueden provocar en el recubrimiento diferencias de cristalinidad o degradación del mismo. Esto puede modificar su reactividad, además de que las altas temperaturas pueden dañar al sustrato metálico.

La HVOF, es considerada como una proyección “fría” ya que puede llegar a alcanzar los 900°C. Las partículas no llegan a fundirse durante la proyección por lo que no se afecta su cristalinidad. Además la velocidad de proyección de las partículas es de 600 a 800 m/s, lo que permite una estancia en la flama más corta que no afecta sus propiedades.

Una alternativa a la HVOF, es el uso de la proyección térmica por flama, en el cuál se puede lograr el depósito de materiales metálicos y cerámicos sobre sustratos metálicos usando como combustible acetileno y oxígeno, la flama alcanza los 900°C fundiendo las partículas y las proyecta hacia el sustrato sin dañarlo. En este estudio se propone su uso para formar recubrimientos de HA sobre acero 316L y la aleación Ti6Al4V <sup>[10]</sup>.

Los primeros trabajos que se empezaron a realizar sobre recubrimientos con (HA) fue a partir de los años 70, en un esfuerzo por mejorar y cambiar el modo de implantación de las prótesis que se realizaban y que era a través de colocar un cemento entre las fases presentes, es decir, prótesis-hueso. Los primeros estudios de implantes recubiertos con (HA) con proyección térmica (por plasma atmosférico) se realizaron durante los años 80 por Newsley y Osborn, de Groot, Geesink y Klein, Soballe,

Geesink y Manley, CookThomas y Jarcho. El primer uso ortopédico de una prótesis recubierta se realizó en el hospital del St. Thomas de Londres en 1981. La prótesis total de cadera *Furlong* recubierta de hidroxiapatita apareció en el mercado en 1985. Geesink en 1986 implantó la prótesis *Omnifit*, y en ese mismo año el grupo de Artros comenzó el uso del sistema *Landos*. La prótesis de cadera *ABG* surgió en 1988. Desde entonces, la mayoría de los fabricantes de implantes ortopédicos han desarrollado diferentes prótesis recubiertas de HA especialmente para la cadera y rodilla.

Varios autores han estudiado los recubrimientos obtenidos mediante (APS) o proyección térmica por plasma atmosférico y se ha demostrado que la variación de los parámetros de este proceso tiene gran influencia en las características del recubrimiento. Por otro lado, se han hecho también recubrimientos con proyección térmica por alta velocidad (HVOF), las características del recubrimiento son distintas debido al tipo de proceso. Además, esta técnica aun no se utiliza industrialmente para recubrimientos biocompatibles.<sup>[2]</sup>

### ***Hipótesis***

Utilizando la técnica de proyección térmica por flama, se puede formar un recubrimiento de hidroxiapatita sobre sustratos de acero inoxidable 316L y/o la aleación Ti6Al4V capaz de ser biocompatible, con un uso potencial en ingeniería biomédica.

### ***Objetivos***

#### **Objetivo general**

Estudiar los recubrimientos hidroxiapatita sobre sustratos de acero 316L y de la aleación Ti6Al4V obtenidos por proyección térmica por flama.

#### **Objetivos Particulares**

1. Desarrollar un procedimiento para formar recubrimientos bioactivos sobre las aleaciones de acero inoxidable 316L y Ti6Al4V mediante la proyección térmica por flama.
2. Evaluar las propiedades mecánicas de los recubrimientos obtenidos mediante las pruebas de adherencia y microdureza.
3. Estudiar la bioactividad in vitro de los recubrimientos formados sobre las aleaciones mediante inmersión en un fluido fisiológico simulado.
4. Caracterizar los recubrimientos formados mediante SEM, EDX y DRX.

#### **Metas del proyecto de investigación**

1. Evaluar el proceso de proyección térmica por flama considerando las siguientes variables: tipo de sustrato, ángulo de proyección y flujo de gases.
2. Estudiar el efecto del tiempo y separación sustrato/boquilla del proceso de proyección sobre los recubrimientos.

3. Evaluar la adherencia y las características microestructurales superficiales de los recubrimientos sobre los sustratos metálicos.
4. Caracterizar fisicoquímica y microestructuralmente la capa de apatita formada sobre los sustratos.

## ***Conceptos básicos y aspectos teóricos***

### ***Biocompatibilidad***

El concepto de biocompatibilidad se ha estado manteniendo en discusión desde hace tiempo, como ejemplo está el caso de la 2a Conferencia de consenso sobre definiciones en el campo de los Biomateriales celebrada en Chester (Reino Unido) en 1991, se consensuó la definición de Biomaterial, pero sin embargo el término, biocompatibilidad quedó en esta conferencia sin definición clara y de alguna manera, desaprobado. La razón de ello es que la biocompatibilidad no es una propiedad intrínseca de un material, dado que el uso del material debe venir calibrado por la aplicación y condiciones de uso. De hecho ningún material es universalmente e inequívocamente biocompatible. Como ejemplo se tiene el polietileno de ultra alta densidad, es un material bioinerte cuando se utiliza de forma másica, esto se utiliza como por ejemplo en prótesis articulares, pero en cambio sus partículas de desgaste producen una serie de reacciones a cuerpo extraño. Por lo tanto, la biocompatibilidad se podría interpretar como la aceptabilidad biológica y es el estudio de la interacción de los biomateriales con los tejidos susceptibles de estar en contacto con ellos. Otra posible forma de interpretarla puede ser como la habilidad de un material de actuar con una respuesta adecuada al huésped. Debe ser aceptado por el organismo y no provocar que este genere sistemas de rechazo, en una aplicación específica.

Para comprobar la biocompatibilidad se hacen pruebas, además hay que considerar que estas pruebas deben de ser específicas. Dependiendo de los distintos materiales hay pruebas que se pueden considerar comunes a todas ellas, independientemente del tipo de material, como son: <sup>[13]</sup>.

#### Pruebas in vitro

- Cultivos Celulares
- Tests de Mutagénesis
- Test Carcinogénicos

#### Pruebas in vivo

- Test de Hemolisis
- Implante Tisular
- Irritación Cutánea/Mucosa
- Test de Sensibilización
- Test Inmunológico
- Histoquímica Enzimática
- Test de Irritación Ocular
- Test Pirógeno

La biocompatibilidad está interrelacionada con la participación de los procesos tradicionalmente pertenecientes a las ciencias médicas, la ciencia de superficies, la ciencia de los materiales, moleculares y la biotecnología. Cuando el material se coloca en el tejido, una carrera por la superficie se inicia de inmediato (Figura.1). Dentro de

unos pocos milisegundos después de que el implante se inserta en el cuerpo, una biocapa que consiste en agua, proteínas y otras biomoléculas de los líquidos fisiológicos, se forma en la superficie del implante. Posteriormente, las células de los tejidos circundantes migran a la zona que rodea el implante debido a la estimulación de citoquinas y factores de crecimiento en la biocapa. La interacción entre un implante y la superficie de las células es mediada a través de esta biocapa. La química y las propiedades topográficas de la superficie del implante influyen fuertemente en las propiedades de la capa y esta influencia, debe ser entendida y controlada con el fin de optimizar la biocompatibilidad. De gran importancia son las propiedades de las células, por ejemplo, su capacidad para comunicarse a través de la matriz extracelular de las moléculas señal. Durante la cicatrización del tejido numerosas moléculas bioactivas, dan la señal de control de la formación de proteínas y algunos han demostrado la capacidad de estimular la cicatrización, cerca del implante. Todos estos mecanismos contribuyen a la respuesta del tejido al implante y la influencia si el cuerpo acepta el implante o no <sup>[19]</sup>.

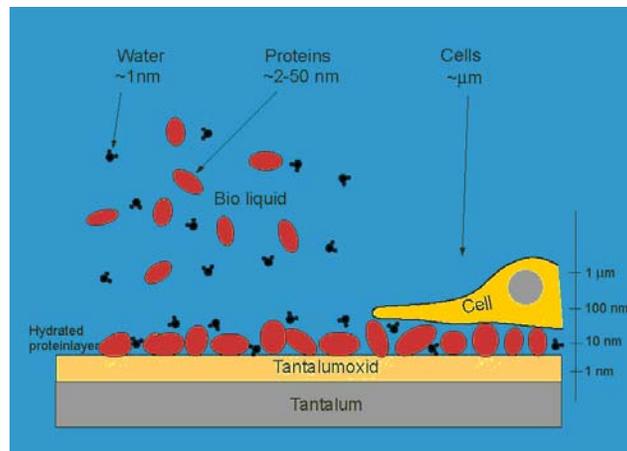


Figura 1. Carrera por la superficie <sup>[19]</sup>

### ***Materiales Biocompatibles***

Los materiales biocompatibles o biomateriales se definen como aquellos que están destinados a estar en contacto con sistemas biológicos, además de que se diseñan con el fin de evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo.

Los biomateriales también se clasifican dependiendo del grupo al cual pertenezcan esto es metálicos, cerámico, polímeros y los derivados de la unión de estos, es decir, los compuestos <sup>[1]</sup>.

### ***Titanio y sus aleaciones***

Es un elemento químico, se trata de un metal de transición de color gris plata. Comparado con el acero, material metálico con el que compete en aplicaciones técnicas, es mucho más ligero. Tiene alta resistencia a la corrosión y gran resistencia mecánica, pero es mucho más costoso que el acero, lo cual limita su uso industrial.

El Titanio es un metal que sufre una transformación alotrópica a la temperatura de 882°C, pasando de una estructura hexagonal compacta (fase  $\alpha$ ) a una estructura más abierta cúbica centrada en el cuerpo (fase  $\beta$ ), lo que permite la realización de tratamientos térmicos. Hay que destacar la facilidad que tiene el titanio para disolver por sustitución o inserción otros elementos que, dependiendo del número de electrones de enlace del elemento, tienden a estabilizar alguna de las dos fases alotrópicas. (Apéndice 2. diagrama de fases del Titanio).

Existen cuatro grados de titanio sin alea normalizados para implantes quirúrgicos, dependiendo del contenido de impurezas (oxígeno, nitrógeno, carbono, hidrógeno y hierro) que son las que controlan sus propiedades mecánicas.

La resistencia mecánica del titanio y sus aleaciones es en general inferior a las de acero inoxidable AISI 316 y de las aleaciones con base cobalto, pero en relación a su resistencia específica (resistencia/densidad), las aleaciones de titanio son superiores a las demás.

Otra ventaja del titanio en aplicaciones biomédicas, frente al acero inoxidable y aleaciones base cobalto, es que su módulo de Young es de 110 GPa frente a los 200 GPa y a los 220 GPa de las aleaciones anteriores. Siendo el módulo elástico del hueso de 20 GPa, se comprende que el titanio, es más compatible elásticamente con el tejido natural que las otras dos aleaciones.

El titanio y sus aleaciones poseen una excelente resistencia a la corrosión, ya que la rápida reacción del titanio con el oxígeno produce una fina capa superficial de óxido impermeable y por lo tanto protectora. Este comportamiento, da lugar a una resistencia tanto a la oxidación como a la corrosión superficial, es por eso que el titanio y sus aleaciones son los metales más adecuados para la fabricación de los implantes quirúrgicos <sup>[13]</sup>.

### **Ti6Al4V**

La aleación Ti6Al4V es la más utilizada en medicina de todas las aleaciones de titanio. Esto se debe al excelente balance entre sus propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión y su buen comportamiento a temperaturas elevadas, más de su capacidad para ser trabajado mecánicamente y de modificar sus propiedades mediante tratamientos térmicos.

La aleación Ti6Al4V es una aleación de tipo  $\alpha$ - $\beta$ . Este tipo de aleaciones se ha desarrollado por la mala forjabilidad de las de tipo  $\alpha$  y super  $\alpha$ , por su baja resistencia en frío y por su fragilidad si se intenta aumentar su resistencia mediante el aumento del contenido de elementos de aleación.

Si esta aleación se calienta en la región  $\alpha$ - $\beta$ , se produce una microestructura formada por granos equiaxiales de fase  $\alpha$  en una matriz de fase  $\beta$ . Al enfriar lentamente, la fase  $\beta$  transforma a  $\alpha$  con una morfología que se denomina *mill-annealed*, consistente en granos equiaxiales de fase  $\alpha$  y placas de *widmanstätten* de fase  $\alpha$  rodeadas de fase  $\beta$  no transformada.

Cuando el tratamiento térmico que se realiza sobrepasa la temperatura del  $\beta$ -transus, que para esta aleación está alrededor de los 1030°C, la estructura es totalmente  $\beta$ , produciéndose un rápido crecimiento de grano. Al enfriar lentamente, se produce la transformación adoptando la fase  $\alpha$  la morfología de placas de *widmanstätten*, rodeadas de fase  $\beta$  que no ha transformado. El tamaño de estas placas depende de la temperatura y del tiempo de mantenimiento del tratamiento térmico y, sobre todo, de la velocidad de enfriamiento. La microestructura, denominada de tipo *cesto*, es característica de un enfriamiento lento. Si el enfriamiento es rápido, se obtiene una microestructura de morfología acicular correspondiente a la martensita.

La estructura *mill-annealed* presenta un límite elástico, resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y estiramiento superior a los que presenta la estructura de tipo *cesto*, obtenida esta última por enfriamiento lento desde la región  $\beta$ . Sin embargo está bien demostrado que la tendencia a la fractura y resistencia a la fatiga son superiores, y la velocidad de propagación de grietas es inferior en la estructura *mill-annealed* en relación a la *widmanstätten*.

Se han realizado estudios de corrosión y fatiga, ya que la mayoría de los implantes están sujetos a cargas dinámicas en medios corrosivos. La corrosión hace decrecer el límite de fatiga aunque la repasivación del metal se produce con suficiente rapidez como para definirse un nuevo límite <sup>[13]</sup>.

## ***Las aleaciones de Acero***

### **Aceros inoxidables**

Los aceros inoxidables son resistentes a una gran variedad de agentes corrosivos. En este tipo de aceros, el contenido de cromo es de al menos de un 12%. Este elemento es muy reactivo, produciendo un recubrimiento de una película superficial tan adherente y autorrenovable que resiste a la corrosión aún a temperaturas elevadas.

### **Aceros inoxidables austeníticos**

Son los aceros inoxidables al cromo-níquel-manganeso que estabilizan la fase austenítica. Son esencialmente no magnéticos en la condición de recocido y no endurecen por tratamiento térmico.

El contenido total de níquel y cromo es de por lo menos 23%. Se pueden trabajar fácilmente en caliente o en frío. Estos aceros tienen la mejor resistencia a altas temperaturas y su resistencia a la corrosión es mejor que la de los aceros martensíticos y ferríticos.

Estos aceros son los más utilizados en la fabricación de implantes, sobre todo el 316 (16-18% Cr, 10-14% Ni y del 2 al 32 Mo) y el 316L, resultado de reducir el contenido en carbono del acero 316 de 0.08% al 0.03% para obtener mejor resistencia a la corrosión. Su aplicación está muy extendida en sistemas de uso temporal, tales como placas de fractura, tornillos y clavos <sup>[13]</sup>.

## *Corrosión de implantes metálicos*

La corrosión es uno de los principales procesos que causan problemas cuando los metales son utilizados como implantes en el cuerpo humano. La mayoría de los metales tienden a oxidarse para conseguir una mayor estabilidad termodinámica a una velocidad que vendrá dada por la cinética del proceso.

La corrosión metálica que se produce que se produce en condiciones fisiológicas es una corrosión de tipo electroquímico, provocando en la superficie del metal dos reacciones químicas:

- Reacción anódica u oxidación  
 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- Reacción catódica o reducción:  
 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Esta última reacción ocurre para valores de pH neutros, pudiéndose producir otras reacciones en medios más ácidos. Al producirse simultáneamente estas reacciones en la superficie del metal se crea una pila electroquímica.

La corrosión se produce en varios lugares de la superficie metálica formando picaduras. La localización de esta depende de muchos factores, como pueden ser la unión de diferentes metales que crean una celda galvánica, zonas con diferente concentración de oxígeno, o de otros iones, donde hay erosión o fricción metálica, límites de grano etc. La corrosión provoca además de la pérdida de propiedades del metal, la liberación de iones metálicos en el fluido fisiológico generando problemas de toxicidad.

El flujo de electrones entre ánodo y cátodo ocurre por el diferente potencial entre los lugares anódicos y catódicos. Los potenciales pueden alterarse en función del estado termomecánico (trabajo en frío, recocido, etc.), por la concentración de impurezas presentes, entre otras posibles causas.

Una relación muy estudiada en corrosión es la que se establece entre el potencial contra pH, obteniéndose los diagramas de Pourbaix. Estos se utilizan para poder conocer en que condiciones el metal es inmune a la corrosión, donde esta va a ser alta y donde se va a producir pasivado, que protegerá al resto del material metálico del ataque químico.

Los tipos de corrosión más habituales en los implantes metálicos son los denominadas corrosión bajo tensión y corrosión fatiga, que se producen cuando el material en ambiente corrosivo está sometido a tensión mecánica externas de tipo estático o cíclico. La tensión mecánica provoca la aparición de zonas anódicas en los lugares donde haya una mayor intensidad de tensión, respecto a las zonas no tensionadas, que se comportaran como zonas catódicas. Algunos estudios muestran que la aleación Ti6Al4V tiene una mayor vida de corrosión-fatiga que los aceros inoxidables.

Otro tipo de corrosión de importancia en los metales implantados es la producida por el desgaste. Cuando los materiales tienen rozamiento, se produce además de la creación de zonas anódicas y catódicas, la destrucción de las capas de óxido por el efecto de la fricción, generándose otras nuevas capas, pero los residuos van a parar a los tejidos vivos. Por lo tanto, interesa en los materiales implantables una buena resistencia al desgaste. Las aleaciones de titanio no tienen una buena resistencia al desgaste y por lo tanto se endurecen superficialmente, mediante procesos de anodización, tratamientos térmicos o la implantación iónica, para hacerlas más resistentes a este tipo de corrosión [13].

### ***Hidroxiapatita (HA)***

La hidroxiapatita sintética (HA) es un fosfato de calcio con una composición química muy similar a la del hueso humano, la cual la hace biocompatible con los tejidos vivos. La hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_x(\text{HPO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$  (Figura.2), es un fosfato de calcio que se puede obtener de forma sintética, presenta características de biocompatibilidad, no toxicidad, estabilidad química, osteoconducción y bioactividad. La HA se puede usar como reemplazo de partes pequeñas de hueso, relleno de cavidades en odontología, recubrimientos en la superficie de los metales para implantes, refuerzo de materiales compuestos etc. Para una aplicación determinada se necesitan ciertas características de la hidroxiapatita, como pueden ser su capacidad de reabsorción o bioactividad.

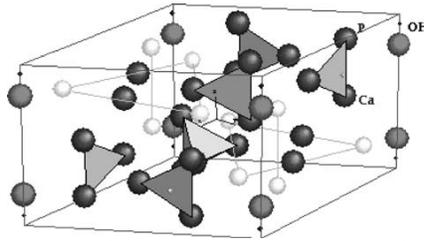


Figura 2. Estructura de una HA  $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_x(\text{HPO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$  [14].

Este fosfato de calcio cristaliza en el sistema hexagonal con parámetros de red  $a = b = 9.432 \text{ \AA}$  y  $c = 6.88 \text{ \AA}$ . El carácter iónico de la HA la hace una cerámica dura, refractaria, con puntos de fusión mayores a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Además, le proporciona la propiedad de insolubilidad, su densidad calculada es de  $3219 \text{ [g/cm}^3\text{]}$  y sus propiedades mecánicas varían de acuerdo al proceso de manufactura, la HA policristalina tiene un módulo elástico alto de 40 a 117 GPa.

Cuando se obtiene la hidroxiapatita se deben de controlar algunos parámetros como son el pH, la temperatura de reacción, el tiempo de reacción, la atmósfera de tratamiento entre otros, esto es para impedir la aparición de otras fases. Una HA apropiada para cualquier aplicación específica debe controlar su composición, las impurezas, morfología, cristalinidad, tamaño del cristal y de las partículas. Las variaciones pequeñas en las anteriores características ocasionan diferentes comportamientos del material implantado, tanto en su bioactividad y rango de disolución como en su reabsorción.

Una aplicación importante de la hidroxiapatita está en el recubrimiento de superficies metálicas para la fijación de prótesis ortopédicas. La técnica más ampliamente utilizada consiste en la proyección por plasma del polvo de hidroxiapatita.

Como se mencionó anteriormente los parámetros son importantes, por ejemplo, para que el hueso crezca de la forma más apropiada a través de los poros estos deben de tener un diámetro superior a los 100  $\mu\text{m}$ , para mantener una buena vascularización y la viabilidad a largo plazo <sup>[14]</sup>.

### ***Caracterización de la bioactividad***

Si cuando a un material se le deja inmerso en un fluido fisiológico y éste forma una capa de apatita similar a la ósea, indica que es bioactivo <sup>[2]</sup>. Estos depósitos de apatita están en función del tiempo de permanencia en el fluido fisiológico natural o sintético y de la bioactividad del recubrimiento. Para determinar cualitativamente estos depósitos en la superficie de las probetas se realiza un microanálisis por las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectrometría por Dispersión de Energía (EDS). La presencia de Ca y P indica que los depósitos pueden ser fosfatos de calcio. En base a su relación (Ca/P) se puede determinar si es HA (Ca/P = 1.67) ó si la apatita formada es similar a la ósea ( $1.2 \leq \text{Ca/P} \leq 1.5$ ). Adicionalmente, es necesario realizar análisis de difracción de rayos X (DRX) para determinar si el compuesto formado corresponde a apatita.

De acuerdo a la literatura <sup>(34, 39)</sup>, el método de caracterización consiste en sumergir muestras en un fluido fisiológico simulado (FFS), cuya concentración es similar a la del plasma sanguíneo humano, por diversos periodos de tiempo a una temperatura constante entre los 36.5 y 37° C y a un pH cercano al fisiológico (7.4). Una vez cumplido el tiempo de permanencia en la solución, las muestras se lavan con agua destilada, se secan a temperatura ambiente y se almacenan en un desecador hasta que son caracterizadas. En la Tabla 1 se observa la composición iónica inorgánica de la solución generalmente utilizada (FFS K-9) y la del plasma sanguíneo humano.

Tabla 1. Composición química (mM/l) de los iones que componen la solución FFS y el plasma sanguíneo (34, 68).

Fluido	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	HCO <sup>-3</sup>	Cl <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
Plasma sanguíneo	142.0	5.0	2.5	1.5	27.0	103.0	1.0	0.5
FFS	142.0	5.0	2.5	1.5	4.2	148	1.0	0.5

### ***Proyección térmica***

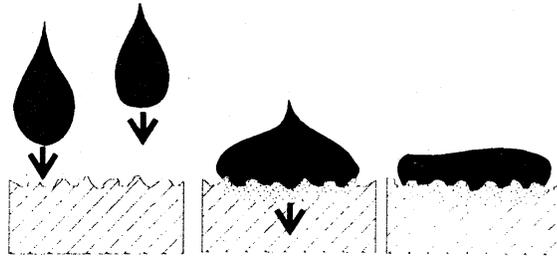


Figura 3. Formación de la capa

El proceso de proyección térmica se puede definir como "la aportación de materiales proyectados en forma de partículas fundidas finamente divididas, sobre un sustrato debidamente preparado".

El material a proyectar (en forma de polvo o alambre), es fundido mediante una energía obtenida a partir de la combustión de gases, de un arco voltaico o de una recombinación de gases plasmógenos, según el procedimiento empleado. El material fundido es proyectado seguidamente sobre la pieza a recubrir en estado plástico con una alta energía cinética y térmica, que ceden a la misma, provocando la unión con una fuerza que va a depender del procedimiento empleado, de los parámetros utilizados, del material de aportación, del material del sustrato así como de la preparación del mismo y de su temperatura antes, durante y después de la proyección. Los valores obtenidos para esta fuerza de anclaje pueden llegar a superar los 80 MPa.

Tendrán también importancia en la calidad de un recubrimiento las reacciones químicas entre partículas, el tamaño de las mismas, (lo que va a influir en la transferencia de calor al sustrato), así como la forma de la pieza, la velocidad relativa de la pistola con relación a la pieza, el ángulo de incidencia de las partículas sobre la pieza, la distancia de proyección, etc <sup>[15]</sup>.

### ***Concepto de recubrimiento***

Un recubrimiento puede ser definido como "una región superficial de un material con propiedades diferentes de las del material base". Los objetivos que se pretenden obtener con el empleo de los recubrimientos son básicamente reemplazar, modificar y/o lubricar superficies.

Las tres principales áreas en las que los recubrimientos han experimentado grandes avances son: el desgaste, la disminución de la fricción y las barreras térmicas.

El uso del recubrimiento permite que el material base sea optimizado para objetivos tales como resistencia mecánica, ligereza, etc., mientras que la superficie es optimizada para la resistencia al desgaste, a la fricción, o como aislamiento térmico o eléctrico entre otras aplicaciones. <sup>[6]</sup>

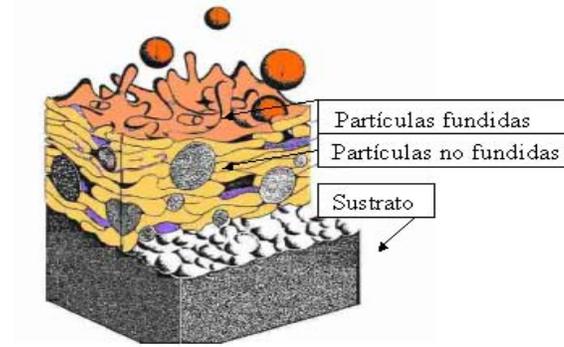


Figura 4. Esquema de un recubrimiento <sup>[17]</sup>

### ***Tipos de proyección térmica***

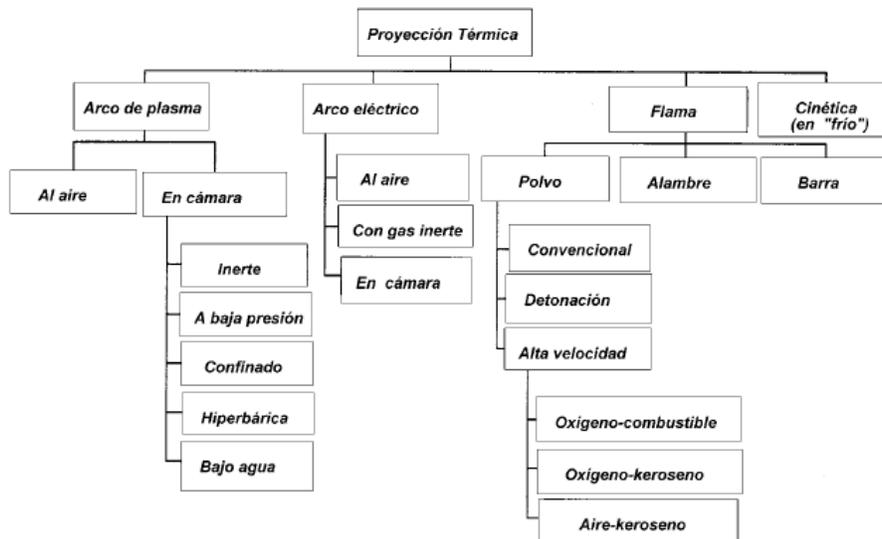
Los tipos de proyección térmica pueden ser divididos en dos tipos: Procesos de combustión y Procesos Eléctricos. Los cuales a su vez tienen subdivisiones.

#### Procesos por combustión

- Rociado por Flama
- Rociado por HVOF
- Rociado por Detonación

#### Procesos Eléctricos

- Proyección por arco eléctrico
- Proyección por plasma



Cuadro 1. Tipos de proyección térmica <sup>[18]</sup>

Todas estas técnicas de rociado térmico dependen principalmente de la combustión de los gases o plasma, de la fuente de energía térmica y de la energía

cinética de las partículas, así como del impulso de las partículas hacia la pieza o sustrato. A su vez las propiedades de los recubrimientos son importantes en la selección de la técnica de rociado térmico a aplicar. Es importante aclarar que estos distintos procesos de proyección van acompañados de grandes variaciones en los parámetros de proyección y que pueden traer tanto ventajas como desventajas para el objetivo que se quiera cumplir.

Entre los parámetros de proyección que más varían de acuerdo al tipo de proyección son la velocidad de deposición y la energía térmica adquirida. Estas tienen gran influencia en las propiedades del material proyectado ya que podrán hacer variar al recubrimiento en morfología, adherencia, porosidad e incluso en la cantidad de algunos óxidos debida a las reacciones resultantes entre el material y el medio en el cual se encuentran, siendo estas depositadas como inclusiones <sup>[18]</sup>.

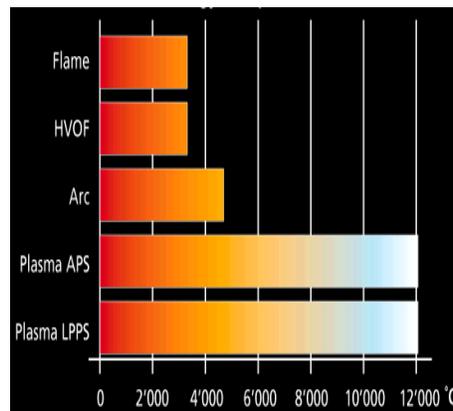


Figura 5. Comparación de los procesos de proyección térmica con respecto a la energía interna (Temperatura). <sup>[18]</sup>

### *Proyección Térmica por flama*

La Proyección térmica por flama convencional fue el primer proceso de proyección térmica desarrollado (aprox. En 1910) y es aún de uso común. Las antorchas modernas han cambiado poco apartir de los años 50's. Los procesos por flama emplean la energía térmica de los gases para generar calor. Las antorchas de oxiacetileno son las más comunes, usando oxiacetileno con oxígeno para generar altas temperaturas de combustión. En la siguiente figura se muestra la instalación del proceso mencionado.

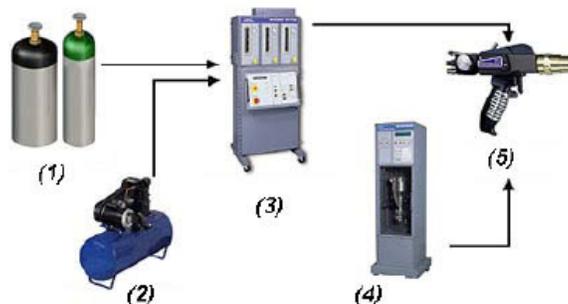


Figura 6. Equipo de proyección Térmica <sup>[18]</sup>

- 1.- Combustible y oxígeno
- 2.- Aire comprimido
- 3.- Controles de flujo de gases
- 4.- Control de alimentación del material a proyectar
- 5.- Pistola

En las pistolas convencionales, un chorro de combustible y oxígeno hace combustión exteriormente al extremo frontal de la boquilla de la pistola. Las pistolas consisten en un arreglo de secciones de distribución de gases a través de la boquilla y orificios de mezclado de gases al final de dicha boquilla. En algunos diseños un flujo de aire restringe a la flama. Dicho flujo parte de un arreglo concéntrico de agujeros en la punta de la boquilla de la pistola. La restricción de la flama afecta a los gases en plena expansión, generando de esta forma una zona de combustión con temperaturas muy elevadas. Las boquillas también le dan forma al patron de la flama. En los procesos que se alimentan por alambre o barra se emplea un anillo coaxial a la barra por el cual fluye un chorro de aire, el cual atomiza posteriormente a las partículas fundidas del material de alimentación en la punta de la barra o del alambre. Dicho alambre o barra es alimentada mecánicamente al sistema.

En los procesos por flama, la relación combustible-oxígeno y la tasa de flujo total de gas se ajustan para producir las condiciones térmicas de salida deseadas. Las velocidades de chorro de los gases se encuentran generalmente por debajo de los 100 m/s, generando velocidades de partícula antes del impacto por arriba de los 80 m/s. La temperatura del chorro en flama abierta se encuentra generalmente por arriba de los 2600 °C y se controla por la temperatura de combustión de la mezcla combustible-oxígeno (relación de combustión). Al ajustar la relación de combustión en las proximidades de la mezcla estequiométrica (es decir, en la zona de mezcla rica o en la zona de mezcla pobre) la flama puede enfriarse. Este hecho se debe a que dicho ajuste hace a la flama oxidante o reductora, de acuerdo al material a proyectar y/o a la aplicación. Las flamas que se emplean son generalmente reductoras (mezcla rica en combustible) para la mayoría de los metales, con el fin de minimizar los óxidos. Generalmente la mayoría de las pistolas se diseñan para tomar el oxígeno faltante a partir de los chorros del aire. La proyección térmica por flama es capaz de depositar una extensa gama de materiales, desde polímeros hasta cerámicos y materiales refractarios.

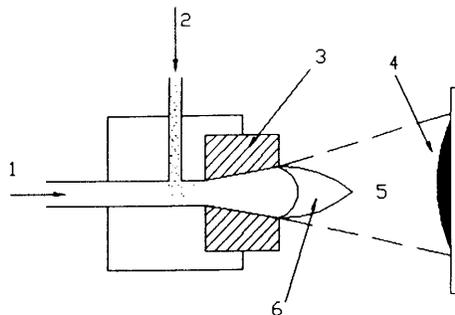


Figura 7. Esquema de rociado térmico por flama (FS). 1, Flujo de los gases (combustible y oxígeno); 2, inyección de polvos; 3, protección del soplete; 4, recubrimiento; 5, corriente de partículas; 6 combustión de la flama. <sup>[16]</sup>

## ***Procesos de preparación***

Para que la técnica de proyección térmica tenga las mejores propiedades las cuales se desean obtener o que el recubrimiento sea de mejor calidad es necesario tener buenos procesos de preparación tanto del material a proyectar como del sustrato de proyección, ya que la forma en como se preparen estos dará o no mejores propiedades al sustrato, por ejemplo, en el caso del sustrato es necesario prepararlo para que no tenga una capa de grasa o sustancias como podrían ser polvo que podría ocasionar que el material proyectado no se adhiera a éste, por consiguiente se debe hacer una buena preparación del sustrato y del material a proyectar <sup>[16]</sup>.

## ***Preparación de polvos de proyección***

Los métodos de fabricación de polvos dependen principalmente del tipo de material que se va a utilizar, como se describe a continuación:

Los metales y las aleaciones, usualmente se preparan mediante los métodos de atomización y en otras ocasiones por sinterizado.

**Atomización:** El enfriamiento por atomización se hace mediante aire introducido a una temperatura suficientemente baja. La alimentación fundida puede ser atomizada o pulverizada mediante un atomizador rotatorio equipado con una rueda de diseño especial. Otra opción consiste en atomizar el fundido mediante boquillas de presión o boquillas de 2 fluidos. El enfriamiento por atomización es utilizado en las industrias química, de alimentos y farmacéutica. Es un método conveniente de transformar coladas fundidas en partículas de libre flujo de tamaño controlado de partícula.

Los óxidos y los cerámicos son manufacturados por fusión o sinterizado, seguido por presión, pero también por métodos de calcinación.

Probablemente el método de fabricación de polvos más versátil es el rociado en seco que contiene pequeñas partículas de cierto material, que se mantienen unidas en un aglomerado esférico con unión. Los polvos preparados de esta forma pueden mejorar su densificación, mediante el sinterizado. Algunas veces, para modificar la composición del polvo, las partículas preparadas en alguno de los métodos anteriormente mencionados son mezcladas <sup>[16]</sup>.

## ***Superficies***

Las superficies sometidas al recubrimiento mediante el rociado térmico, deben ser preparadas adecuadamente. Estos son algunos de los métodos de preparación más comunes.

- Formado de la pieza (si es necesario), para ser posteriormente cubierta, y luego rectificada hasta obtener la medida deseada.
- Mascarilla, previa a la preparación de superficies rugosas, para proteger aquellas partes que no se les requiera dar rugosidad.

- Rugosidad, preparación de superficies que serán recubiertas.
- Mascarilla, previa al rociado térmico, para proteger aquellas partes que no se deseen recubrir.
- Desengrasado (usando solventes orgánicos comunes, acetona, o algunas veces, vapor como desengrasante -especialmente para piezas grandes).

Las técnicas de preparación de superficie más comunes incluyen lo siguiente:

La macro-rugosidad, que consiste de cortar hilos en V o cortar ranuras en espiral. Esta técnica podría ser aplicada si el granallado no es recomendable, para obtener una buena adherencia del recubrimiento en superficies grandes. En este caso la macro-rugosidad es seguida de continuo granallado de acabado áspero.

Preparación de superficie rugosa por agentes químicos, que no es muy frecuente en laboratorios externos debido a la incompatibilidad de fabricación en otros talleres, usa rociadores para recubrir las piezas. Laszlo (1961) ha recomendado un agente compuesto de una parte por volumen del 20% de ácido sulfúrico y tres partes por volumen del 10% de ácido nítrico, para cada superficie de cobre a preparar antes del rociado. Los tiempos de preparación de la superficie rugosa por acción química son de 10 horas.

Los aceros inoxidables pueden prepararse usando un agente de dos partes por volumen de ácido nítrico al 40% y tres partes por volumen de ácido clorhídrico al 20%. El tiempo del proceso debe ser de 10min.

El Granallado, es la técnica más común para preparar una superficie rugosa que consiste en: Proyectar un abrasivo para dar limpieza y rugosidad a la superficie antes del recubrimiento por medio de la técnica de rociado térmico ( Figura 7).

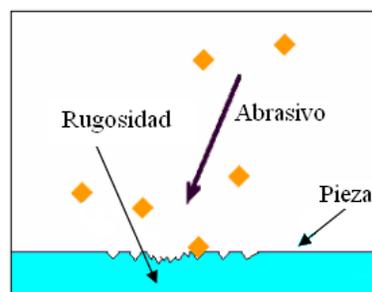


Figura 7. Proyección de un abrasivo hacia la pieza de trabajo <sup>[16]</sup>

Los tipos de abrasivos más usados son:

- granalla de acero o hierro fundido,
- esferas metálicas,
- arenas cerámicas como sílice, alumina o carburo de silicio.



Figura 8. Óxido de aluminio<sup>[16]</sup>

El tamaño del abrasivo depende del espesor de la pieza a granallar, como también del tipo de rugosidad para el área a granallar. Cabe mencionar, que la arena sílica fina generalmente se usa para acabados finos y la alúmina para acabado burdo.

Otro punto importante es la reducción del tamaño de abrasivo debido al proceso de granallado. El abrasivo debe ser cambiado con frecuencia dependiendo de la presión, fuerza de impacto y de la dureza de las piezas a granallar.

La preparación de las piezas rugosas debe hacerse con mucho cuidado. El granallado de acabado áspero puede crear esfuerzos en la superficie, en consecuencia la pieza sufre deformación después del tratamiento; debido a lo anterior se recomienda en muchas ocasiones el uso de abrasivo fino y baja presión<sup>[16]</sup>.

## Desarrollo experimental

### Descripción general

En la Figura 9 se presenta de manera general el procedimiento experimental llevado a cabo en este proyecto de investigación. La Figura 9 presenta el diagrama de flujo de las operaciones realizadas para la caracterización de los materiales metálicos utilizados y para la preparación de las muestras. El procedimiento de preparación superficial de las probetas se realizó de acuerdo a las normas ASTM- F86. La Figura 10 muestra las dimensiones finales de las probetas metálicas, así como las dimensiones del área designada para la proyección térmica.

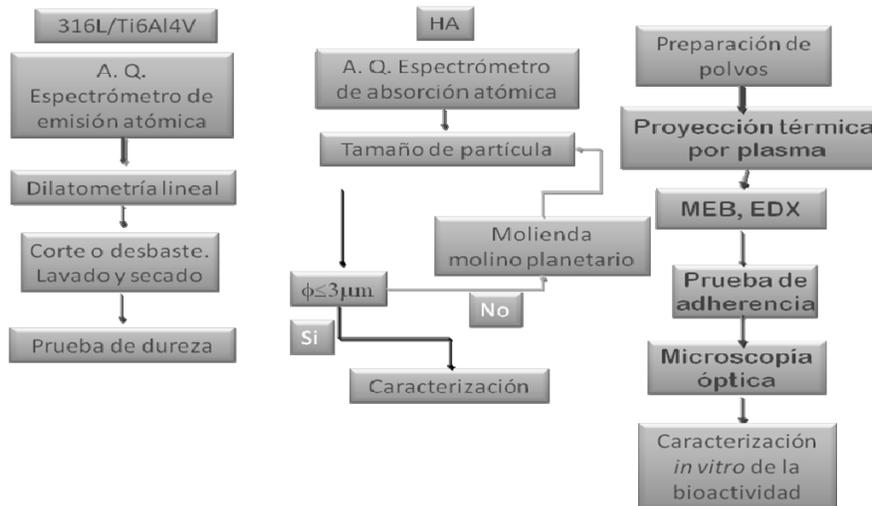


Figura 9. Diagrama del desarrollo experimental de este estudio.

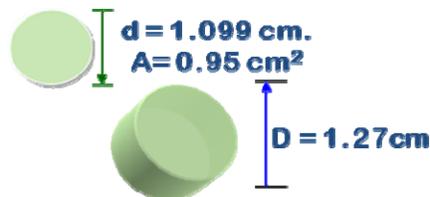


Figura 10. Dimensiones de las probetas de acero 316L y Ti6Al4V para las pruebas de adherencia y bioactivación del recubrimiento.

Para la proyección térmica, las probetas cilíndricas fueron montadas en una tablilla redonda de barro blanco, quedando expuesta la superficie a ser recubierta, como se muestra en la Figura 11, la Figura 11a) muestra la probeta con un pulido de 2.  $\mu\text{m}$ . La Figura 11b) muestra el acabado a 0.4 $\mu\text{m}$ . La Figura 11c), muestra su disposición para ser proyectada térmicamente.



11. Las imágenes a) y b) muestran las probetas metálicas con acabados de  $2.3\mu\text{m}$  (a) y  $0.4\mu\text{m}$  (b). La imagen c) muestra la disposición de la probeta para ser proyectada térmicamente.

Para medir el tamaño de la huella de proyección térmica se utilizaron láminas rectangulares de acero inoxidable 316L de 2.3 por 8 cm.

Una vez que se obtuvieron las probetas con un pulido mecánico, se determinó el efecto de la calidad de la superficie de las probetas de acero 316L, y el efecto de la separación de la boquilla sobre la cantidad de masa del recubrimiento.

Para determinar patrones de comparación y muestras de control, se elaboró una pastilla a presión de HA sintética y se dejó inmersa en FFS por 21 días a  $37.5^{\circ}\text{C}$  y con un pH inicial de 7.4, una vez cumplido este plazo se sacó la pastilla y se lavó con agua desionizada, se secó a  $100^{\circ}\text{C}$  por una hora en un horno y posteriormente se caracterizó por MEB e IR-TF.

### *Equipo y materiales*

Los materiales y reactivos utilizados para este proyecto de investigación se describen en la Tabla 2.

Proceso	Materiales	Observaciones	Procedencia
Proyección	Hidroxiapatita	Natural y sintética grado reactivo	La natural fue donada por la Dra. Ma. Cristina Piña. La sintética es de la marca Sigma-Aldrich.
	Acero inoxidable 316L	Placa de 1/4 y barra redonda de 1 pulgada.	Aceros Fortuna
	Ti6Al4V	Barra redonda de 1 pulgada	Aceros Fortuna
	Agua desionizada	Grado reactivo	Analítica
Prueba de adherencia	Resina epóxica	Especial para pegar cerámico/metal	Araldite de CEYS España
Prueba de bioactivación	NaCl	Grado reactivo	Aldrich
	NaHCO <sub>3</sub>	Grado reactivo	Aldrich
	KCl	Grado reactivo	Aldrich
	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Grado reactivo	Aldrich
	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Grado reactivo	Aldrich
	HCl	Grado reactivo	Aldrich
	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Grado reactivo	Aldrich
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Grado reactivo	Aldrich
	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub>	Grado reactivo	Aldrich

Tabla 3. Equipos utilizados y las condiciones experimentales en este proyecto de investigación.

Equipo	Condiciones de uso o material usado.	Función.
Microscopio óptico Nikon Eclipse L150	Se maneja a 5x,10x,50x y en ocasiones con luz polarizada	Análisis cualitativo de la cristalinidad desde la perspectiva optica y estudio de la morfología
Difractómetro de rayos X Philips, X pert-P3040.	40 kV y 40 mA, con radiación monocromatizada $\text{CuK}\alpha$ ( $\lambda=1.542 \text{ \AA}$ ). Barrido de 0.02 ( $2 \theta/s$ )	Análisis cualitativo.
Espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier. FTIR, Nicolet, modelo Avatar 320.	Con banco de reflectancia, análisis a temperatura ambiente, resolución 16.0, 168 barridos, ganancia de 8.0, velocidad de espejo de 1.5825, apertura 15.0, espectros SPN analizados en el intervalo 400 a 4000.	Identificación de grupos funcionales del recubrimiento de apatita.
Espectroscopia por dispersión de energía, (EDS).	30 mV, magnificación de acuerdo a análisis de zona.	Determinación de la relación Ca/P y semicuantificación del contenido de elementos metálicos en el recubrimiento.
Espectrómetro de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente, Spectroflame FMO-02M	Fluidos fisiológicos simulados remanentes.	Análisis químicos.
Espectrómetro de emisión atómica por chispa.	Superficies pulidas.	Análisis químicos de los sustratos metálicos.
Vibrador ultrasónico, Fisher scientific 550.	Potencia de 90 W, por 45 min a temperatura ambiente.	Lavado de las probetas.
Molino planetario.	Morteros de ágata, molienda con cambio de giro, y desaglomerado cada hora. Sin agregado de sustancias antiaglomerantes.	Pulverización de los polvos.
Hornos de alta temperatura.	Ensayos sin control de atmósfera.	Secado y tratamiento térmico de el acero 316L.
Incubador Fisher Scientific.	Temperatura de 37 °C.	Caracterización de la bioactividad.
Máquina de ensayos universales, Instron mod. 4206.	Ensayo de tensión de muestras pegadas con resina epóxica, velocidad de cabezal 0.5 mm/min.	Prueba de adherencia.
Microscopio electrónico de barrido, Jeol, Jem-2000-fx1.	De 20 a 40 kV, trabajo a alto vacío.	Morfología y tamaño de partículas, morfología del recubrimiento bioactivo, morfología de la capa de apatita formada, análisis EDS, mapeo elemental y barrido en línea.

Equipo de proyección térmica por flama

- Tanques de oxígeno y acetileno
- Pistola de proyección
- Fluxómetro

- Banco para montar las probetas



Figura 12. Equipo de proyección térmica.

### *Variables del proceso de proyección térmica*

Valores de los parámetros

Los valores de los parámetros del proceso fueron las siguientes:

Presiones en los tanques	Oxígeno 2 [bar], acetileno 0.65[bar]
Flujo de gases	Oxígeno 15 [lts/min] y acetileno 10 [lts/min]
Flama	Reductora color azul sin proyección de partículas
Distancia de proyección	22 [cm]
Ángulo de proyección	90° perpendicular al sustrato
Tiempos de proyección	5, 10, 30, 45, 60 segundos
Número de apertura de la boquilla	22
Tipo de boquilla	F
Vibración	Con y sin vibración inducida manualmente
Cerámico	Hidroxiapatita natural (HAN) o sintética (HAs)
Sustrato metálico	Acero 316L y Ti6Al4V
Rugosidades	En acero de 2.1 y 0.4[ $\mu\text{m}$ ], en Ti6Al4V de 2.3[ $\mu\text{m}$ ]
Presiones del fluxómetro	Oxígeno 15psi, acetileno 15psi

### ***Variables consideradas en este proceso***

Las variables consideradas para el proceso de proyección térmica se enlistan a continuación:

Parámetros constantes: tipo de cerámico, tamaño promedio de partícula y la separación sustrato/boquilla, tiempo de proyección.

Variables independientes: temperatura y flujo de gases, vibración y sin vibración.

Variables dependientes: espesor y área recubierta.

### ***Variables del proceso de caracterización de la bioactividad***

Las variables consideradas para el proceso de caracterización de la bioactividad se enlistan a continuación:

Parámetro constante: temperatura (37.5°C).

Variables independientes: tiempo de inmersión, pH del FFS.

Variable dependiente: morfología del recubrimiento.

### ***Etapas de experimentación***

Tal como se mencionó anteriormente, el proceso experimental fue llevado a cabo en diferentes etapas que a continuación se enumeran:

- 1.- Preparación y caracterización de materiales.
- 2.- Pruebas preliminares para la determinación de los parámetros de operación.
- 3.- Proceso de proyección térmica por flama.
- 4.- Caracterización del recubrimiento.
- 5.- Medición de la adherencia y microdureza del recubrimiento al sustrato metálico.
- 6.- Caracterización de la bioactividad.

### ***Preparación y caracterización de los materiales***

En las siguientes secciones se describen los procesos de preparación y caracterización de los materiales cerámicos y las probetas metálicas.

#### ***HA natural***

La Ha natural, fue molida en un molino planetario para obtener un tamaño de partícula menor a 3  $\mu\text{m}$ . por 6 horas usando morteros y bolas de ágata con una relación en peso de 4/1 (ágata/cerámico). Finalmente fueron colocados en un desecador en espera de su uso.

### ***Probetas metálicas***

Antes de realizar la preparación superficial, las aleaciones metálicas fueron analizadas por espectrometría de chispa, para determinar cómo afectaba la calidad de la superficie del acero sobre la cantidad de cerámico depositado.

Se hicieron pruebas comparativas entre acabados por pulido mecánico con dos diferentes rugosidades las cuales fueron obtenidas mediante una abrasión mecánica. Se prepararon probetas de acero inoxidable 316L mediante corte, y acabado con lijas de carburo de silicio 800, para  $3.3\mu\text{m}$  y pulido a espejo con alúmina para un acabado de  $0.4\mu\text{m}$  de rugosidad. A la aleación Ti6Al4V se le dejó el acabado obtenido con el corte por un disco de diamante. Una vez obtenidas las probetas se les lavó en agua caliente con jabón y posteriormente con acetona en el baño de ultrasonido durante un minuto. Se secaron por una hora a  $110^{\circ}\text{C}$  en una mufla. Finalmente, las probetas fueron almacenadas en un desecador en espera de ser utilizadas para la proyección térmica.

### ***Efecto de la temperatura en la microestructura del acero 316L***

Se caracterizó mediante metalografía y prueba de dureza el efecto de la temperatura sobre el acero 316L. Adicionalmente, se estudió el efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la resistencia a la corrosión del acero 316L en base a lo especificado en la norma ASTM B-262-82 que corresponde a pruebas de corrosión de materiales metálicos con aplicaciones ortopédicas. Así, las probetas tratadas térmicamente fueron sumergidas por una hora en una solución ácida con 5ml de HCl, 15 ml de  $\text{HNO}_3$  y 100 ml de agua desionizada. Se utilizó como control una muestra sin tratamiento térmico sumergida en la solución ácida bajo las mismas condiciones. La caracterización de la superficie metálica consistió en análisis por microscopía óptica y el conteo del área corroída se realizó por medio de un analizador de imágenes y el software ImagenPro.

### ***Pruebas preliminares para la determinación de los parámetros de operación***

Se estuvo trabajando con el equipo de proyección y en el proceso se fueron variando los parámetros de operación del equipo, tales como, el tipo de boquilla, apertura de la boquilla la distancia de proyección, el flujo de los gases, tipo de polvo (HAN o HAs) y precalentamiento de los polvos fueron observados y se establecieron aquellos que dieron mejores resultados sobre la proyección del polvo sobre el sustrato.

### ***Caracterización del recubrimiento***

El recubrimiento que se obtuvo se caracterizó con microscopía óptica y MEB para estudiar principalmente la morfología de las partículas proyectadas y se hizo también un análisis por DRX para observar si el polvo proyectado (HA) no se había transformado

entro tipo de sustancia como orto fosfatos, conociendo la relación de Ca/P y también para conocer las fases presentes en este caso amorfa o cristalina y los compuestos presentes.

### ***Procedimiento para la prueba de adherencia de los recubrimientos***

Las probetas recubiertas de Ha sobre el acero 316L y Ti6Al4V fueron sometidas a la prueba de adherencia de acuerdo a la norma ASTM F-1501 y F-1044, usando el adhesivo polimérico Araldit para superficies metal/cerámica. Esto con el fin de unir la probeta cubierta al dispositivo de sujeción de los cabezales inferior y superior de la máquina de tensión. El espesor de la capa del adhesivo no fue mayor a 0.25 mm y la velocidad de avance del cabezal fue programada a 0.5 mm/min.

El cálculo del esfuerzo de adherencia resultó de dividir el esfuerzo máximo de carga entre el área de la interfase recubrimiento/sustrato perpendicular a la carga <sup>(10)</sup>. La fractura fue caracterizada por MEB.

### ***Estudio de bioactividad de las probetas metálicas recubiertas por proyección térmica***

Después de analizar que los recubrimientos obtenidos no tuvieran grietas superficiales y que fueran homogéneas las muestras metálicas recubiertas fueron sumergidas en un fluido fisiológico simulado (FFS).

El FFS fue preparado en base al procedimiento descrito por Kokubo usando los reactivos químicos indicados en la Tabla 2.

En un recipiente de vidrio de 2 litros se colocaron 1.4 litros de agua desionizada a 37 °C con agitación magnética y se fueron agregando en el orden indicado los siguientes compuestos: NaCl (15.995g), NaHCO<sub>3</sub> (0.70g), KCl (0.448g), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (0.456g), MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.610g), 1N-HCl (70 cc), CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.736g), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (142g), (CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> (12.114g); se adicionó tris-hidroximetil-aminometano (de 9 a 10 g diluidos en agua desionizada) hasta que se ajustó el pH de la solución a 7.4. Posteriormente, se transfirió la solución a un refrigerador. Después de 5 horas se adicionó agua desionizada hasta ajustar a un volumen total de 2 litros, se revisó que el pH permaneciera en 7.4 y se guardó en un refrigerador entre 5 y 10 °C.

Las muestras seleccionadas para la caracterización de la bioactividad fueron lavadas con agua desionizada y colocadas individualmente en un frasco al que luego se le agregaron 250 ml de FFS a 37.5 °C y un pH de 4.7. Posteriormente, los frascos conteniendo las muestras se introdujeron en el interior de un incubador donde se mantuvieron por 21 días a una temperatura constante de 37.5 °C. El pH de las soluciones fue monitoreado cada tercer día a partir de la fecha de su inmersión.

### ***Caracterización de la superficie de las muestras después de la inmersión en FFS***

Para analizar la superficie de las muestras después de la inmersión en FFS se utilizaron las técnicas de DRX, MEB y EDX. Mediante la técnica de difracción de rayos X se identificó el compuesto formado durante la inmersión. La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis microestructural de muestras sólidas, debido principalmente a su elevada resolución y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional. Mediante MEB se observó la morfología de los recubrimientos. La técnica de EDS se utilizó para realizar análisis elementales puntuales, de microárea de los recubrimientos por proyección térmica y de la capa bioactiva formada.

## Resultados y discusión de los resultados

### Caracterización de los materiales de proyección térmica

La caracterización de los materiales que se emplearon en la proyección térmica fue necesaria para observar las propiedades del recubrimiento en base a los parámetros que se obtuvieron de la caracterización.

#### Sustrato

La caracterización de los sustratos para la proyección térmica tales como composición química de los metales, efecto de la temperatura sobre el acero, espectro IR-TF de la HAS se muestran a continuación. Posteriormente se muestran y discuten los resultados de la proyección térmica por flama.

La composición química del acero 316L es aceptable de acuerdo a la norma ASTM F-138 como se muestra en la Tabla 4. La composición química de la aleación Ti6Al4V es satisfactoria de acuerdo a la norma ASTM F-136, se exhibe en la Tabla 5.

Tabla 4. Composición química % en peso, del acero AISI 316L, norma ASTM F-138.

C	S	Mn	Si	P	Cr	Mo	Ni
0.03	0.010 máx.	2.0	0.75 máx.	0.025 máx.	17-19	2-3	13-15.5
0.03	0.010	1.44	0.372	0.011	17.02	1.95	13.76

Tabla 5. Composición química % en peso de la aleación Ti6Al4V, norma ASTM F-136.

Ti	Al	V
Balance	5.5-6.5	3.5-4.5
89.38	6.37	4.25

La dureza inicial del acero 316L con que se cuenta es de 135 HB, la norma ASTM 55-82 recomienda una dureza máxima de 150 mientras que para aplicación de prótesis recomienda una dureza máxima de 250.

En la Figura 13, se muestra que, a medida que aumenta la temperatura de tratamiento, la dureza disminuye, esto se debe a que en este tipo de acero austenítico el tamaño de grano aumenta al incrementar las temperaturas de tratamiento térmico, pero no hay transformaciones de fase.

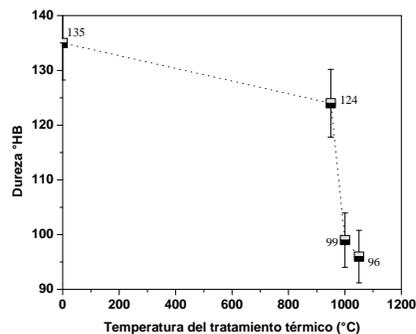


Figura 13. Prueba de dureza Brinell vs. Temperatura del tratamiento térmico para el acero 316L.

La rugosidad promedio del acabado final de las probetas metálicas fue de 2.10 y  $0.4\mu\text{m}$  en el acero 316L y de  $2.3\mu\text{m}$  en el Ti6Al4V. En la Figura 15 se muestra las curvas obtenidas por el rugosímetro.



Figura 14. Rugosímetro

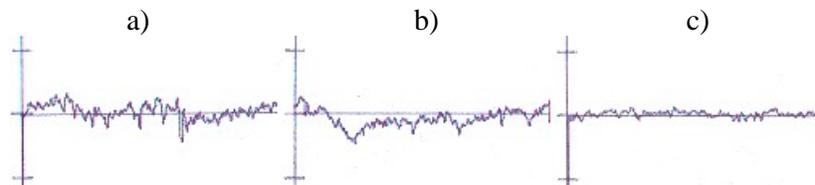


Figura 15. Curvas obtenidas mediante rugosímetro, que muestran el acabado superficial de las probetas, a  $2.3\mu\text{m}$  (a),  $2.1\mu\text{m}$  (b) acabado mate y  $0.4\mu\text{m}$  (c).

### ***Proyección térmica por flama***

La técnica de proyección térmica por flama para formar recubrimientos resultó ser relativamente sencilla, de acuerdo a los recubrimientos obtenidos fue posible hacer rápidamente las modificaciones necesarias para mejorar dichos recubrimientos.

Cabe mencionar que los sistemas de vibración propios del equipo fueron insuficientes en su desempeño para obtener recubrimientos homogéneos de espesor mayor a  $15\mu\text{m}$  en poco tiempo, por lo que se optó por realizar la vibración de manera manual. Una segunda observación realizada es que la pistola de proyección, descarga por gravedad los polvos hacia la boquilla de proyección, el ángulo de trabajo en el que se observó una mayor proyección casi paralela a la horizontal. La Figura 16a muestra la forma tradicional en que se trabajaba, la Figura 16b y 16c, muestran la posición de la pistola de proyección en las que se obtuvieron mejores resultados. Al proyectar las partículas cerámicas la flama cambiaba a un color anaranjado que se tornaba más brillante a medida que se incrementaba el flujo de partículas. El acero se calentó hasta  $250^\circ\text{C}$  durante las pruebas de proyección, de acuerdo a la Figura 13, esta temperatura no decremento las propiedades mecánicas del mismo.



Figura 16. Posición de la pistola de proyección térmica a) tradicional, posición utilizada en este proyecto b y c).

**Resultados al utilizar HA natural y sin vibración durante la proyección térmica por flama.**

Las pruebas iniciales consistieron en el uso de laminillas de acero inoxidable 316L, HA natural y el equipo de proyección térmica sin vibración. Se utilizó HA natural proveniente del laboratorio de biomateriales de la Dra. Piña de la UNAM. A continuación se muestra el tipo de microestructura obtenido.

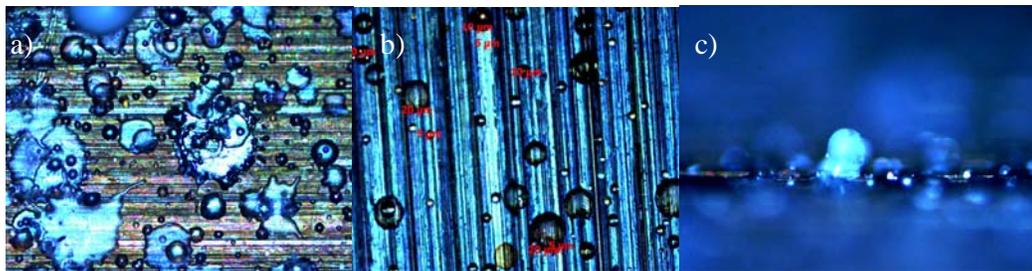


Figura 17. Micrografías a 10x de la superficie de acero 316L recubierta con HA natural a) tamaño de las partículas b) y vista lateral, proyección por un minuto.

Tabla 6. Muestra las características de las partículas de proyección térmica dependiendo de la zona y de algunos parámetros de proyección.

Hidroxiapatita Natural		
	Fundidas	No fundidas
PC	1.- Parte central de la huella: <ul style="list-style-type: none"> <li>Menor distancia de desplazamiento</li> <li>Mayor temperatura</li> </ul> 2.- Morfología de splash, cristalina (con inspección visual).                     3.- Mayor cantidad de masa depositada, menor velocidad, mayor transferencia de calor, mayor adherencia	1.- Mas opacas (cristalina con una inspección visual)                     2.- Mayor redondez, mayor tensión superficial                     3.- Menor masa                     4.- Mayor velocidad
PP	1.- Partículas periféricas de la huella: <ul style="list-style-type: none"> <li>Menor tamaño</li> </ul> 2.- Morfología: <ul style="list-style-type: none"> <li>Redondas, amorfas</li> <li>Menor adherencia</li> </ul> 3.- Menor temperatura, Mayor distancia de desplazamiento, menor transferencia de calor.	1.- opacas (Cristalinas con una inspección visual).                     2.- Mayor redondez, mayor tensión superficial, menor temperatura                     3.- Mayor masa, recorre una distancia mayor                     4.- Menor velocidad, menor transferencia de calor.

PC = Partículas Centrales de la Huella

PP = Partículas Periféricas de la Huella

La Tabla 6 muestra algunas características de la HA natural una vez proyectada y se encuentran un recubrimiento no muy homogéneo ya que éste varía en tamaño en morfología y desde una inspección visual en amorfas y cristalinas ya que algunas se observan opacas y otras transparentes.

La Figura 17 muestra la morfología de las partículas de HA natural proyectadas sobre el acero 316L con rugosidad de  $2.1\mu\text{m}$ , se observa una morfología tanto esférica como de hojuelas transparentes y opacas. Podría inferirse que esto se debe a las condiciones de enfriamiento particulares de las partículas influyendo su pureza, tamaño, velocidad y la superficie donde son proyectadas. Pese a durar un minuto la proyección no se recubrió el total del área del sustrato metálico. (El software usado para la medición de partículas fue el AxioVision) El tamaño de las partículas es desde 1 hasta  $25\mu\text{m}$  de las partículas proyectadas cercas al centro de la proyección, mientras que en el centro llega hasta  $35\mu\text{m}$ . La vista lateral muestra partículas aglomeradas con alturas de hasta  $30\mu\text{m}$ . Adicionalmente se observó que la HA natural es muy hidrofílica ya que se aglomera desde antes de la proyección pudiendo provocar la gran diferencia de tamaño en las partículas proyectadas, además de, provocando problemas de obstrucción de la boquilla de la pistola de proyección y su sistema interno, teniéndose en algunas ocasiones pequeñas explosiones.

### ***Resultados al utilizar HA sintética y sin vibración durante la proyección térmica por flama.***

Los resultados de la proyección térmica con hidroxiapatita se muestran a continuación.

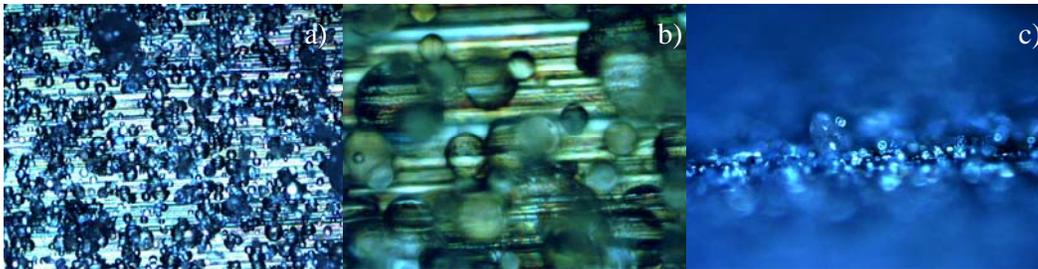


Figura 18. Micrografías a 10x de la superficie de acero 316L recubierta con HA sintética a) a 50 x b) y vista lateral a 10X, proyección por un minuto.

- Todas las partículas son transparentes (amorfas), adquieren mayor temperatura, son partículas fundidas.
- Tamaño uniforme.
- Mayor deposición de partículas.
- Mayor deposición en la parte central que en la parte periférica.
- Morfología de las partículas semiesferas, mayor tensión superficial.
- Mayor velocidad.

Como se muestra en la Figura 18 con la HA sintética prácticamente se obtuvo un recubrimiento del 90% de la superficie, el tamaño de partícula medido fue de 2 a  $6\mu\text{m}$ . Las partículas fueron esféricas y traslucidas formando aglomerados sobre la superficie del acero. En la vista lateral se observa éstos aglomerados formando alturas de hasta 30

$\mu\text{m}$ . Se puede observar que sobre la superficie quedaban medias esferas muy adheridas a la superficie. La transparencia y homogeneidad se muestran en virtud de un tamaño de partícula promedio, una mayor pureza y posiblemente velocidades de vuelo de las partículas más homogéneas.

El tamaño de la huella de proyección fue de 8.2 cm, siendo la separación entre sustrato y boquilla de 22 cm. A una mayor separación se observó una menor proyección de partículas, a menor distancia se observaba un mayor cambio de coloración superficial en el acero por su posible oxidación.

Sin embargo, las mejoras obtenidas no eran las óptimas por lo que se decidió implementar vibración a la pistola de proyección para mejorar la calidad del recubrimiento y se optó solo por trabajar con HAs ya que los resultados fueron más satisfactorios y podemos decir que esto se debe a la aglomeración que presentan los diferentes polvos.

### ***Resultados de utilizar HA sintética con vibración durante la proyección térmica***

Tabla 7. Muestra los resultados generales de utilizar la HA sintética

Tiempo de Proyección	% Área recubierta		Forma de deposito	Amorfo o cristalino*	
	Ti6Al4Va	316L		Ti6Al4Va	316L
1 [min]	100	100	Semiesferas	Amorfo	amorfo
45 [s]	100	100	Semiesferas	Amorfo	amorfo
30 [s]	100	100	Semiesferas	Amorfo	amorfo
15 [s]	90	95	Semiesferas	Amorfo	amorfo
5 [s]	60	63	Semiesferas	Amorfo	amorfo

### ***Acero 316L***

La Figura 19 muestra las superficies de los recubrimientos de HAs sobre las probetas del acero 316L con una rugosidad de  $0.4\mu\text{m}$ . Se puede observar que presentan un recubrimiento heterogéneo. En comparación con los recubrimientos obtenidos con una rugosidad de  $2.1\mu\text{m}$ , las de menor rugosidad mostraron una menor adherencia.



Figura 19. Fotografías a 8x de las superficies de los recubrimientos de HA sobre acero inoxidable 316L, a 5seg a), 15 seg b), 30seg c), 45 seg d) y 60 seg d), de proyección térmica continua.

### Caracterización por microscopía óptica

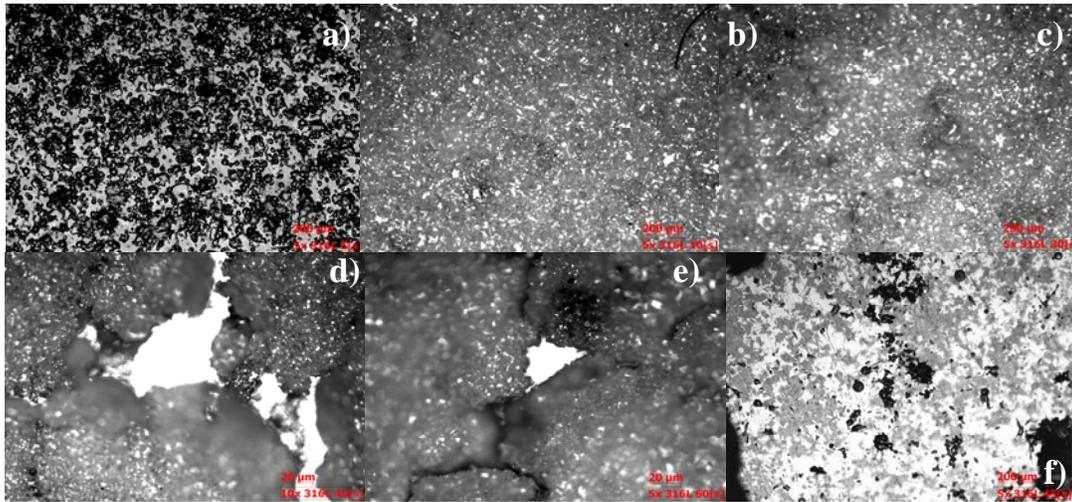


Figura 20. Microscopía óptica de las superficies de los recubrimientos de HA sobre acero inoxidable 316L, a 5seg a), 15 seg b), 30seg c), 45 seg d) y 60 seg e), de proyección térmica continua, con un acabado de 0.4 $\mu$ m. f) muestra restos de HA bien adheridos después de la caída del recubrimiento.

La magnificación a 5x de los recubrimientos de HA sobre el acero 316L con rugosidad de 0.4 mm se muestra en la Figura 20. Se observa un recubrimiento al 100% después de los 10 segundos de proyección, sin embargo una superficie tan lisa no ancla el recubrimiento por lo que éste se separó posteriormente del sustrato. La figura 20f) muestra que a pesar de la separación del grueso del recubrimiento quedan adheridas trazas de HAs.

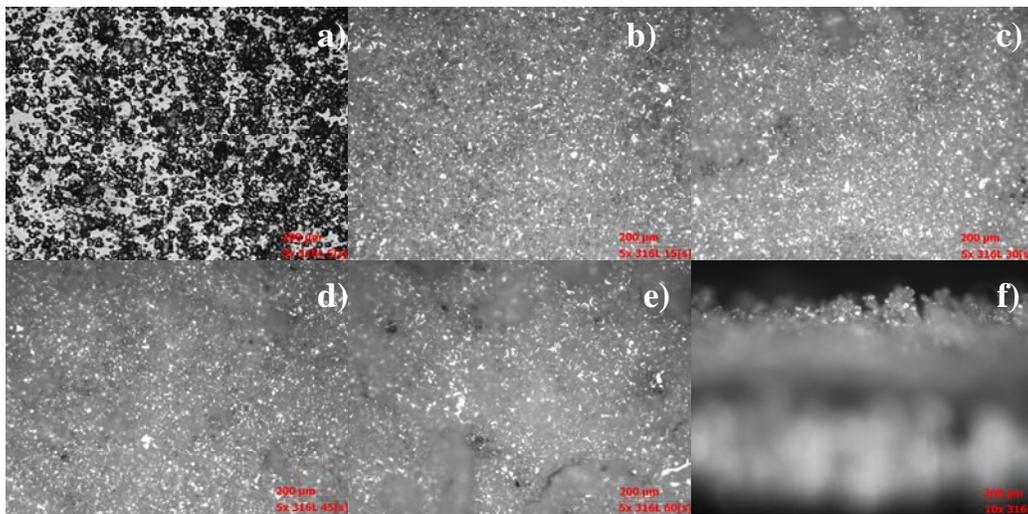


Figura 21. Microscopía óptica de las superficies de los recubrimientos de HA sobre acero inoxidable 316L, a 5seg a), 15 seg b), 30seg c), 45 seg d) y 60 seg e), de proyección térmica continua, con un acabado de 3.3 $\mu$ m. f) Vista lateral del recubrimiento.

La Figura 21 muestra la superficie de los recubrimientos de HAs sobre acero 316L con una rugosidad de 2.1 $\mu$ m, se observa que desde los 10 segundos de proyección el área del sustrato se halla completamente recubierta, el espesor encontrado llega a los 220 $\mu$ m.

### ***Prueba de adherencia***

La prueba de adherencia fue realizada de acuerdo a la norma ASTM, como se muestra en la Figura 22a. La resistencia mostrada de 3 probetas con recubrimiento por proyección térmica por flama de HAS sobre acero con una rugosidad de  $2.1\mu\text{m}$ , fue en promedio de 5 MPa. La cerámica se separó del sustrato metálico dejando algunas trazas de HA adherida al mismo, como se observa en la Figura 22b.

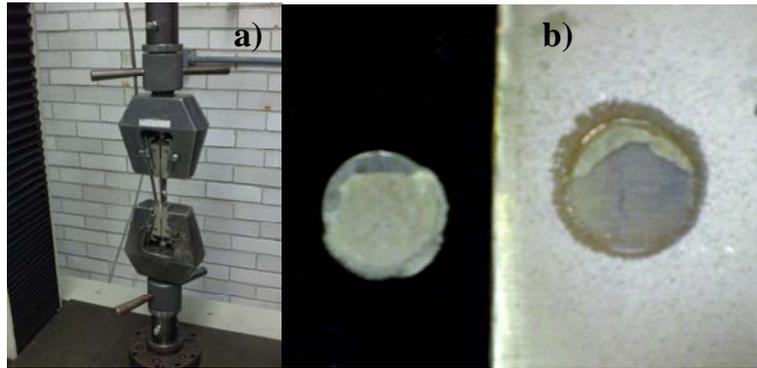


Figura 22. Imágenes de la prueba de adherencia de las probetas recubiertas de Ha sobre acero 316L a), imagen a 8x de las superficies de la probeta cilíndrica con resina epóxica y el sustrato recubierto.

A mayores aumentos se observa que la cerámica se desprendió del sustrato dejando algunas trazas como es exhibido en la Figura 23a, en la Figura 23b se observa el recubrimiento que ha adoptado en su superficie de contacto con el sustrato la misma topografía del mismo, se observa que es totalmente transparente y traslucido. No se observan inclusiones metálicas adheridas al recubrimiento.

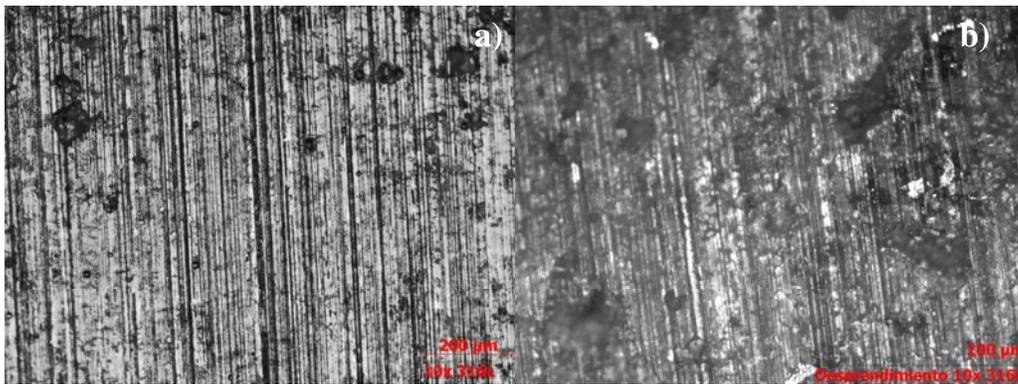


Figura 23. Micrografías de las superficies de la fractura, cara del sustrato de acero 316L a), y superficie del recubrimiento de HA que se separó durante la prueba de adherencia.

### ***Ti6Al4V***

En el caso del recubrimiento sobre la aleación Ti6Al4V con una rugosidad de  $2.3\mu\text{m}$ , la Figura 24, muestra a 8x la superficie de los recubrimientos logrados. Se observó una mejora en la adherencia usando superficies con una rugosidad de  $2.3\mu\text{m}$  en promedio para el Ti6Al4V. Se puede inferir que la rugosidad obtenida ancló al recubrimiento sobre ésta misma.

### *Caracterización por microscopía óptica*

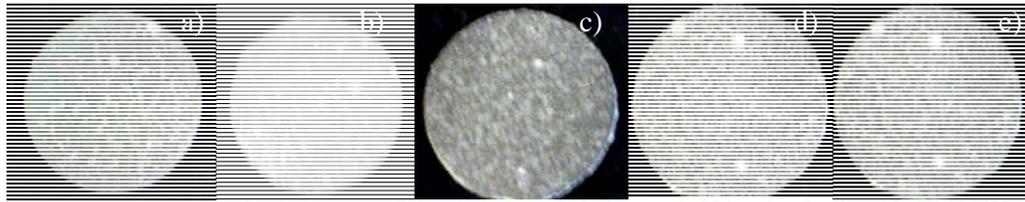


Figura 24. Fotografías a 8x de las superficies de los recubrimientos de HA sobre la aleación Ti6Al4V, a 5seg a), 15 seg b), 30seg c), 45 seg d) y 60 seg e), de proyección térmica continua, con una rugosidad del sustrato de 2.3 $\mu$ m.

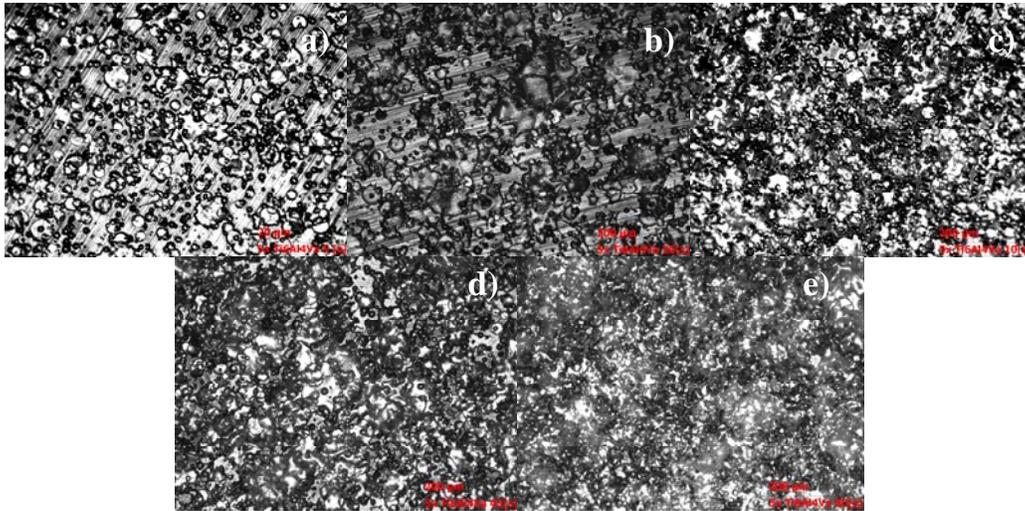


Figura 25. Superficies de los recubrimientos de HA sobre acero inoxidable Ti6Al4V, a 5seg a), 15 seg b), 30seg c), 45 seg d) y 60 seg e), de proyección térmica continua, con un acabado de 0.4 $\mu$ m

En el caso de la proyección de Ti se observa que después de los 10 segundos el área recubierta llega a ser del 100%, la morfología es de hojuelas en la parte inferior y en la superior de pequeñas esferas, todas ellas traslucidas y transparentes. La adherencia presentada resulto ser mayor que con las probetas de acero. La temperatura alcanzada por las probetas fue similar a la del acero sin llegar a mostrar la formación de óxidos.

En los recubrimientos después de los 45 segundos se observaron pequeñas burbujas atrapadas. Así como pequeñas grietas resultado del calentamiento/enfriamiento del sustrato y recubrimiento, ya que los coeficientes de expansión térmica entre éstos son diferentes.

### *Prueba de adherencia*

La prueba de adherencia fue realizada de acuerdo a la norma ASTM, como se muestra en la Figura 26a. La resistencia mostrada de 3 probetas con recubrimiento por proyección térmica por flama de HA, fue en promedio superior a los 8.5 MPa ya que la cerámica siguió adherida al sustrato metálico mientras que la resina epóxica se quedó en la lámina que se usó para la prueba de adherencia, como se observa en la Figura 26b. Esto idica que la adherencia del recubrimiento de HA en la aleación Ti6Al4V fue superior que la del acero. En este resultado pudo haber interferido la rugosidad del

Ti6Al4V que fue mayor a la del acero, además de los óxidos formados en la superficie, lo que permitió que se anclara más el recubrimiento.



Figura 26. Imágenes de la prueba de adherencia de las probetas recubiertas de HA sobre Ti6Al4V a), imagen a 8x de las superficies de la probeta cilíndrica recubierta y de la placa con resina epóxica después de ser sometidas a la prueba de adherencia b).

En la Figura 26b, se observa a simple vista la separación entre el recubrimiento cerámico y la resina epóxica. A mayores aumentos como en la Figura 27a. Se puede observar que el recubrimiento no sufrió líneas de fluencia ni desgarramiento al momento de ser sometido a la carga mecánica, mientras que la cara de la probeta (Figura 27b) con la resina remanente muestra adherida a su superficie pequeñas esferas de HA.

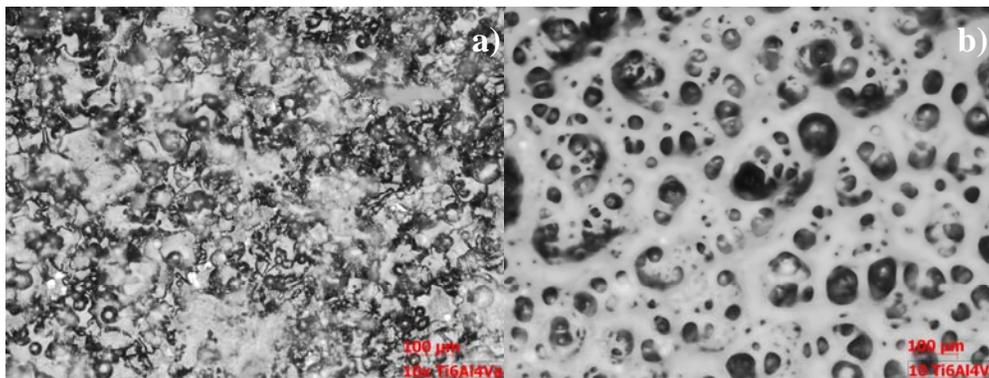


Figura 27. Micrografías de las superficies de fractura, cara del recubrimiento cerámico a), y superficie de la resina con partículas del recubrimiento embebidas b).

Aunque mediante una inspección visual observamos al recubrimiento transparente en una imagen con microscopía electrónica de barrido observamos lo siguiente. En esta imagen se observan los splash y también partículas fundidas sobre estas, Figura 28.

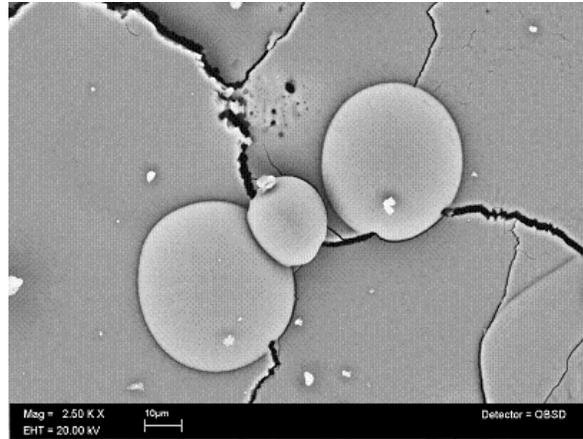


Figura 28. Imagen obtenida con MEB del recubrimiento sobre Ti6Al4V

En esta imagen se observa la distribución de la HA a través del sustrato y de la morfología que adquiere al impactar con la superficie.

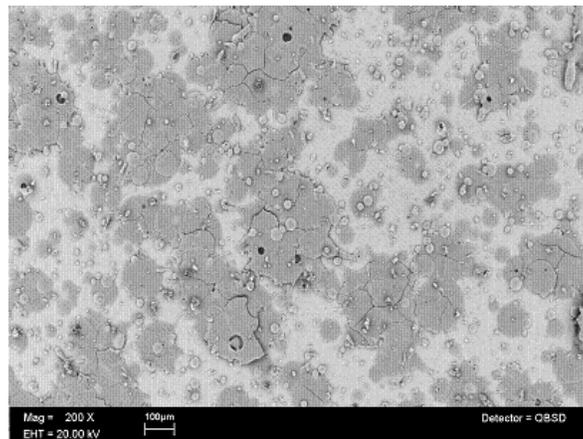


Figura 29. Imagen obtenida con MEB del recubrimiento sobre Ti6Al4V a los 5s

### *Relacion Ca/P antes de la inmercion en FFS*

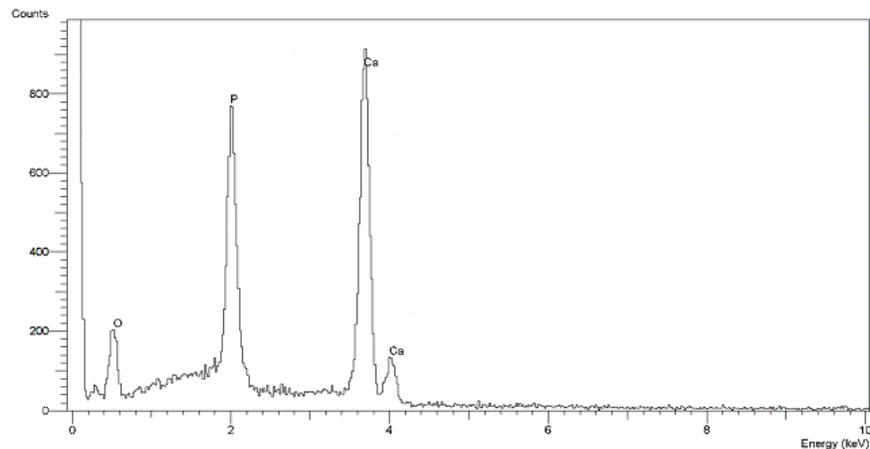


Figura 30. Muestra de la relación Ca/P de las partículas de HAS proyectadas sobre la aleación Ti6Al4V con un estudio EDX.

La relación Ca/P determinada mediante este estudio después de que las partículas fueron proyectadas sobre el sustrato fue de 1.47, lo cual quiere decir, que el proceso de proyección térmica por flama utilizado para recubrir con HA no transforma esta en otras sustancias químicas como pueden ser ortofosfato, ortosilicatos u óxidos de calcio.

### *Caracterización de la bioactividad*

En la obtención de patrones de bioactividad, la HAS inmersa 21 días en FFS mostró una relación Ca/P de 1.564. En la Figura 31a, se observa la superficie de la HAS después de ser inmersa 21 días en FFS a condiciones fisiológicas. La Figura 30b muestra el espectro EDX de la superficie de HAS. Se observa la presencia de Na y Mg, probablemente éstos elementos enriquecieron la superficie de la HAS al provenir del FFS, donde quizás el Mg substituyó el Ca provocando que la relación inicial Ca/P de 1.67 se modificara.

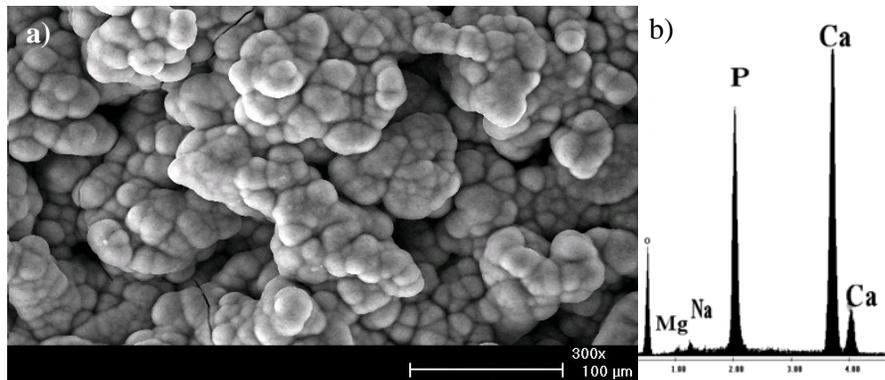


Figura 31. Micrografía (a) y EDX (b) de la superficie de la HAS después de ser inmersa por 21 días en SBF.

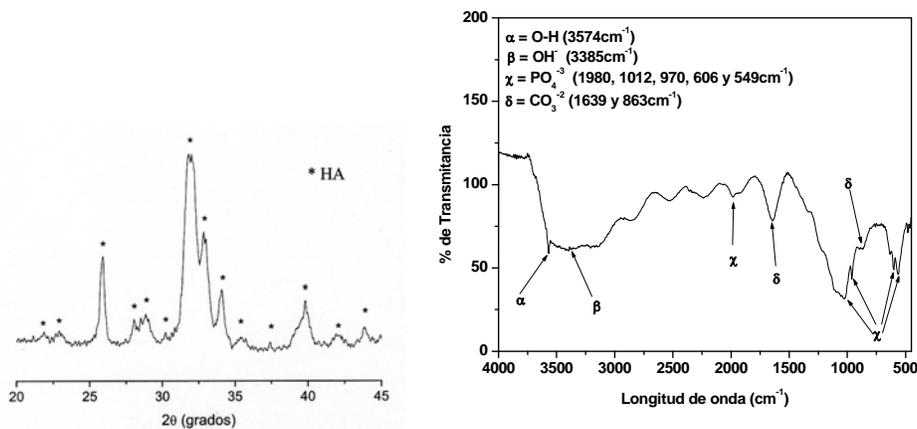


Figura 32. Patrón de difracción de rayos X y espectro de IR-TF de la superficie de HAS después de ser inmersa 21 días en SBF.

La forma de los picos del patrón de difracción de rayos X de la HAS muestra que es un material amorfo. No presenta picos relacionados con otros materiales por lo que es un material de alta pureza corresponde a la carta JCPDS-9-432. En el patrón de IR-TF de la HAS mostrado en la Figura 31b, se puede observar la presencia de C dentro de los

enlaces, por lo que se puede suponer que se trata de una hidroxiapatita carbonatada resultado de ser inmersa en este tipo de FFS. Este patrón de IR-TF fue un medio de comparación con los resultados de caracterización de la bioactividad del resto de los recubrimientos.

### ***Acero 316L***

La Figura 33 muestra el recubrimiento obtenido después de 21 días de inmersión en el FFS a condiciones fisiológicas.

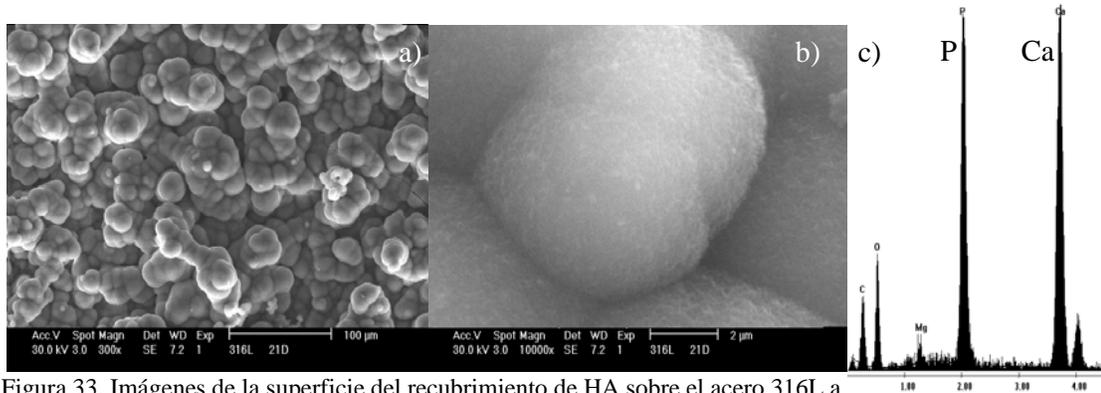


Figura 33. Imágenes de la superficie del recubrimiento de HA sobre el acero 316L a b), y EDS de la misma superficie.

En la Figura 33 se observan formaciones esféricas de un diámetro de 6 a 30  $\mu\text{m}$ . A una mayor magnitud, Figura 33b, dichas esferas son porosas y nuclean creciendo desde los vértices donde se conjuntan varias esferas de este tipo. El EDX de la superficie del recubrimiento no muestra iones metálicos en la superficie, la relación Ca/P resultante fue de 1.54 por lo que a este recubrimiento se le puede considerar como del tipo bioactivo.

### ***Ti6Al4V***

La Figura 34. Muestra la superficie del recubrimiento de HAS sobre el sustrato de Ti6Al4V y además el EDS de la superficie del recubrimiento, obtenidos después de 21 días de inmersión en el FFS.

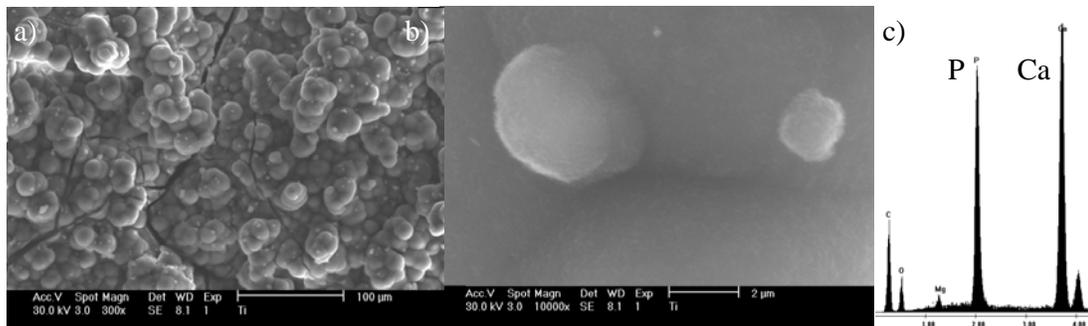


Figura 34. Imágenes de la superficie del recubrimiento de HA sobre Ti6Al4V a 300X a), a 10000x b), y EDS de la misma superficie.

Se puede observar en la Figura 34a, que la morfología es similar a la obtenida sobre el recubrimiento del acero 316L salvo que las esferas son más en número, y en tamaños desde  $0.1\mu\text{m}$  hasta  $38\mu\text{m}$ . Se puede inferir una mayor nucleación de partículas esféricas y mayor crecimiento de éstas por lo que hace suponer que en Ti6Al4V posiblemente el recubrimiento sea más bioactivo. La Figura 34c, muestra al EDS de la superficie del recubrimiento sin ningún rastro de iones metálicos del sustrato, la relación Ca/P es 1.555 lo que hace a este recubrimiento ser del tipo bioactivo.

La DRX sobre los recubrimientos de HAS sobre acero 316L y la aleación de Ti6Al4V indicó patrones que corresponden a la HA. Sin embargo, los espectros de EDS muestran una relación Ca/P inferior al 1.67 típica de la HA, se puede inferir que el recubrimiento obtenido después de la inmersión en el FFS después de 21 días corresponde a una HA deficiente en calcio. Este material es típico cuando se utilizan FFS para simular la respuesta de la sangre ante estos recubrimientos. Por tanto, se logró mediante éste estudio obtener un recubrimiento potencialmente oseointegrable.

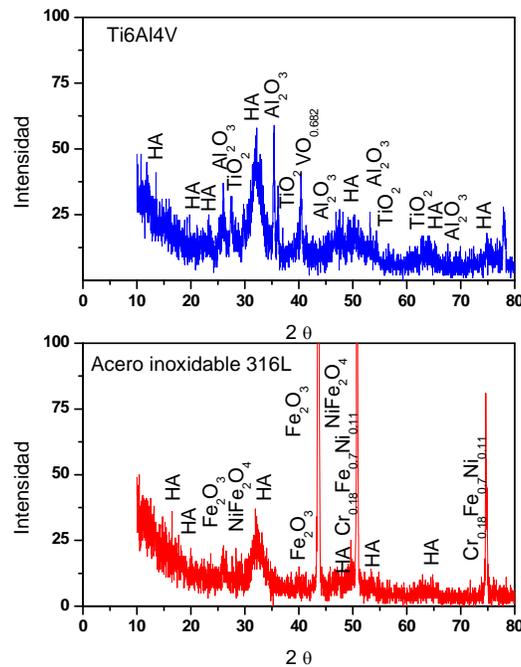


Figura 35. Patrones de difracción de Rx, de los recubrimientos sobre Ti6Al4V a) y acero 316L b).

En la Figura 35, se observa que el patrón presentado por los difractogramas de los recubrimientos de HAS sobre los sustratos, aparecen algunos óxidos e incluso el registro de la aleación, esto puede ser debido al poder de penetración de los rayos X o incluso a lo traslúcido del recubrimiento.

### ***Dureza***

En todos los casos, no fue posible medir la dureza del recubrimiento debido a que su espesor no era continuo y además no era posible visualizar la huella dejada por el microdurómetro.

En la Tabla 8 se resumen los resultados de este proyecto. Se observa que los mejores resultados se obtuvieron utilizando HAs proyectándola por un minuto sobre la superficie de Ti6Al4V con una rugosidad de 2.3 $\mu$ m.

### Resumen de resultados

Tabla 8. Resumen de parámetros de proceso y su evaluación.

Parámetros del proceso	Valor	Observaciones	Evaluación
Presión de Oxígeno	2 bar	Se obtuvo una flama reductora, que no provocaba demasiada oxidación en los sustratos metálicos	Aceptable
Presión de acetileno	0.65 bar		
Flujo del oxígeno	15 lts/min	La flama incidía sobre el sustrato calentándolo demasiado, es posible que bajo esta condición se acentúe el efecto de la diferencia del coeficiente de expansión térmica	No aceptable
Flujo de acetileno	10 lts/min		
Distancia de proyección	17 cm	La flama terminaba a 5 cm aproximadamente de la superficie del sustrato por lo que éste no se calentaba demasiado	aceptable
	22 cm	La incidencia de partículas era baja y no llegaban con la velocidad adecuada para proyectarse, la adherencia se veía disminuida	No aceptable
	27 cm	Con una proyección paralela a la horizontal se observó que la gravedad desviaba las partículas del objetivo de impacto.	No aceptable
Angulo de proyección	90°	A 90 grados las partículas eran dirigidas hacia el objetivo de impacto a ángulos mayores o menores se observaba una mayor dispersión en la incidencia de partículas en relación al área a recubrir.	Aceptable
Tiempos de proyección	60 segundos	A partir de los 10 segundos se recubría prácticamente el 100% de área Sin embargo era necesario tener recubrimientos superiores a 50 mm	Aceptable
Número de apertura de la boquilla	22	A menores aberturas la densidad de partículas dispersadas era menor por lo que requería de mayor tiempo y por tanto mayor exposición del metal al calor de la flama	Aceptable
Vibración	Sin vibración	Casi nula densidad de partículas a proyectar	No aceptable
	Neumática	Densidad de partículas a proyectar ineficiente	No aceptable
	Eléctrica	Densidad de partículas a proyectar ineficiente	No aceptable
	Manual	Se produjo la mayor densidad de partículas durante la proyección	Aceptable
Rugosidades de los sustratos	0.4 mm	El recubrimiento tenía baja adherencia	No aceptable
	2.1 mm	Mejoró la adherencia pero no lo suficiente, 5 Mpa Máximo	No aceptable
	2.3 mm	Adherencia superior a 9MPa	Regular?
Sustrato metálico	Acero 316L	Presentó alta resistencia a la flama de proyección pero la adherencia no fue la mejor.	Regular?
	Ti6Al4V	La adherencia fue mejor en la aleación de Ti, posiblemente los óxidos interface sustrato/cerámico ayudaron en el anclaje del recubrimiento	Aceptable
Angulo de trabajo	paralelo a la horizontal	Se mejoró el flujo de partículas de proyección	Aceptable
	a 60° respecto a la horizontal	La densidad de partículas de proyección se vio disminuida	No aceptable
Tipo de cerámico	HAN	La morfología de las partículas proyectadas no fue homogénea, se observaron partículas esféricas y con forma de hojuelas, opacas y traslucidas, quizás en función de su pureza química, la transferencia de calor de las mismas. Se presentaron problemas durante la proyección por el taponamiento de la pistola, esta HAN se aglomeraba rápidamente.	No aceptable
	HAS	La morfología fue homogénea en forma de esferas traslucidas de un tamaño no muy disperso. La aglomeración no fue un problema con éste cerámico. El espesor logrado llegó a ser de 200 $\mu$ m. La bioactivación resultó en una HA deficiente en calcio	Aceptable

Las condiciones de operación a las que se llegó en este estudio fueron las adecuadas para obtener recubrimientos de HAs de 200 $\mu$ m, en 1 minuto. Sin embargo, ésta técnica para formar recubrimientos no permite tener continuidad dimensional a menos que se use un sistema de proyección que controle tiempo de proyección, flujo y temperatura de partículas y velocidad de barrido de la proyección, considerando un tamaño y pureza de partículas estandarizado.

Las mejores condiciones fueron las siguientes: presiones de los gases oxígeno de 2 bar, acetileno 0.65 bar. Flujo de los gases: oxígeno 15 lts/min, acetileno 10 lts/min. Distancia de proyección 22 cm. Ángulo de proyección 90°, ángulo de trabajo paralelo a la horizontal. Tiempo de proyección desde 15 seg. Boquilla F con apertura 22 y vibración manual. Aleación de Ti6Al4V con rugosidad de 2.3 $\mu$ m e HAS precalentada.

## ***Conclusiones***

- 1.- La técnica de proyección térmica por flama resultó ser sencilla y fácil de modificar en sus parámetros.
- 2.- La posición de la pistola de proyección respecto a la horizontal fue clave para determinar la densidad de partículas a proyectar dado el diseño de la misma.
- 3.- Las propiedades mecánicas de los sustratos no fueron afectados al formar el recubrimiento.
- 4.- Pese al precalentamiento de las cerámicas, la HAN resultó ser más hidrofóbica que la HAs, lo que ocasionó problemas de seguridad. Posiblemente este tipo de materiales puedan proyectarse sin dificultad si se tuviera un dispositivo que mejorara la proyección al permitir un precalentamiento de los cerámicos así como una vibración y arrastre adecuados que mejore el flujo volumétrico de proyección del cerámico.
- 5.- La pureza de los cerámicos, el tamaño de la partícula y la transferencia de calor de los mismos, potencialmente define la microestructura del recubrimiento así como el tipo de fase que se obtendrá. La rugosidad del sustrato y su precalentamiento, así como los óxidos formados durante la proyección térmica por flama, definen la adherencia del recubrimiento. Se observó baja adherencia a 0.4  $\mu\text{m}$  en acero, de 5MPa con rugosidad de 2.1 $\mu\text{m}$  en acero, y superior a 8.5 MPa en la aleación de Ti6Al4V con rugosidad de 2.3 $\mu\text{m}$ .
- 6.-Las condiciones de operación a las que se llegó en este estudio fueron las adecuadas para obtener recubrimientos de HAs de 200 $\mu\text{m}$ , en 1 minuto. Sin embargo, ésta técnica para formar recubrimientos no permite tener continuidad dimensional a menos que se use un sistema de proyección que controle tiempo de proyección, flujo y temperatura de partículas y velocidad de barrido de la proyección, considerando un tamaño y pureza de partículas estandarizado. Dichas condiciones fueron: presiones de los gases oxígeno de 2 bar, acetileno 0.65 bar. Flujo de los gases: oxígeno 15 lts/min, acetileno 10 lts/min. Distancia de proyección 22 cms. Ángulo de proyección 90°, ángulo de trabajo paralelo a la horizontal. Tiempo de proyección desde 15 seg. Boquilla F con apertura 22 y vibración manual. Aleación de Ti6Al4V con rugosidad de 2.3 $\mu\text{m}$  e HAS precalentada.
- 7.- En este estudio se obtuvo un recubrimiento potencialmente oseointegrable, el cual no presentó iones metálicos en su superficie. La temperatura de la flama no descompuso químicamente a la HAs, por lo que no es una técnica destructiva de las partículas a proyectar para formar el recubrimiento.
- 8.- Es necesario realizar pruebas in vivo, para evaluar el comportamiento de materiales recubiertos por esta técnica cuando están implantados en un organismo vivo.
- 9.- Esta técnica puede permitir el utilizar como sustrato materiales de baja densidad recubiertos por una biocerámica que emulen las propiedades del sistema óseo.

## Apéndice A

Tabla A1. Algunas técnicas de recubrimientos con sus ventajas y desventajas

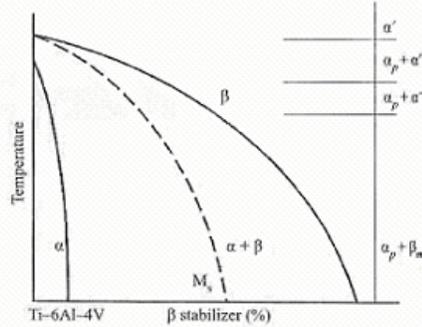
TÉCNICA	Espesor	Ventajas	Inconvenientes
Deposición por Sputtering de Haz de Electrones	0.5-3 $\mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Recubrimientos con espesores uniformes.</li> <li>Recubrimientos densos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tiempos largos</li> <li>Recubrimientos amorfos.</li> </ul>
Ablación Laser	0.05-5 $\mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Recubrimientos densos y porosos.</li> <li>Recubrimientos cristalinos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Técnica en desarrollo</li> </ul>
Métodos Dinámicos De Mezclado	0.05 -1.3 $\mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alta adherencia entre el recubrimiento y el sustrato</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Técnica en desarrollo</li> <li>Caro</li> <li>Recubrimientos amorfos</li> </ul>
Dip Coating	0.05-0.5 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Barato</li> <li>Rápido</li> <li>Recubrir diferentes geometrías</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Altas temperaturas de sinterización.</li> <li>Descomposición HAP</li> </ul>
Método Sol-Gel	<1 $\mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Recubrir diferentes geometrías</li> <li>Temperaturas bajas</li> <li>Relativamente económico, ya que los recubrimientos son finos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Atmósferas controladas</li> <li>Materias primas caras</li> </ul>
Deposición Electroforética	0.1-2.0 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Recubrimientos con espesores uniformes.</li> <li>Velocidad de deposición rápidas</li> <li>Recubrir diferentes geometrías</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Recubrimientos presentan fisuras</li> <li>Altas temperaturas de sinterización.</li> <li>Descomposición HAP</li> </ul>
Recubrimientos Biomiméticos	< 30 $\mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>Temperaturas bajas</li> <li>Formación de apatitas similares a la del hueso</li> <li>Recubrir diferentes geometrías</li> <li>Posible incorporación de componentes formadores de hueso</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Tiempos largos</li> <li>Control de la solución SBS (pH) y continua regeneración</li> </ul>
Prensado Isostático En Caliente (HIP)	0.2-20 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Recubrimientos densos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>No recubrir diferentes geometrías</li> <li>Elevadas temperaturas</li> <li>Desajuste en expansión térmica</li> <li>Diferencias en las propiedades elásticas</li> <li>Caro</li> </ul>
Proyección Térmica	50 $\mu\text{m}$ -2mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>Recubrir diferentes geometrías</li> <li>Relativamente económico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Elevadas temperaturas</li> <li>Descomposición HAP</li> </ul>

Tabla A2. Parámetros para proyección térmica

Metco Powder	Vibrator	Nozzle	Meter Valve	Flow control valve setting	Spray distance mm	lighting pressure			Flowmeter readings			Consumption per Hour			
						Oxy.	Acet.	Hyd.	Oxy.	Acet.	Hyd.	Oxy. M3	Acet. m3	Powder Kg	Powder Kg
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
12C	NO	P7B-G	11	16-18	230-250	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	9.1
14E	NO	P7B-G	11	16-18	230-250	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	9.1
15E	NO	P7B-G	11	16-18	230-250	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	9.1
15F	YES	P7B-G	11	16-18	130-180	2.4	-	2.4	28	-	56	1.5	-	8.9	9.1
16C	NO	P7B-G	11	16-18	230-250	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	9.1
18C	NO	P7B-G	11	16-18	230-250	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	9.1
19E	NO	P7B-G	11	16-18	230-250	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	9.1
31C	NO	P7B-G	11	10-14	180-250	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	7.3
32C	NO	P7B-G	11	16-18	180-250	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	8.2
34F	YES	P7B-G	11	7-11	100-180	2.1	-	2.1	30	-	45	1.5	-	5.7	7.3
34FP	YES	P7B-G	11	8-12	150-230	2.1	-	2.1	30	-	45	1.5	-	5.7	7.3
35C	NO	P7B-G	11	12-16	205-240	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	8.2
38C	NO	P7B-G	11	6-8	180-205	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	9.1
41C	NO	P7B-G	11	16-18	180-250	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	6.4
42C	NO	P7B-G	11	16-18	180-250	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	6.4
43C	NO	P7B-G	11	16-18	180-250	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	7.3
43F-NS	YES	P7B-G	11	16-18	130-180	2.4	-	2.4	28	-	56	1.5	-	8.9	7.3
44	NO	P7B-G	11	16-28	180-250	1.7	1.03	-	34	34	-	1.7	.93	-	7.3
45C-NS	NO	P7B-G	11	16-28	150-205	1.7	1.03	-	34	34	-	1.7	.93	-	4.5
51	NO	P7B-B	11	8-12	130-180	1.4	1.0	-	32	32	-	1.5	.85	-	6.4
54	YES	P7B-G	11	16-18	130-180	2.4	-	2.4	28	-	56	1.5	-	8.9	6.8
55	YES	P7B-G	12	12-16	100-130	2.4	-	2.4	28	-	56	1.5	-	8.9	7.3
56C	YES	P7B-G	11	8-12	205-250	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	8.2
56F-NS	YES	P7B-G	11	16-18	130-180	2.4	-	2.4	28	-	56	1.5	-	8.9	9.1
91	YES	P7B-G	11	12-16	130-180	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	5.9
404	YES	P7B-B	12	8-12	180-250	1.4	1.0	-	32	32	-	1.5	.85	-	4.5
410	YES	P7B-D	12	16-18	75-130	1.4	1.0	-	32	32	-	1.5	.85	-	1.8
411	YES	P7B-D	12	16-18	75-130	1.4	1.0	-	32	32	-	1.5	.85	-	1.8
412	YES	P7B-D	12	16-18	75-100	1.4	1.0	-	32	32	-	1.5	.85	-	1.8
442	YES	P7B-G	15	14-16	250	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	2.3
443	YES	P7B-G	12	14-16	150	2.1	1.0	-	30	36	-	1.3	.93	-	2.7
444	YES	P7B-F	15	14-16	100-130	2.1	1.0	-	30	36	-	1.3	.93	-	3.2
445	YES	P7B-B	15	6-10	100-175	1.7	1.0	-	33	33	-	1.6	.91	-	2.7
447	YES	P7B-F	15	6-10	100-180	2.1	1.0	-	30	36	-	1.3	.93	-	2.0
448	YES	P7B-G	15	6-10	230	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	2.3
449	YES	P7B-G	15	6-10	205	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	2.3
450	YES	P7B-G	12	8-12	100-205	1.4	1.0	-	30	36	-	1.3	.93	-	2.7
451	NO	P7B-F	12	10-14	150-205	1.7	1.0	-	34	34	-	1.7	.93	-	4.5

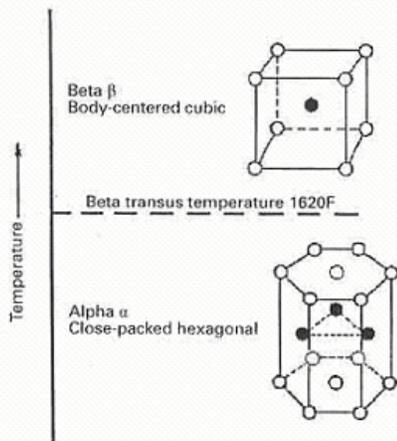
Nota: Los parámetros de la línea de color amarillo fueron de los que se tomaron en un principio de acuerdo a las características de los polvos de proyección y los cuales se fueron cambiando para llegar a los parámetros mas adecuados para el proceso.

Apéndice B



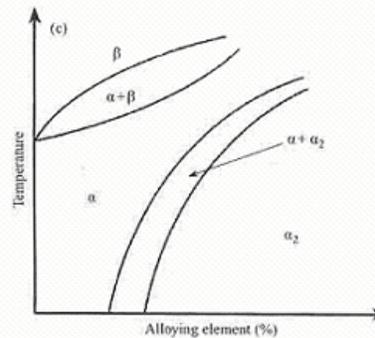
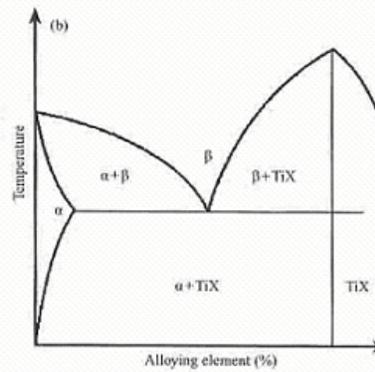
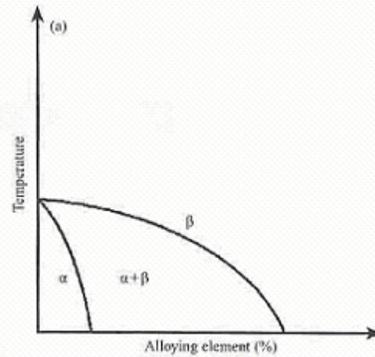
**Figura B1**

Schematic of Ti-X phase diagram (where X is, for example, molybdenum or vanadium), showing the composition dependence of the martensite start ( $M_s$ ) temperature, and the constitution that results from quenching from a range of solution treatment temperatures.



**Figura B2**

Crystal structures of titanium.



**Figura B3**

Schematic phase diagrams showing the effect of alloying elements in stabilizing either the  $\alpha$ - or  $\beta$ -phases. (a)  $\beta$ -Isomorphous; (b)  $\beta$ -eutectoid formers; (c)  $\alpha$ -stabilizing system in which a  $DO_{16}$  ( $\alpha_2$ ) compound forms at higher alloying (e.g., aluminum) contents.

**Tabla B1**  
**Titanium alloy designation**

<b>Alloy</b>	<b>UNS</b>	<b>ASTM</b>	<b>Comments</b>
<b>Composition</b>	<b>number</b>	<b>designation</b>	
Unalloyed titanium	R50250	Grade 1	Grade 2-4 have increased strength due to higher oxygen contents
Ti-0.2Pd	R52400 and R52250	Grade y and 11	BT1-0(purer) and BT1-0 Russian Corrosion resistant Ru substitution reduce cost
Ti-0.3 Mo-0.8Ni	R53400	Grade 12	Corrosion resistant
Ti-3Al-2.5V	R56320	Grade 9	Formable, turbing
Ti-5Al-2.5Sn	R54520		Weldable, cryogenic use Russian BT5-1
Ti-6Al-7Nb			Timetal 367, excellent biocompatibility
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	R54620		Creep resistant
Ti-8Al-1Mo-1V	R54810		High modulus
Ti-6Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si			Timetal 1100, use to 600 °C (1100 °F)
Ti-2.5Cu			IMI-230 <sup>a</sup>
Ti-5Al-3.5Sn-0.3Zr-1Nb-0.3Si			IMI-829 <sup>a</sup>
Ti-6Al-4Sn-4Zr-1Nb-0.5Mo-0.4Si			Creep resistant IMI-834 <sup>a</sup>
Ti-4.3Al-1.4Mn			Creep resistant
Ti-6.7Al-3.3Mo-0.3Si			Russian OT4 structural
Ti-6.4Al-3.3Mo-1.4Zr-0.28Si			Russian BT8 high temperatura
Ti-7.7Al-0.6Mo-1.1Zr-1Nb-0.1Si			Russian BT9 high temperature
Ti-6Al-4V	R56400	Grade 5	Russian BT18 high temperature Work-horse alloy Russian BT6
Ti-6Al-4V ELI	R56401		Low interstitial, damage tolerante
Ti-6Al-6V-2Sn	R56620		Higher strength than Ti-6Al-4V
Ti-4Al-4Mo-2sn-0.5Si			Timetal 500
Ti-5.5Al-5V-5Mo-3Cr			Timetal 555, High strength forgings
Ti-5Al-1Sn-1Zr-N-0.8Mo			Timetal 5111 High toughness, heavy section weldable
Ti-4Al-4Mo-4Sn-0.5Si			Timetal 551
Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe			Superplastic alloy SP-700
Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si			Timetal 62S low cost allow
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	R58650		Ti-17. high strength, moderate temperature
Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr			CORONA 5, high fracture toughness
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	R56260		Moderate temperatura strength and long term creep
Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-1.25Si			Strength-toughness
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	R58640		Beta C (38-6-44)
Ti-10V-2Fe-3Al			Ti-10-2-3-,high strength forgings
Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn			Ti-15-3, high strength and strip processable
Ti-3Al-7.4Mo-10.5Cr			Russian BT15 structural
Ti-1.5Al-5.5Fe-6.8Mo			Timetal LCB low cost beta
Ti-15Mo-3Al-3Cr-3Sn	R58210		Timetal 21S
Alpha-2 (Ti3Al) aluminide			Experimental intermetallics
Gamma (TiAl) aluminide			Two-phase alloy ( $\alpha_2 + \gamma$ )
Ti-Ni			Look best, semi-commercial
Cerme Ti			Shape memory alloy Particle reinforced, With TiC, TiB <sub>2</sub> or TiAl

## Apéndice C

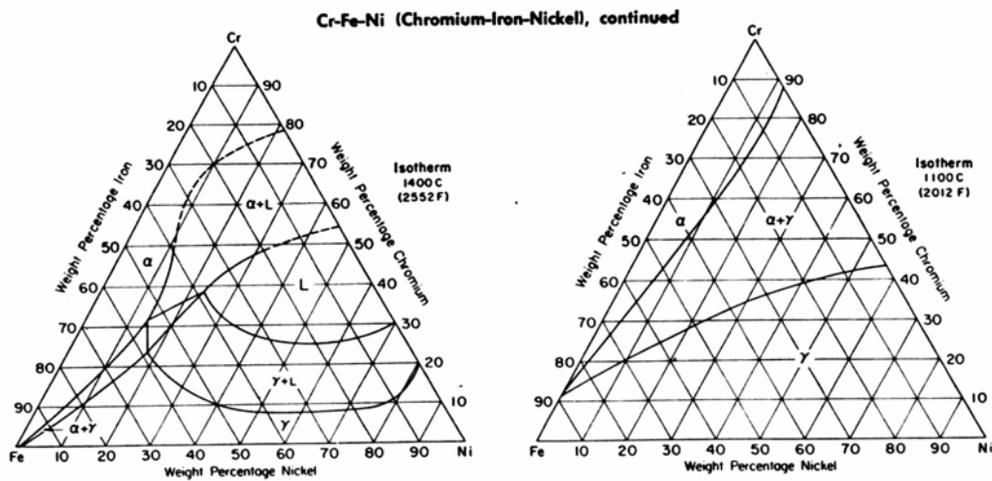


Figura C1.- Diagramas ternarios Fe-Cr-Ni a 1400 °C y a 1100 °C.

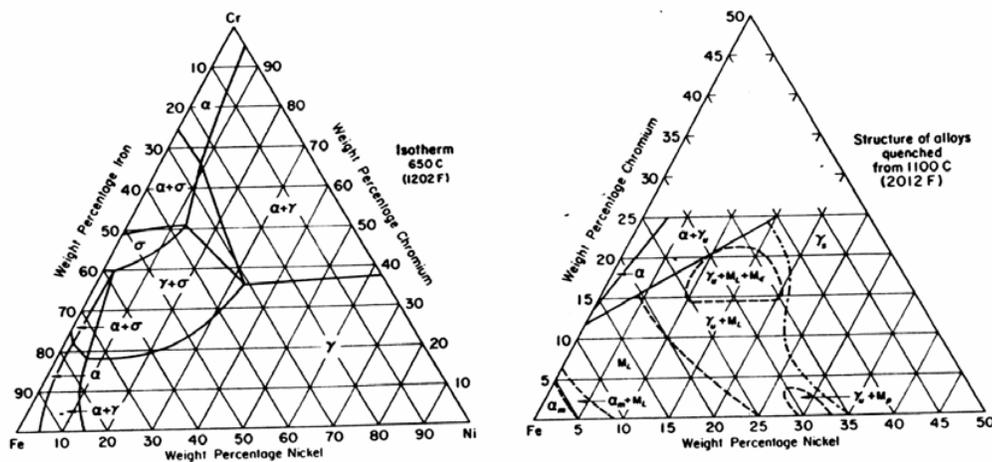


Figura C2.- Diagramas ternarios Fe-Cr-Ni a 650 °C y de las aleaciones templadas desde 1100 °C.

### Efecto de los elementos aleantes

Los elementos aleantes tienen un efecto importante sobre las propiedades de los aceros. En los aceros inoxidables este efecto también es importante.

- **Cromo:** Es el elemento básico de aleación de los aceros inoxidables. A partir de un porcentaje del 10,5-13% le confiere a este tipo de aceros la propiedad de

“inoxidables” (Figura 8.5). El Cr es un elemento alfégeno, promueve la estructura ferrítica.

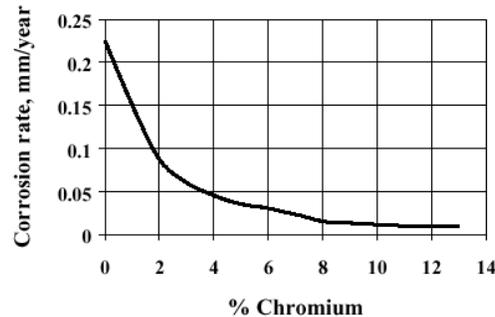


Figura C3.- Tasa de corrosión en función del porcentaje de Cr

- **Níquel:** En general aumenta la ductilidad, tenacidad y resistencia a la corrosión en ambiente ácido. Sin embargo, la razón principal de su adición en los aceros inoxidable es que es un elemento gammágeno, es decir, que promueve la estructura austenítica. En los inoxidable endurecibles por precipitación, forma compuestos intermetálicos que aumentan la resistencia mecánica.
- **Molibdeno:** Incrementa la resistencia a la corrosión general y localizada, incrementa la resistencia mecánica y es fuertemente alfégeno. En los inoxidable no endurecibles forma fases secundarias, mientras que en los martensíticos aumenta la dureza a elevadas temperaturas por precipitación de carburos.
- **Cobre:** Aumenta la resistencia a la corrosión en ambientes ácidos y es un elemento gammágeno. En los inoxidable endurecibles por precipitación forma fases intermetálicas que aumentan la resistencia mecánica.
- **Manganeso:** Aumenta la ductilidad en caliente. Su carácter alfégeno/gammágeno varía con la temperatura. Es **formador** de ferrita a alta temperatura, especialmente en porcentajes altos, y a baja temperatura es un gran **estabilizante** de la austenita. Además incrementa la solubilidad del N, por lo que se usa para obtener inoxidable austeníticos con altos contenidos en N.
- **Silicio:** Incrementa la resistencia a la corrosión, a altas y bajas temperaturas, en ambientes fuertemente oxidantes. Es un elementos alfégeno.
- **Carbono:** En los inoxidable ferríticos disminuye la tenacidad y la resistencia a la corrosión. En los austeno-martensítico y martensíticos aumenta la resistencia mecánica y la dureza, disminuyendo la tenacidad. Es un elemento enérgicamente gammágeno.
- **Nitrógeno:** De forma similar al C, en los inoxidable ferríticos disminuye la tenacidad y la resistencia a la corrosión. En los austeno-martensíticos y martensíticos aumenta la resistencia mecánica y la dureza, disminuyendo la tenacidad. En combinación con el Mo aumenta la resistencia a la corrosión localizada. Es un elemento fuertemente gammágeno.

- **Titanio:** Es un elemento fuertemente alfégeno. Tiene una gran tendencia a formar carburos, con lo que disminuye el C efectivo presente, facilitando la estructura ferrítica. En los austeníticos estabiliza y aumenta la resistencia a la corrosión intergranular y las propiedades mecánicas a altas temperaturas. En los ferríticos mejora la tenacidad y la resistencia a la corrosión. En los martensíticos disminuye la dureza de la martensita e incrementa la resistencia al temple. Y en los endurecibles por precipitación forma compuestos intermetálicos que aumentan la resistencia mecánica.
- **Niobio:** Como el Ti, es un elemento fuertemente alfégeno y tiene gran tendencia a formar carburos. También se añade para prevenir la corrosión intergranular y aumentar la resistencia mecánica a elevadas temperaturas, y en los martensíticos disminuye la dureza y aumenta la resistencia al temple.
- **Aluminio:** En una cantidad sustancial mejora la resistencia a la oxidación. En los endurecibles por precipitación forma compuestos intermetálicos que aumentan la resistencia.
- **Cobalto:** En los inoxidables martensíticos aumenta la dureza y mejora la templabilidad, especialmente a elevadas temperaturas.
- **Vanadio:** Es un elemento alfégeno, pero sólo suele emplearse en los inoxidables endurecibles. En los martensíticos, el carburos de V incrementa la resistencia al temple.
- **Azufre:** En algunos aceros inoxidables se añade para mejorar la maquinabilidad en pequeños porcentajes, aunque disminuye la resistencia a la corrosión, la ductilidad, soldabilidad y conformabilidad.
- **Cerio:** Es uno de los metales de la serie de las tierras raras, que se añade en pequeñas cantidades para mejorar la resistencia a la temperatura, ya que aumenta la resistencia a la oxidación y a la corrosión a alta temperatura.

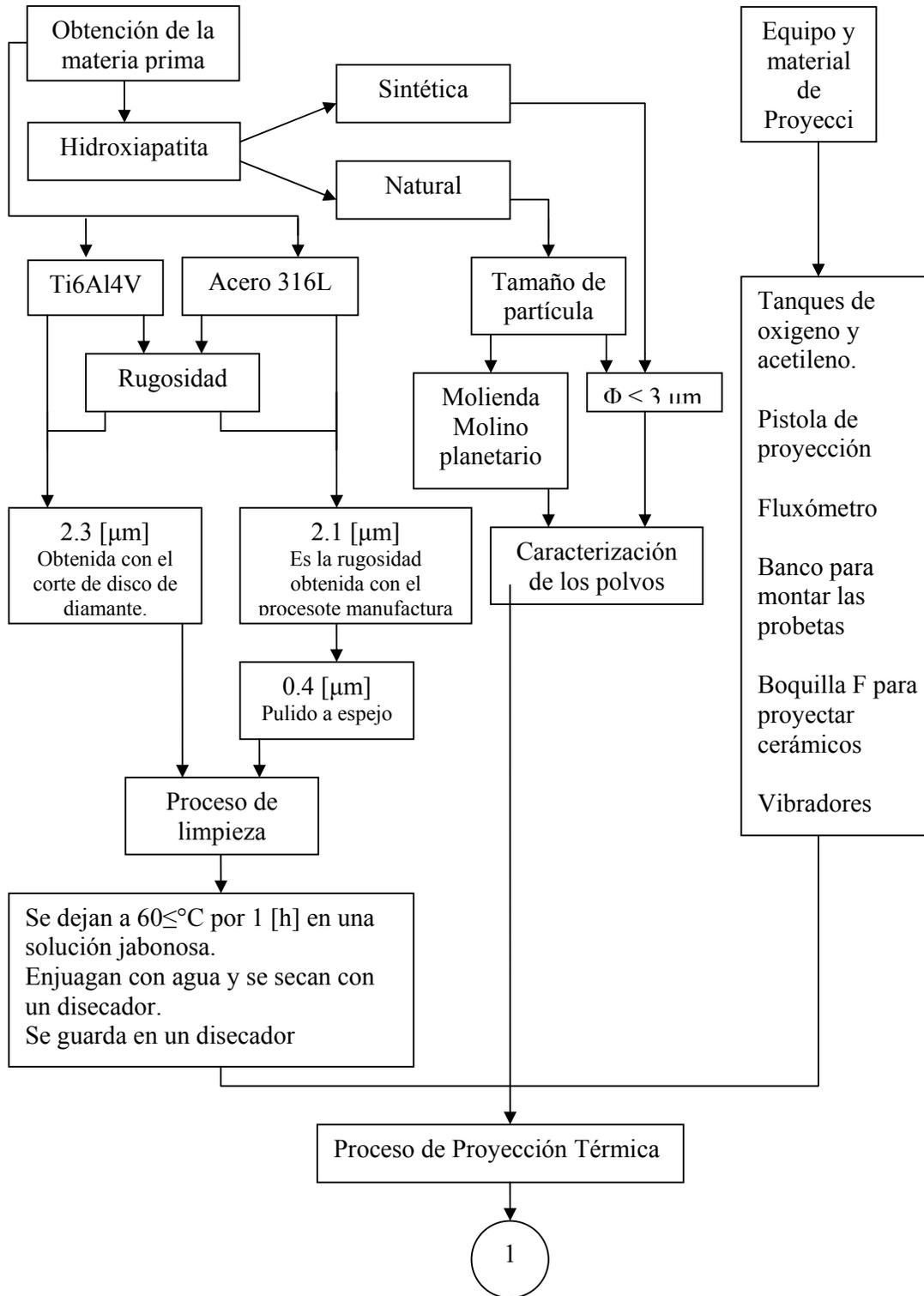
Podemos ver que, además del Ni, existen una serie de elementos presentes en estas aleaciones que nos ocupan que tienden a mantener la estructura gamma o austenítica hasta temperatura ambiente, son los elementos que llamamos **GAMMÁGENOS**: Carbono, Nitrógeno, Manganeso, Cobalto, Cobre (y Níquel).

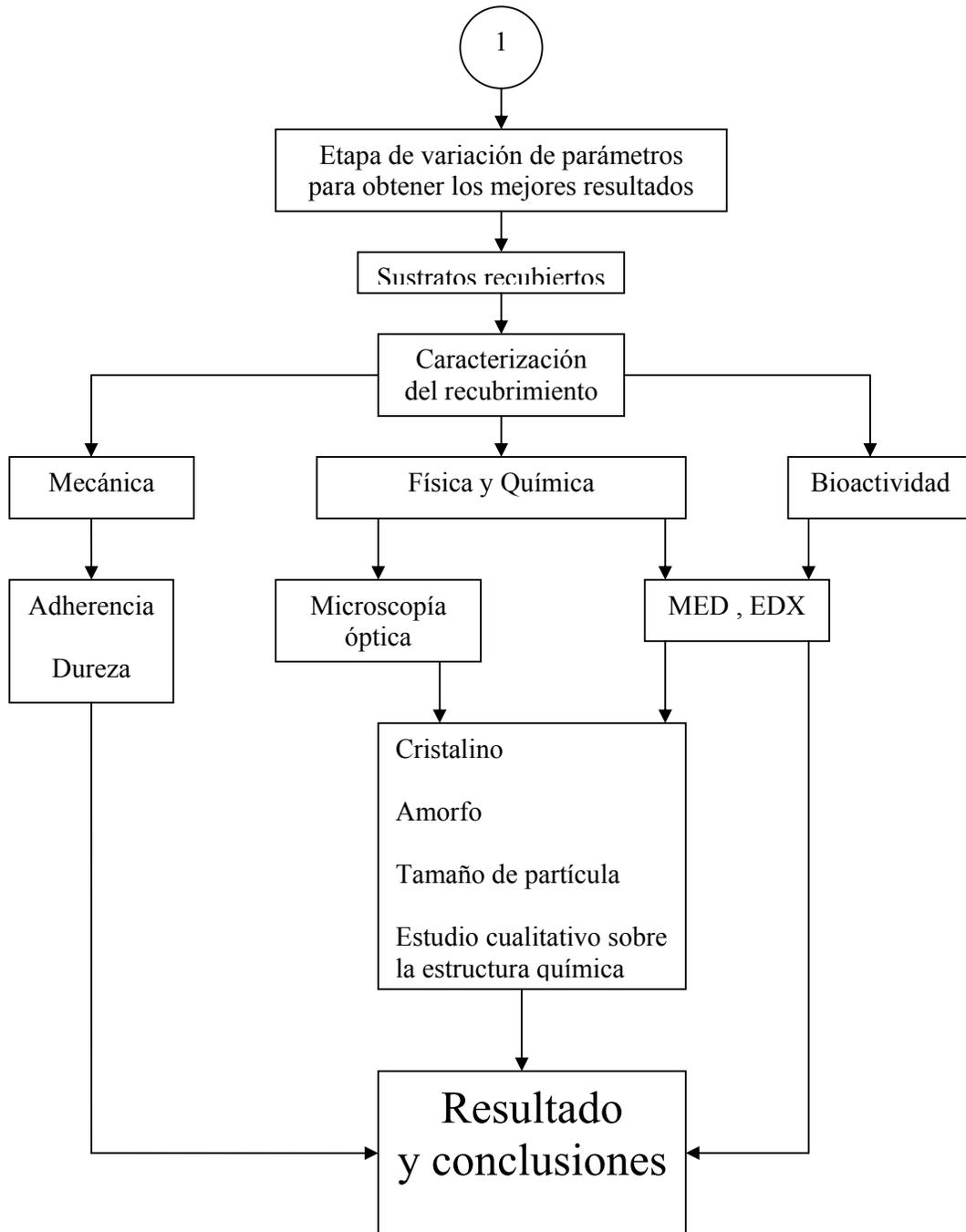
En cambio, al igual que el Cr, otro grupo de elementos tienden a facilitar la transformación hacia alfa o ferrítica, elementos que llamamos **ALFÁGENOS** y en resumen son: Hierro, Silicio, Titanio, Niobio, Molibdeno, Manganeso (y Cromo).

Para una correcta soldadura es importante predeterminar el porcentaje de los elementos de aleación para conseguir la estructura deseada en el metal de soldadura. Existen numerosos trabajos para determinar esta relación, llegándose a la obtención de unos diagramas que relacionan los diferentes elementos de aleación con la formación de estructuras y fases.

Apéndice D

**Diagrama de Flujo sobre el desarrollo del proyecto Obtención y caracterización de recubrimientos de Hidroxiapatita sobre la aleación Ti6Al4V, y el acero 316L, obtenidos por proyección térmica por flama.**





## Referencias

- [1] María Cristina Piña Barba, “La Física en la medicina”, Ejemplar # 37 de la colección la ciencia para todos, Ed. Fondo de Cultura Económica, 109-112.
- [2] Mireia Gaona Latorre, “Recubrimientos biocompatibles obtenidos por Proyección Térmica y estudio *in vitro* de la función osteoblástica”, Tesis Doctoral Capitulo 1, Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalurgica, Universidad de Barcelona, España. Junio 2007.
- [3] Michele J. Grimm, “Selection of materials for biomedical applications”, Handbook of Materials Selection. Edited by Myer Kutz, John Wiley & Sons, Inc., New York, (2002), 1165-1192.
- [4] R. P. Frankental, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, **1**(2003), 6776-6781.
- [5] J. B. Park, Y. Kon, The biomedical engineering handbook. Ed. CRC Press LLC. 2nd edition, **37** (2002), 1-18.
- [6] M. Inagaki, Y. Yokogawa, T. Kameyama, In vivo Apatite formation on Surface-modified titanium coatings prepared by reactive plasma spraying, Key Engineering Materials, **284**, (2005), 255-258.
- [7] X. Chenga, M. Filiaggib and Sharon G. Roscoe, Electrochemically assisted co-precipitation of protein with calcium phosphate coatings on titanium alloy, Biomaterials, **25** (2004), 5395-5403.
- [9] J. Apesteguy y G.S. Duffo, películas anódicas sobre titanio. Caracterización para su aplicación en implantes oseointegrables, Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, (2000) 759-765.
- [10] B. Ferrari, R. Moreno, “Conformado de materiales cerámicos por electroforésis en medios acuosos”, Bol. Soc. Esp. Cerám, Vidrio, **38** [5] (1998), 369-381.
- [11] L. Sun, C. C. Berndt, K. A. Gross, A. Kucuk, “Material fundamentals and clinical performance of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: a review”, J. Biomed. Mater. Res. (Appl Biomaterials) **58** (2001), 570-592.
- [12] D.A. Cortés, A. Medina, J.C. Escobedo, S. Escobedo, M.A. López. “Uso de sistemas bioactivos en la formación de apatita en la superficie de aleaciones base cobalto”. Bol. Soc. Esp. Ceram. **43** [5] (2004), 863-868.
- [13] I. Proubasta, “Fundamentos de Biomecánica y Biomateriales”, 1997, Ediciones Ergon S.A. 271-319.
- [14] Marta Elena Lodosa, “Características Cristaloquímicas de la Hidroxiapatita Sintética Tratada a diferentes Temperaturas”, Revista EIA, ISSN 1794-1237 número 5 p 109-118 2006, Escuela de ingeniería de Antioquia, Medellín (Colombia).

- [15] F.E. García Costales, J. M. Cuetos Mejido, “Recubrimientos de Proyección por Plasma”, Departamento de Construcción e Ingeniería de Fabricación, Universidad de Oviedo
- [16] Fundamentos de Proyección Térmica, Capítulo 3
- [17] C. Juárez Mariche, A Barba Pingarron, “Modificación de Recubrimientos de Proyección Térmica mediante haces de alta densidad de energía”, Grupo de ingeniería de superficies, Área de Materiales y Manufactura, Departamento de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, UNAM, 2004.
- [18] Raygoza Olivares Marco Antonio, “Caracterización del Proceso de Proyección Térmica por Flama en aceros de bajo carbono”, Tesis de licenciatura (Ingeniero Mecánico), Facultad de Ingeniería, UNAM, 2006.
- [19] Inano, biocompatibility [ref. 17 septiembre 2008]  
<http://www.inano.dk/sw2495.asp>
- [20] Eduardo garduño, “Caracterización del recubrimiento Cr-Ni-Fe-Si-B sobre acero de bajo carbono, generado mediante el proceso de proyección térmica automatizado”, Centro de ingeniería de superficies y acabados (CENISA), Facultad de Ingeniería, UNAM, 2008.
- [21] Eduardo Garduño, “Diseño de elementos para automatización del proceso de proyección térmica por flama”, Facultad de Ingeniería, UNAM, 2006.
- [22] Eduardo garduño, “Design for the automation of thermal spray”, UNAM, 2008.
- [23] Eduardo Garduño, “Caracterización del proceso de recubrimiento superficial mediante proyección térmica en términos de automatización, Tesis doctoral (Doctorado en Ingeniería), División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, UNAM, 2008.