



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE INGENIERIA

**PROYECCION TERMICA POR FLAMA DE HIDROXIAPATITA EN
ACERO 316L Y ALEACION Ti-6Al-4V**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO MECANICO
P R E S E N T A N :**

**JOSE CARLOS BAUTISTA HERNANDEZ
VICTOR AXEL CRUZ VAZQUEZ**

**DIRECTOR DE TESIS: M.A. JESUS ROVIROZA
LOPEZ**



AGRADECIMIENTOS

A mis padres Salvador Cruz López y Libia Vázquez Hernández que a pesar de que uno de ellos ya no está con nosotros físicamente nos sigue acompañando, también por darme la oportunidad de estudiar por que no toda la gente tiene ese privilegio de estudiar, tener el apoyo incondicional de sus padres, a sus enseñanzas que gracias a eso estoy teniendo un logro de muchos que me esperan en mi vida y por darme la vida porque si no hubiera sido por ustedes no estaría experimentando esta maravillosa experiencia que se llama vida y solo se tiene una vez GRACIAS.

A mi hermana Amalfi, gracias por ser siempre un estímulo y una persona a seguir por qué me has mostrado el camino a seguir, eres una inspiración.

A mi hermano Alexis, no pude haber pedido mejor compañero para convivir durante mi estancia en la universidad, todas las experiencias que vivimos juntos, así como tu forma particular de ver la vida y enfrentarla por todo gracias lex.

A mis amigos gracias por haberme dado la oportunidad de conocerlos y compartir la experiencia que es la UNAM.

A José Bautista a mi amigo y compañero de tesis a pesar de que hubo diferencias en ocasiones logramos sortearlas y estamos terminando la tesis te deseo suerte y mis mejores deseos para lo que venga para ti.

A los M. C. Francisco Sánchez, Ing. Jorge romero por el tiempo y apoyo para los análisis de las muestras en los microscopios.

A Ing. Raúl Valdez Navarro, el M.A. Jesús Roviroza López y al técnico Emilio Cruz Guevara gracias por el apoyo brindado para realizar los recubrimientos y el uso del equipo necesario para lograr este proyecto.

A el Dr. Arturo Barba Pingarrón, la Dra. Alba Covelo Villar, el Dr. Miguel Ángel Hernández y la Dra. Luz Marina Ocampo por el apoyo que tuvimos para el material utilizado y podernos hacer uso de los equipos del laboratorio de CENJSA

A la Dr. María Cristina Piña Barba del IJM que nos brindó material para el proyecto así como uso de equipo de laboratorio.

A el proyecto PAPIIT I5102612 por el apoyo brindado para realizar este trabajo

A la UNAM y la Facultad de ingeniería mi alma mater que me brindaron una experiencia inolvidable y no hubiera imaginado estudiar una licenciatura en otro lugar que no fuera la UNAM la máxima casa de estudios de México.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Sergio Bautista Castro y Gabriela Hernández Islas que siempre me motivaron y apoyaron a terminar mis estudios y que nunca me dejaron solo, de quienes he aprendido muchas cosas y sigo aprendiendo hoy en día, esto solo es un paso de este gran camino seguiremos adelante apoyándonos como una familia.

A mi hermano mayor Jorge Alberto quien siempre espera algo más de mí, quien siempre tiene una palabra de aliento para salir adelante, y a quien quiero muchísimo, muchas gracias hermano por todas enseñanzas y por creer en mí.

A mi hermano Julio Cesar de quien he aprendido a que todo se puede lograr en esta vida, quien me enseña día a día que la vida no es tan difícil solo hay que saber vivirla y tener un equilibrio.

A mi hermano Hector Aurelio quien me ha apoyado en muchas situaciones, quien a pesar de que no es una persona de muchas palabras, siempre está ahí en persona para apoyarte y enseñarte muchas cosas.

A mi novia, futura esposa y madre de mis hijos Ivonne Escamilla quien siempre creyó en mí, de verdad muchas gracias amorcito por tus regaños y tus palabras de aliento, ya verás que todo esto es para un mejor futuro, y gracias por ese regalo tan hermoso pececito.

A mi abuelo Aurelio Hernández Hernández a quien le prometí terminar la licenciatura te mando un abrazo donde quiera que estés muchas gracias te quiero y siempre te querré abue.

A una gran persona Axel Cruz a quien conocí en este gran periodo y quien a pesar de que tenemos caracteres muy distintos logramos el objetivo de terminar este proyecto, gracias amigo y mis mejores deseos en tu futuro.

A la Dra. Ma. Cristina Piña Barba del IIM UNAM ya que nos proporcionó material para la realización de nuestro proyecto así como también apoyo en cuestión de equipos de laboratorio.

A los profesores, Ing. Raúl Valdez Navarro, el M.A. Jesús Rouroza López y al técnico Emilio Cruz Guevara quienes nos brindaron tiempo y recursos para realizar nuestro proyecto.

A el Dr. Arturo Barba Pingarrón, la Dra. Alba Couelo Villar, el Dr. Miguel Ángel Hernández y la Dra. Luz Marina Ocampo por el apoyo que tuvimos para el material utilizado y podernos hacer uso de los equipos del laboratorio de CEMSA

A el PAPIIT 97102612 por el apoyo brindado para que elaboráramos este trabajo

A la UNAM y la FI donde aprendí muchísimas cosas y tuve experiencias inolvidables a lo largo de este periodo de formación.

INDICE

MARCO TEORICO.....	V
OBJETIVO.....	VI
CAPITULO I “PROYECCION TERMICA POR FLAMA”	1
1.1 LA PROYECCION TERMICA Y SU CLASIFICACION	1
1.2 LAS FUNCIONES Y PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS POR FLAMA	3
1.3 TIPOS DE MATERIALES Y SUS CARACTERISTICAS PARA LOS RECUBRIMIENTOS	8
CAPITULO II “REVESTIMIENTOS TERMICOS Y SU FUNCION”	9
2.1 LOS MATERIALES COMPUESTOS APLICADOS AL PROCESO.....	9
2.2 MORFOLOGIA Y SU COMPATIBILIDAD	9
2.3 TECNICAS PARA SU OBTENCIÓN	10
2.4 APLICACIONES	30
CAPITULO III “LA HIDROXIAPATITA Y SUS APLICACIONES”	33
3.1 TIPOS DE HIDROXIAPATITA	33
3.2 ESTRUCTURA, CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y MORFOLOGICA DE LA HIDROXIAPATITA NANOESTRUCTURADA.	34
3.3 PROCESOS DE OBTENCION.....	35
3.4 SÍNTESIS Y RECRISTALIZACIÓN HIDROTÉRMICA.....	37
3.6 APLICACIONES COMUNES	42
CAPITULO IV “PREPARACION DEL SUSTRATO”.....	50
4.1 CLASIFICACION DEL MATERIAL PARA APLICACIONES MÉDICAS	50
4.2 PROPIEDADES DESEABLES PARA SU RECUBRIMIENTO	54
CAPITULO V “CONTROL DE PARAMETROS Y PROCEDIMIENTO PARA EL REVESTIMIENTO”	56
5.1 OBTENCIÓN DE PARAMETROS DEL PROCESO.....	56
5.2 VARIABLES DE APLICACIÓN DISTANCIA, TIEMPO, TEMPERATURA, OTRAS	57
CAPITULO VI “EXPERIMENTACION”	58
6.1 USO Y ADAPTACIÓN DEL BANCO DE PRUEBAS.	58
6.2 GEOMETRIA Y DIMENSIONES DE PROBETAS.....	59
6.3 VARIABLES DEL PROCESO, IDENTIFICACION Y AJUSTE	60
CAPITULO VII “ANALISIS Y RESULTADOS”	61
7.1 INSPECCION Y DISTRIBUCION DE LAS PARTICULAS DE RECUBRIMIENTO	61
7.2 ANALISIS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA.....	68

7.3 CARACTERIZACION DE PARAMETROS OPTIMOS DE APLICACION	72
7.4 DIFRACCIONES DE RAYOS-X EN LOS RECUBRIMIENTOS CON HA.....	72
7.5 TAMAÑO DE PARTICULAS.	76
ENSAYO DE ADHERENCIA	79
CONCLUSIONES	81
REFERENCIAS.....	84
NOMENCLATURA	85

MARCO TEORICO

En la actualidad hay varias razones por la cual una persona puede sufrir de un problema ortopédico, o el haber sufrido un accidente por el cual requiere de un implante.

Un implante es aquel que efectúa la acción del miembro perdido o con problemas por efecto del tiempo, como puede ser el caso de una rodilla, codo, tobillo, entre otros miembros del cuerpo, en el caso de la prótesis solo se simula el miembro perdido como puede ser una pierna o un brazo, existen casos en donde el implante funciona como un apoyo o unión de algún miembro de nuestro cuerpo, como es el caso de los tornillos o clavos quirúrgicos.

Los materiales utilizados para fabricar los implantes, son los llamados biomateriales los cuales no son rechazados por el cuerpo humano ya que el rechazo se da por el desprendimiento de iones, entre estos materiales se encuentran los metales, polímeros, cerámicos y la unión de alguno de estos llamados materiales compuestos.

Se utilizaron probetas de Acero 316L y la aleación de Titanio Ti-6Al-4V que son usualmente empleadas como biomateriales. El material con el que se recubrieron las probetas de acero 316L y aleación de Ti-6Al-4V es la hidroxiapatita obtenida a partir del hueso humano o de ciertos animales, así como de diversos procesos sintéticos. El recubrimiento de hidroxiapatita favorecerá el desarrollo de tejido óseo o la osteointegración, pero no siempre será conveniente su empleo.

Para este proyecto se requiere un biomaterial que cumpla con lo siguiente:

- Una buena adherencia metal/cerámico.
- Tener buena resistencia a las variaciones de cargas mecánicas.
- Tener una alta resistencia a la fatiga.

En este caso buscamos la interacción del hueso con el biomaterial, para esta integración se puede hacer por los tres siguientes métodos:

- Por presión.
- Hacer poroso el material.
- Realizar un recubrimiento bioactivo.

En este proyecto se trabajó con el recubrimiento bioactivo.

Para lograr un desempeño duradero y óptimo de los implantes y prótesis ortopédicas, éstas deben cumplir con buenas propiedades mecánicas y estimular la osteointegración. Para lograrla, se requiere una unión química entre el hueso y el implante, para ello se utilizan aleaciones metálicas recubiertas de biocerámicos como la hidroxiapatita (HA).

Las propiedades mecánicas de las biocerámicas son insuficientes para soportar el cuerpo en movimientos, por lo tanto se usan aleaciones de metales como son el Acero 316L y aleaciones de titanio como Ti6Al4V, las cuales están diseñados para utilizarse especialmente en el cuerpo humano. Existen casos de inflamación y dolor debido al desprendimiento de iones metálicos de la prótesis o implante, lo cual hace que nuestro organismo rechace este implante y se tenga que volver a tomar un tratamiento quirúrgico.

Este proyecto consiste en el desarrollo de un procedimiento para generar recubrimientos sobre acero inoxidable 316L y Ti6Al4V usando la técnica de proyección térmica por flama, con la finalidad de desarrollar implantes potencialmente osteointegrables.

OBJETIVO: Con la utilización del proceso de recubrimiento superficial, de proyección térmica por flama obtener los parámetros de deposición de Hidroxiapatita sobre Acero 316L y Aleación Ti-6Al-4V y evaluar las características del recubrimiento obteniendo para su utilización en piezas destinadas a implantes diversos.

CAPITULO I “PROYECCION TERMICA POR FLAMA”

1.1 LA PROYECCION TERMICA Y SU CLASIFICACION

La proyección térmica es un término genérico para un grupo de procedimientos que pueden producir recubrimientos se pueden aplicar materiales de tipo metálico y no metálico (cerámicas en algunos casos) Estos procesos se agrupan en tres categorías principales: Proyección por flama, arco eléctrico y por arco de plasma.

Estas fuentes de energía se utilizan para calentar el material de recubrimiento (en forma de polvo, alambre, o varilla) a un estado fundido o semi-fundido. Las partículas resultantes son calentadas aceleradas y propulsadas hacia una superficie preparada. Tras el impacto, forma un enlace con la superficie. Las "splats"^[1] pueden someterse a velocidades de enfriamiento muy altas, típicamente por encima de $10^6 \frac{k}{s}$ para metales. Una ventaja importante de los procesos de proyección térmica es la amplia gama de materiales que pueden ser utilizados para producir recubrimientos.

Virtualmente, cualquier material que se funde sin descomposición puede ser utilizado. Una segunda ventaja importante es la capacidad térmica de más procesos de proyección para aplicar recubrimientos a sustratos sin que sea significativa la entrada de calor. Así, los materiales con puntos de fusión muy altos, como el tungsteno, se puede aplicar a las partes tratadas con calor finamente mecanizadas, sin cambiar las propiedades de la pieza y sin distorsión térmica excesiva. Una tercera ventaja es la capacidad, en la mayoría de los casos, a quitar y reponer recubrimientos desgastados o dañados sin cambiar propiedades de la pieza o dimensiones. Una desventaja es la naturaleza de línea de visión de estos procesos de deposición. Estos sólo pueden recubrir lo que la antorcha o pistola puede "ver." Por supuesto, también hay limitaciones de tamaño. Es imposible para recubrir pequeñas cavidades profundas en las que una antorcha o pistola no caben.

PROYECCION TERMICA

El mapa mental que se presenta en la figura 1.1, muestra los tres principales procesos de revestimiento: flama, arco de plasma, y de arco eléctrico, con muchos de sus subconjuntos. ("Proyección en frío") Cada uno de estos procesos abarca muchos más grupos, y cada uno tiene su propio rango característico de temperatura, entalpía, y la velocidad. Estos atributos a su vez ayudan a el desarrollo de características del recubrimiento que son únicos para cada proceso, en los términos más simples que incluyen, adherencia, porosidad, inclusiones (por lo general óxidos), y dureza. Los recubrimientos pueden generarse si las partículas pueden deformarse plásticamente en el momento del impacto con el sustrato, que sólo puede ocurrir si son fundidas y son lo suficientemente rápido transportadas al sustrato. Su calentamiento y aceleración son prácticos si se producen en una corriente de gas. Por lo tanto, una clasificación de técnicas de proyección se basa en la generación de tales flujos. El mapa mental muestra algunos de los métodos de generación de corrientes de los gases. Algunas otras fuentes de entrada de energía, también son posibles. Un haz de láser puede generar un plasma de volumen pequeño que puede ser "teóricamente" utilizada para la proyección.

Estas demandas generan los "ejes" para la creación de nuevas técnicas. Estos ejes están relacionados con las técnicas caracterizadas por lo siguiente:

- *Alta energía cinética de las partículas proyectadas*, estar en contacto con chorros o flamas de alta velocidad, pero que tienen una temperatura relativamente baja.
- El "tiempo de proyección" es corto y su impacto sobre el sustrato sin ser fundidos

- *Atmósfera controlada* que rodea al agente fundente. La atmósfera modifica la composición química del chorro o de sus propiedades físicas.

- *Alta productividad* con un alto rendimiento del material de proyección. Los flujos o flamas en estas técnicas suelen ser más voluminosos con respecto a otros. Esta familia de técnicas se puede subdividir en recubrimientos de:

- Alta calidad
- Baja calidad

- *Recubrimiento nano-estructurado* permite a pequeños granos de cristal ($d < 100$ nm) ser obtenidos dentro de los recubrimientos. Esta familia de técnicas ha producido modificaciones a las técnicas existentes de mantener el tamaño de los granos (y eventualmente el espesor de los recubrimientos) pequeños. Estas técnicas utilizan polvos muy finos (aglomerados o no) o precursores como suspensiones o soluciones líquidas que transforman el material en el recubrimiento deseado.

Las modificaciones en las técnicas existentes están relacionadas principalmente con el diseño de alimentadores del material de proyección y de los inyectores

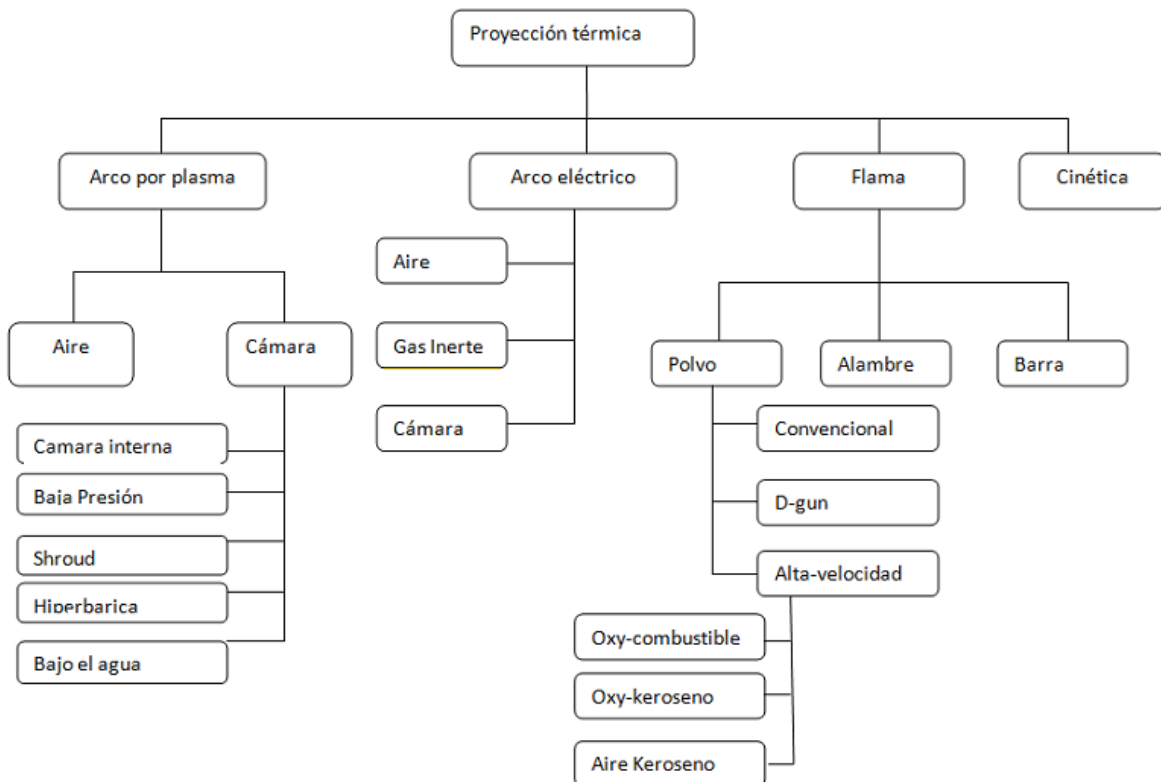


Figura 1.1. Principales métodos de proyección y sus derivaciones (Handbook of Thermal Spray Technology, 2004)

1.2 LAS FUNCIONES Y PROPIEDADES DE LOS RECUBRIMIENTOS POR FLAMA

DESCRIPCIÓN DE LOS PRINCIPALES METODOS DE PROYECCIÓN TÉRMICA PROYECCIÓN POR FLAMA

La proyección por flama (Flame Spray -FS- en inglés) es, cronológicamente, la primera técnica de proyección. Fue desarrollada por el ingeniero suizo Schoop al comienzo del siglo XX. Este proceso se utilizó inicialmente para los metales de bajo punto de fusión, tales como estaño o plomo, y luego se extendió a metales más refractarios e incluso cerámicas.

PRINCIPIOS

Proyección Térmica por flama utilizando polvos (FS-Powder)

La energía química del combustible (acetileno con oxígeno) se utiliza para generar una flama. La entrada del gas es axial (1) y el polvo (2) se puede introducir axialmente o perpendicularmente a la flama (3). Varillas o alambres se pueden utilizar en lugar de polvo. Las partículas se funden en la flama (6) y se aceleraron en la dirección de la pieza de trabajo (4).

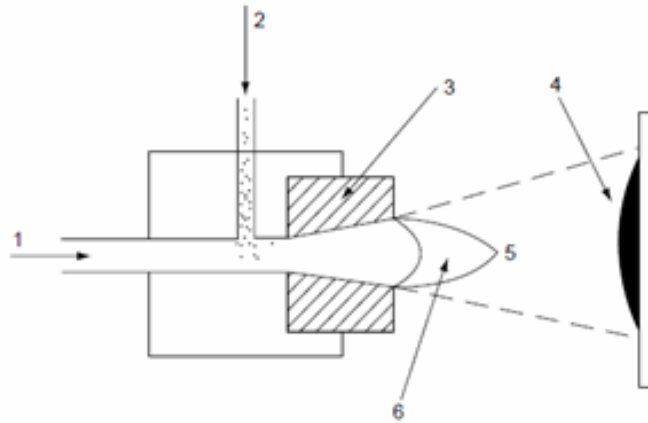


Figura 1.2 En un soplete de pulverización por flama. (Lech Pawlowski, 2008)

Proyección térmica por flama utilizando alambre (FS-WIRE)

En la flama utilizada para proyectar alambre o varillas, una flama es también generada por la combustión de gas (2) en oxígeno (1). La flama funde el extremo del alambre (4) que se convierte en atomización por aire comprimido (3) para formar gotas. Estos forman una corriente (5) y son impulsados hacia el sustrato.

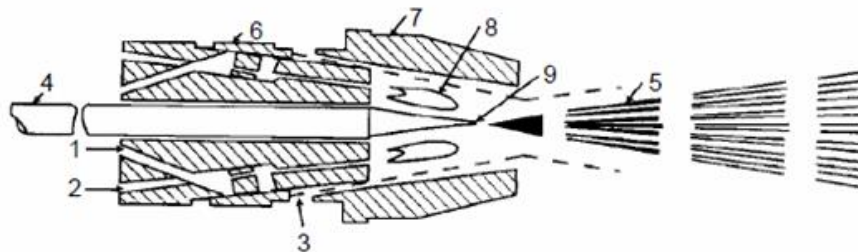


Figura 1.3 Esquema de proyección térmica por flama con alambre (Lech Pawlowski, 2008).

Los parámetros del proceso

Flama

- Composición del gas de Trabajo: relación de oxígeno-combustible puede variar de 1:1 a 1.1:1, lo que resulta en una atmósfera de carburización u oxidante, respectivamente.
- Temperaturas de la flama están en el rango de 2700 °C a 3000 °C.
- Velocidades de la flama están en el intervalo de 80 a 100 $\left(\frac{m}{s}\right)$.
- Las tasas de flujo de los gases y presiones de trabajo dependen del tipo de antorcha.

Polvo

- *Propiedades químicas*: composición química, la distribución de elementos, fases de cristal y su distribución. Aunque los metales, aleaciones y cerámica se utilizan en la mayoría de las aplicaciones, los polímeros también se pueden rociar mediante el uso de antorchas especialmente diseñadas propuestas por algunos fabricantes [2].
- *Propiedades físicas*: densidad, punto de fusión, el calor latente de fusión y la presión de los gases.
- *Morfología de partículas*: una forma esférica se desea con el fin de facilitar manipulación de los polvos.
- *Distribución de partículas*: una distribución estrecha es deseable con el fin de mejorar la eficiencia de la proyección.
- *Partículas de tamaños*: por lo general en el rango de 5-100 (μm).
- *Velocidad de alimentación*: varía de 50 a 100 $\left(\frac{gr}{min}\right)$

Varillas o alambres

- *Composición química*:
 - Varillas de cerámica, tales como, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, TiO_2 , Cr_2O_3 , etcétera
 - Los cables son metales, tales como, Mo, Zn y Al o aleaciones, tales como, latón y acero inoxidable, además de *aleaciones auto fundentes*, etc.
- *Diámetro de alambres o varillas*: están en los rangos de 3 a 6 mm (con frecuencia, 2.3, 3.17 y 4.75 mm).
- *Velocidad de alimentación*: varía desde 40 hasta 650 $\left(\frac{gr}{min}\right)$, con la deposición resultante en una eficiencia de un recubrimiento 100 μm aproximadamente

Inyección de Polvo

- *Dirección de inyección*:
 - Radial: en equipos más antiguos de proyección.
 - Axial: en equipos modernos de proyección.
- *Alimentadores de polvo*:
 - Alimentación gravitacional de los más utilizados.
 - Rotación de placa en los más modernos.
- *Caudal de gas portador*: 3 a 5 dm^3 .

Parámetros de procesamiento principales

- *Distancia de proyección* está en el rango de 120-250 mm.
- *Atmósfera de proyección* es aire.
- *Temperatura del sustrato en la superficie*:
 - En caso de mantenerse en el rango de 100 a 200 °C, al proyectar las cerámicas en metales con el fin de evitar las tensiones residuales.
 - Cuando la fusión del recubrimiento es auto-fundente, la temperatura puede subir hasta 700 °C.
- *Post-tratamiento* con el fin de mejorar la densidad:
 - Fusión de capas de *aleaciones auto fundentes*.
 - Horno de recocido.

PROPIEDADES DEL RECUBRIMIENTO

La fuerza de enlace se determina mediante la prueba de adherencia (en tracción) y puede llegar a 60MPa para tipo de aleaciones NiAl o incluso 70 MPa para los auto-fundentes. Los valores típicos están en el rango de 15 MPa para los recubrimientos cerámicos a 30MPa para metales y aleaciones. Las porosidades están en el rango de 10 a 20% (recubrimientos auto fundentes son, después del tratamiento térmico, prácticamente 'Libre de poros') y espesores típicos están en el rango de 100 a 2500 μm .

Proyección Térmica Por Arco Eléctrico (AS)

PRINCIPIOS

Dos cables (5), siendo electrodos consumibles de arco, se han extraído de carretes y forman una gota de líquido debido al calentamiento del arco (4). La gota es soplada por el gas de proyección (1). El gas atomiza la gota fundida y propulsa las partículas finas (3) hacia un sustrato.

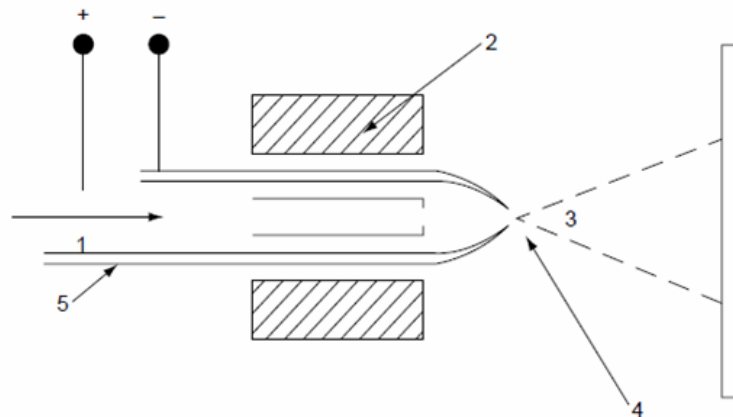


Figura 1.4 Un diagrama esquemático de una pistola de arco eléctrico (Lech Pawlowski, 2008)

Los parámetros del proceso

Arco voltaico

- *Energía eléctrica:* está normalmente en el rango de 5 a 10 Kw;
- *Temperatura del arco:* puede llegar a 5800°C con una corriente de 280A.
- *El voltaje del arco:* típicamente en el rango de 20-40V -con una tensión creciente correspondiente al aumento en los tamaños de las gotas proyectadas.

Alambres

- *Materiales:* todos los materiales conductores son aplicables. Estos son tradicionalmente metales, tales como Zn, Al o aleaciones de Mo o como NiCr, Cables de NiAl o NiCrAl, etc. El núcleo de los cables se compone de dos fases, es decir, la envoltura y el relleno, como por ejemplo un WC-W₂C de relleno dentro de una funda de Co y típicamente la cubierta corresponde a aproximadamente el 50% de la composición total. Los materiales compuestos también pueden ser depositados por una combinación de un arco eléctrico y proyección por HVOF.
- *Diámetro:* por lo general 1,6 a 5,0 mm.
- *La velocidad de las partículas:* las partículas fundidas pueden alcanzar velocidades hasta $150\left(\frac{m}{s}\right)^{[3]}$.

Parámetros de procesamiento principales

- *La tasa de deposición* está en el intervalo de 50 a 1000 $\left(\frac{gr}{min}\right)$. Algunos fabricantes anuncian 'tasas de deposición de hasta $3300\left(\frac{gr}{min}\right)$;
- *Distancia de proyección:* 50 a 170 (mm);

- *Atmósfera proyección* es aire, pero un soplete de proyección con arco se puede instalar en un vacío, o atmósferas reactivas o inertes.
- *Atomización de gas* es por lo general aire, pero puede ser nitrógeno o una mezcla de oxígeno con gas combustible^[4].
- *La presión de proyección* del gas está en el intervalo de 0,2 a 0,7 (MPa).
- *Velocidad de flujo del gas de proyección* está en el intervalo de 20-1300 ($\frac{dm^3}{min}$).
- *Post-tratamiento* con un horno se puede hacer recocido se aplica con el fin de mejorar las densidades y resistencias de la unión de los recubrimientos.

Proyección por plasma en atmósfera (APS) PRINCIPIOS

El generador de plasma, representado en la figura, se compone de un ánodo circular (1), por lo general de cobre, y un cátodo de tungsteno toriado (2). La descarga de arco eléctrico, con el apoyo de un generador a través de los conectores (3, 4) calienta los gases de trabajo (5), que se expanden en el ambiente, para la formación de un flujo. El polvo (6), suspendido en un portador de gas, se inyecta en el flujo. Las partículas del polvo después de haber sido derretidas y aceleradas hacia sustrato, se impactan y forman el recubrimiento.

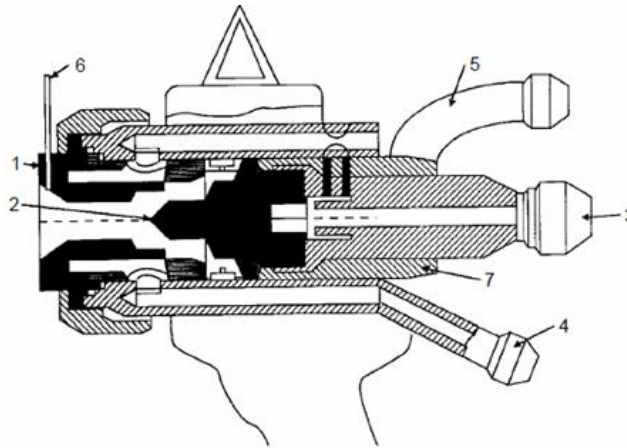


Figura 1.5 La antorcha de proyección por plasma se basa en el *tipo del plasma Gerdien generador*. El proceso de proyección con el uso de un plasma ha sido patentado por Gage (1962), así como por Giannini y Ducati (1960) (Lech Pawlowski, 2008).

Los parámetros del proceso

Arco Plasma

- *Composición de gases de trabajo*: normalmente Ar o mezclas de (Ar+H₂), (Ar+He) y (Ar+N₂), algunas veces N₂ y una mezcla de (N₂+H₂), con una velocidad de flujo típico aproximadamente 40 a 50 dm³, pero en algunas instalaciones pueden llegar a 80 dm³. Las pistolas de alta energía utilizan el flujo en tasas tan altas como 500 dm³. Algunos fabricantes proponen una composición de tres gases, tal como (Ar+He+H₂) o (Ar+He+N₂). Cada gas tiene su propio papel en la formación de un plasma.

-El Ar estabiliza el arco en el interior de una boquilla;

-El N₂ o H₂ mejoran la transferencia de calor a las partículas, debido a su alta conductividad térmica. Mezclas ternarias de gas están disponibles comercialmente^[5]. El vapor de agua forma un gas de plasma en una antorcha estabilizada (consumo de agua es de aproximadamente 5 dm³), reactiva los gases de formación de plasma, incluidos los hidrocarburos o dióxido de carbono.

La antorcha de la generación de un plasma reactivo debe ser, equipada con un cátodo de grafito. Un arco se caracteriza por una corriente eléctrica de unos pocos cientos de amperios y una tensión que depende de dos parámetros principales:

- La distancia entre el cátodo y el ánodo (una distancia mayor aumenta el voltaje);

- La elección de gas secundario (gases diatómicos, como el hidrógeno, aumenta la tensión del arco). Tensiones de arco típicas en antorchas de plasma, están un rango de 30 a 70 (V) [6]. La temperatura del plasma en una antorcha típica es de unos 13700°C y su velocidad en la salida de la boquilla puede llegar a $800 \left(\frac{m}{s}\right)$. La temperatura se incrementa hasta 27700°C, la velocidad llega a $2900 \left(\frac{m}{s}\right)$ en una instalación de alta potencia de proyección por plasma.

La energía de la combinación principalmente influye en el grado de fusión de las partículas proyectadas. Esta es la razón de que las mezclas de un gas monoatómico con un gas molecular pueden lograr la fusión de las partículas, así como sus altas velocidades durante la proyección, el monoatómico se utiliza como un gas secundario, debido a su alta conductividad térmica y su capacidad para formar un estrecho flujo para la proyección.

- *La energía eléctrica* es de hasta 80 [Kw] en antorchas de plasma típicas, pero puede llegar a 200 [Kw] en otras antorchas o incluso 250 [Kw] en las de alta potencia.

- *Geometría de los electrodos*: la punta del cátodo debe tener diferentes formas para los diferentes gases de trabajo. La geometría (perfil, diámetro) de un ánodo influye en el patrón de flujo de plasma, la temperatura y la velocidad.

Por ejemplo, la aplicación de un ánodo-tobera convergente-divergente es indicada para reducir las fluctuaciones de tensión del arco. El arco eléctrico, el ánodo y el cátodo, tienen deterioro y desgaste en uno o más lugares. En algunas aplicaciones, por ejemplo, *rollos de corona*, es necesario monitorear este deterioro con el fin de reducir el contenido de metales transferido desde el ánodo o el cátodo en el recubrimiento. El desgaste de los electrodos se produce debido a la alta densidad del flujo de calor alcanzado en un punto del arco, $10^8 \left(\frac{W}{m^2}\right)$

- *Estabilización del plasma*: se consigue normalmente utilizando una protección o vórtice de gas de trabajo.

Polvo

- *Los tamaños de las partículas* son por lo general en el rango de 20-90 (μm)
- *Tipo de polvo*: los polvos más utilizados son óxido de cerámicas.

Inyección de Polvo

- *Dirección de inyección*:

- Radial: en una antorcha típica para la proyección de plasma; puede estar fuera de la boquilla del ánodo o dentro de él

- Axial: tres cátodos linterna [7].

- *Ángulo de inyección*: por lo general 90° o 60° aunque a veces hacia atrás o hacia abajo del chorro de plasma;

- *Puertos de inyección*: a menudo uno, aunque a veces dos o tres; múltiples inyectores permiten la proyección de recubrimientos compuestos

- *Alimentadores de polvo*: por lo general es utilizado un plato giratorio;

- *Tasa de alimentación de polvo* es típicamente en el intervalo de 50 a $100 \left(\frac{gr}{min}\right)$, pero puede alcanzar los $200 \left(\frac{gr}{min}\right)$ en HPPS (proyección de alta potencia por plasma) o antorchas de inyección axial. Valores tan altos como $165 \left(\frac{gr}{min}\right)$ han sido reportados en una antorcha de agua-estabilizada.

- *Tasa de flujo del gas portador* está en el rango de 3 a $10 \left(\frac{dm^3}{min}\right)$.

Parámetros de procesamiento principales

- *Distancia de la proyección* está en el intervalo de 60 a 130 (mm).
- *Atmósfera de proyección* es aire.
- *La velocidad lineal de la antorcha con respecto al sustrato* está en el rango 50 a 2000 $\left(\frac{mm}{s}\right)$.
- *La temperatura del sustrato* es un aspecto importante cuando se proyecta cerámica en metales debido a la generación de tensiones residuales. En tales casos, la temperatura debe estar en el rango de 100 a 200°C.
- *Tratamiento post-proyección:*
 - Horno de recocido;
 - Tratamiento con láser,
 - Tratamiento de Spark-plasma.

1.3 TIPOS DE MATERIALES Y SUS CARACTERISTICAS PARA LOS RECUBRIMIENTOS

Los materiales utilizados en la proyección térmica son principalmente polvos, barras y cables, los alambres están hechos de metales o aleaciones y se utilizan principalmente en proyección por flama, de arco ya sea de plasma o eléctrico, los alambres pueden estar hechos de:

- Metales, tales como Al o Zn;
- Aleaciones, como él Ni + 5% en peso de Al^[8] o Ni + 18% en peso de Cr + 6% en peso de Al^[9].
- Compuestos que son alambres tubulares, que se muestran en la Figura 1.6, que contienen una cubierta metálica (Co o FeCr) y un relleno hecho de un material duro, tal como WC o Cr₃ C₂.

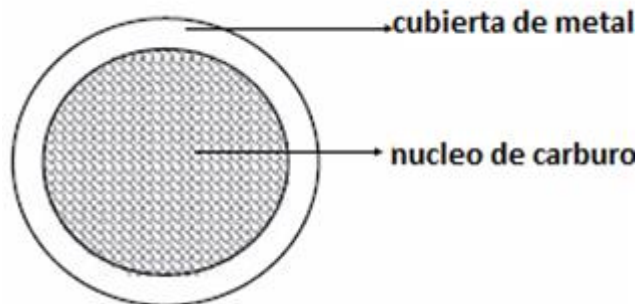


Figura 1.6 Alambre con núcleo, tiene cubierta de metal con un núcleo de carburo de tungsteno (Lech Pawlowski, 2008).

Un cable típico tiene un diámetro exterior que oscila entre 2,4 y 5 (mm). Dos diámetros se utilizan con mucha frecuencia, es decir, 3,18 (mm) (1/8 pulgadas) y 4,76 (mm) (3/16). Barras de cerámica se utilizan a veces en proyección por el uso de una antorcha de combustión. Un proceso de proyección de flama con varilla conocido es Rokide™, que permite al óxido de cerámica depositarse. Una importante ventaja del alambre y la varilla de proyección es que las partículas fundidas son casi de tamaño individual. Sin embargo, las técnicas de deposición de arco o flama con alambre producen recubrimientos porosos en lugar de reducir considerablemente esta ventaja.

En la actualidad, se usan principalmente polvos en la proyección térmica, teniendo en cuenta lo anterior, en el siguiente capítulo conoceremos algunos de los métodos de fabricación de polvo que se utilizan.

CAPITULO II “REVESTIMIENTOS TERMICOS Y SU FUNCION”

En general hay una gran variedad de materiales para generar este tipo de recubrimientos pero más que nada hay que conocer cuál es el material adecuado para nuestro recubrimiento y a qué tipo de condiciones va estar sometido desgaste, corrosión, fricción, etc. También es importante conocer que tamaño de grano (este caso porque se está utilizando una pistola de polvos) ya que eso facilitará tener en cuenta las fluidez del material

2.1 LOS MATERIALES COMPUESTOS APLICADOS AL PROCESO

Un recubrimiento por proyección térmica se puede caracterizar por un conjunto de parámetros especificados relacionados con sus futuras aplicaciones, tales como la resistencia al desgaste, al calor, resistencia eléctrica, etc. Estos parámetros dependen fuertemente del material en polvo y el proceso de proyección. El proceso puede modificar las propiedades del material inicial durante el trayecto de la partícula en la flama y en su esparcimiento sobre el sustrato. Las modificaciones pueden resultar en la reducción de material o, la oxidación, la solidificación rápida, fenómenos de enfriamiento y otros. Una sabia elección de polvo debe incluir consideraciones de todas las modificaciones posibles, Para tomar ventaja del proceso de deposición y crear un valor añadido, es decir, un recubrimiento con propiedades especialmente buenas.

2.2 MORFOLOGIA Y SU COMPATIBILIDAD

La investigación de nuevos materiales inteligentes es una de las tareas más importantes en las empresas de fabricación de polvo, ya que tienen que cumplir con propiedades que ayudaran a crear un mejor recubrimiento. Estas propiedades se pueden dividir, a grandes rasgos, en las físicas y químicas.

Características físicas:

- Granulometría.
- Morfología interna y externa.
- La densidad y fluidez aparente.
- Propiedades térmicas, incluyendo el uso del análisis térmico diferencial (DTA) y el análisis termogravimétrico (TGA).

Características químicas:

La propiedad química fundamental más importante es el enlace químico. El tipo de enlace determina muchas de las propiedades importantes de las capas y recubrimientos en los materiales, se generan a partir de:

- *Enlaces iónicos* se encuentran en materiales químicamente estables e inertes, tales como Al_2O_3 y ZrO_2 .
- *Enlaces covalentes* se encuentran en materiales fuertes y resistentes, como diamante, carburo de silicio y Si_3N_4 .
- *Enlaces metálicos* se encuentran en materiales muy adherentes y resistentes, tales como muchos metales (ejemplo, Ti y Ta) y también algunos carburos (ejemplo, WC y TiC) y nitridos (ejemplo Ta y CrN).

Las siguientes propiedades químicas determinan la calidad de los recubrimientos:

- Composición química.

- Contenido de fase.
- Distribución de los elementos.

Materiales para proyección térmica también incluyen cintas adhesivas y revestimientos selladores (epoxi o resinas de silicona).

2.3 TECNICAS PARA SU OBTENCIÓN.

METODOS DE PRODUCCION DE POLVOS

Los siguientes tipos de polvos se utilizan actualmente en proyección térmica:

- Metales, por ejemplo, molibdeno o níquel;
- Aleaciones, por ejemplo, una *aleación auto fundente* de Ni + 16% en peso de Cr + 3.5% en peso de B +3.5% en peso de Si +45% en peso Fe 1% en peso de C,
- Oxido de cerámicas, por ejemplo, Al_2O_3 .
- Oxido de aleaciones, por ejemplo, $ZrO_2 + 8\%$ en peso $Y_2 O_3$
- *Cermet clads*, por ejemplo, grafito + 20% en peso de Ni.
- *aglomerados cermet*, por ejemplo, 3 WC + Co 12% en peso.
- Carburos, por ejemplo, $Cr_2 C_3$
- Clads compuestos, por ejemplo, AlSi + 47% en peso de poliamida y aglutinante orgánico 6% en peso.

Los polvos pueden ser introducidos en un chorro o una flama, ya sea como una suspensión en un gas portador o como una suspensión en un líquido. Este último permite el procesamiento de partículas muy pequeñas y es útil para obtener recubrimientos nano-estructurados. Los métodos industriales de fabricación de polvo dependen principalmente de los tipos de materiales utilizados.

Los métodos de fabricación de polvo mencionados, se presentan en la Tabla 2.1 los métodos de preparación de polvo que se muestran en esta tabla no pretende ser un tabla completa pero es más bien una mezcla de los métodos que ya están en uso industrial con los que están a punto de ganar popularidad.

Tabla 2.1 Métodos de manufacturación de polvos por diferentes tipos de materiales

Metales y aleaciones	Cerámicos	Recubrimientos Compuestos	Compuesto de aglomerado
Atomización en vacío gas inerte, aire o agua	Fusión o sinterización y Trituración de secado por aspersión	Recubrimiento químico Recubrimiento poroso	Secado por pulverización
Fusión o sinterización y trituración	SHS ^a		SHS ^a
MF ^b	Sol-Gel		
	Método fase gaseosa	MS ^b	MS ^b

^aSHS síntesis de auto propagación y alta temperatura

^bMS mecano síntesis

El método de preparación de polvo más versátil, es por atomización el cual permite que cualquier tipo de pequeñas partículas de material que se mantiene junto con un aglutinante orgánico en un gran aglomerado esférico. Sin embargo, el proceso por atomización no es un método barato para el desarrollo de polvo. Esto es debido a que la compra de una instalación adecuada, junto con la optimización de parámetros de procesamiento o "alquilar" el servicio de una empresa especializada para desarrollar un polvo, son caros. Para ahorrar tiempo y dinero, se puede modificar fácilmente la composición mediante la mezcla de diferentes polvos.

La mezcla se debe hacer con cuidado y atención adicional, con el fin de evitar la separación de los polvos en la inyección a la antorcha

ATOMIZACION

La atomización se aplica principalmente a la fabricación de polvos de metal y aleaciones. Un proceso típico consiste en fundir el metal en un calentador inductivo (1, 2), la masa fundida (3) se vierte a continuación en un embudo previamente calentado (4) que tiene una salida calibrada (5) y va hacia abajo como un líquido (6) en la boquilla (7). En el interior se introduce la boquilla, bajo alta presión, el medio de atomización que es por lo general un gas o agua (8). El metal se solidifica durante la caída libre y con esto se forman pequeñas partículas del polvo. (9). Los parámetros más importantes en el proceso de atomización se recogen en la siguiente tabla 2.2:

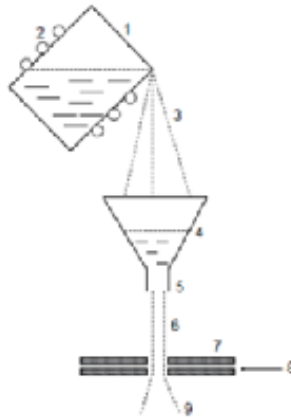


Figura 2.1 Ilustración del proceso de atomización de metales (Lech Pawlowski, 2008).

Tabla 2.2 Los parámetros más importantes que influyen en el proceso de fabricación de polvo para proyección

Elemento de proceso	Parámetros
Ambiente	- En el interior del calentador. - Dentro de la torre de atomización.
Metal fundido o aleaciones	- Composición química. - Parámetros físicos como viscosidad, tensión superficial, punto de ebullición y de fusión. - Diámetro de salida del embudo. - Velocidad de fundición
Medios de proyección o atomización	- Gas o líquido. - Presión. - Velocidad. - Viscosidad.
Boquilla	- Diámetro. - Angulo
Torre de atomización	- Altura. - Enfriamiento.

Ciertas aplicaciones de polvos demandan que sean virtualmente libres de oxígeno. El contenido de oxígeno depende de los siguientes parámetros del proceso. Que dan el polvo puro (parte superior de la lista) o el puro menos (parte inferior de la lista):

- Atmósfera dentro de la cámara de fusión:
 - Generación de vacío;
 - Con un gas inerte;

- Atmósfera de aire.
- Medio de atomización:
 - Gas;
 - Agua.
- Medio de enfriamiento en la torre de atomización:
 - Gas;
 - Agua.

El gas inerte y la atomización de vacío se utilizan con frecuencia para producir polvos inter-metálicos de alta pureza, tales como Ni_3Al , Ti_3Al o $FeAl$. El medio de enfriamiento influye en la forma geométrica de las partículas atomizadas. Las partículas de polvo atomizadas de agua son a menudo irregulares, mientras que las partículas de polvo de gas-atomizadas podrían ser esferas ideales (Figura 2.2), esferas con satélites pequeños o de forma esférica.

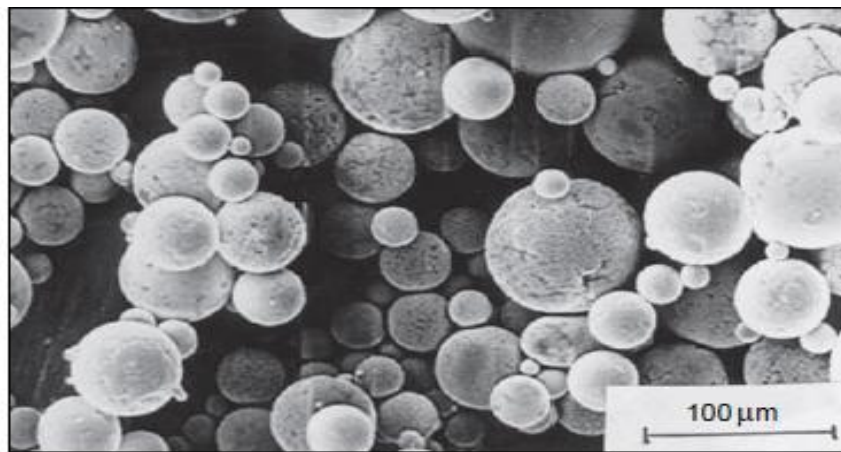


Figura 2.2 Micrografía electrónica de barrido (electrones secundarios) de un polvo de gas pulverizado de una aleación auto-fundente que tiene una composición (en% en peso) de Ni+ 16Cr 4.5Fe + 3.5B+ 3.5Si +1 C (aumento x240) (Lech Pawlowski, 2008).

El enfriamiento determina, la composición de las partículas del polvo. Algunos polvos disponibles comercialmente producidos por la atomización se presentan en la Tabla 2.3. Los polvos producidos por atomización tienen pequeñas porosidades internas y excelentes propiedades de fluidez que se derivan de sus formas esféricas

Tabla 2.3 Polvos comerciales producidos por gas, gas inerte y agua

Tipo de polvo	Composición química (Wt%)	Aplicación	Medio de atomización	Tamaño de grano (μm)	Nombre comercial
Aleación cobalto	Co+32Ni+21Cr+8Al+0.5Y	Corrosión de temperatura revestimiento de unión TBC	Gas inerte	-45+10	CO-210-24
Aleación níquel	Ni+22Cr+10Al+1Y+Ni+(18-21)Cr	Capa de adherencia	Gas	-106+56	Amdry 962 ^b
			Agua	-45+22	Amperit 250.1 ^c

TBC recubrimiento de barrera térmica, Amdry polvos manufacturado por Sulzer Metco, Amperit polvos manufacturados por HC Starck

SINTERIZACION O FUSION

Los óxidos, carburos y polvos cermet pueden ser fabricados por sinterización o fusión, las partículas de polvo resultantes son 'bloques' e irregulares, lo que dificulta su capacidad de flujo al grado de ser relativamente pobre esta capacidad en este tipo de polvos.

Para mejorar estos parámetros, se pueden enviar esferoidización en flama o en plasma. Las condiciones de esferoidización necesitan, ser optimizadas cuidadosamente a fin de evitar (si no se desea) una formación interna de porosidad. La fabricación de polvos típicos preparados por la fusión o sinterización se está discutiendo mediante el uso de los ejemplos de óxido de cromo y tungsteno con carburo de cobalto.

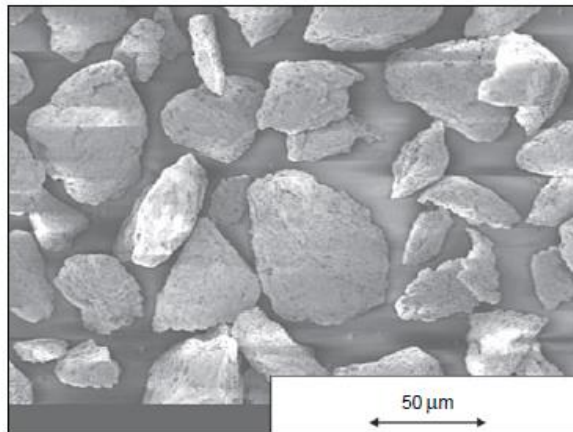


Figura 2.3 Micrografía electrónica de barrido (electrones secundarios) de un WC-CoCr polvo cermet comercial descrito en la Tabla 2.4 (Lech Pawlowski, 2008)

Tabla 2.4 Se muestran polvos comerciales típicos fabricados por sinterización, fusión y trituración

Tipo de polvo	Composición química (wt%)	Aplicaciones	Método de producción	Tamaño de grano (μm)	Nombre comercial
Oxido puro	99.5Cr ₂ O ₃		Fusión y trituración	-45+22	Amperit 704.0
Aleaciones de Óxidos	Al ₂ O ₃ +(12-14)TiO ₂ +0.5SiO ₂	Resistencia al desgaste		-30+5	Amdry 6224
cermet	WC+10Co+4Cr		Sinterizado y trituración	-45+11	Amdry 5843

Principio de secado por Atomización.

El proceso de secado por atomización (Figura 2.4) consiste en introducir una suspensión que contiene precursores finamente dispersos a ser aglomerados, aglutinante orgánico y agua. La bomba (2) alimenta la suspensión en un atomizador centrífugo (1a) o un atomizador de boquilla (1b). La suspensión atomizada se seca en la corriente de limpieza (3) y se calienta (4) el gas (en su mayoría aire) y la humedad contenida en las gotas se evapora durante el vuelo en la cámara (6). El gas se limpia (9) y se recicla de nuevo al calentador (10). Las partículas sólidas se recogen en el colector de polvo (8).

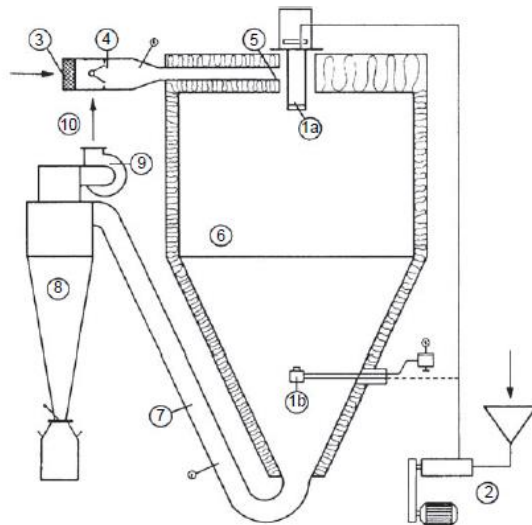


Figura 2.4 Secado por atomización (Lech Pawlowski, 2008)

La preparación de polvos de secado por atomización se puede dividir en las siguientes etapas:

- Preparación de la suspensión;
- Atomización de la suspensión en aerosol;
- Contacto de atomización del aire (mezcla y flujo);

- Secado por atomización (evaporación de la humedad y sustancias volátiles);
- Separación de producto seco;
- Densificación de polvo (proceso opcional dado cuenta después de secado por pulverización).

Preparación de suspensiones

La mayoría de los polvos secados por atomización se generan a partir de suspensiones a base de agua. La preparación de una suspensión comienza con la dispersión de los precursores finos en agua. Un *aglutinante* se añade para aglomerarse a ellos después del secado. Esta debe ser soluble o dispersarse en el líquido para formar una suspensión y cuando se seca se debe formar un recubrimiento que se adhiere a los materiales aglomerados. Los aglutinantes orgánicos utilizados (con fracciones de masa de los polvos secos que varían entre 2 y 5% en peso) son con frecuencia de la siguiente manera

- Poli (vinil alcohol);
- Metil celulosa o carboximetil celulosa;
- Polietilen glicol)
- Co-polímero de estireno-éster acrílico.

Otros componentes de una suspensión que tienen las siguientes funciones:

- *Los plastificantes*, tales como glicerina, que impiden el agrietamiento de los aglutinantes frágiles.
- *Agentes desfloculantes*, tales como molibdato de sodio, que ayudan en la prevención de la aglomeración de los precursores.
- *Agentes humectantes* (jabones) y *agentes de suspensión* (carboximetil celulosa de sodio) que son útiles para mantener los precursores en suspensión. Una propiedad importante de la suspensión es el contenido de sólidos. Un alto porcentaje de sólidos significa menos agua para evaporarse durante el secado y más producción de polvo. Los valores típicos varían de 50 a 80% en peso.

Atomización

Atomización, describe un proceso de líquidos a granel que se desintegra en millones de gotas individuales, formando un aerosol. Un metro cubico de un líquido contiene alrededor de 2×10^{12} de gotas uniformes de un tamaño de $100\mu\text{m}$. La energía necesaria para este proceso puede ser suministrada por fuerzas centrífugas, presión, o efectos cinéticos o sónicos. Existen los siguientes tipos de atomizadores industriales.

- *Fuente o atomizador de boquilla de presión* (utilización de presión) en el que una suspensión, bajo una presión de hasta 680 atm, se atomiza desde una boquilla de la parte inferior de una cámara de secado, se utiliza para la producción de gránulos esféricos gruesos con un tamaño de partícula de 150-300 μm . La cámara de secado es grande con un diámetro pequeño.
- *Atomizador de boquilla de dos fluidos* (utilización de energía cinética) en el que la suspensión, bajo una presión de hasta 7 atm, y un gas de atomización se pasan a través de un cabezal de la boquilla colocada en la parte inferior de una cámara de secado. Este tipo de atomizador se utiliza para producir polvos gruesos medianos y finos. La cámara de secado tiene un diámetro grande y es corto.
- *Atomizador centrífugo o rotatorio* (utilización de energía centrífuga) en el que una suspensión se atomiza a partir de una placa de rotación rápida (hasta 35 000 rpm y una velocidad periférica de hasta $300 \frac{\text{m}}{\text{s}}$) colocados en la parte superior de una cámara de secado bajo la acción de una fuerza centrífuga. Este atomizador se utiliza para la fabricación de partículas gruesas y medianas de tamaño 30 a $100 \mu\text{m}$.

Aspersión de aire de contacto

Mezcla gota-aire determina el tiempo de secado y el grado de humedad la eliminación de las gotas. Esta eliminación se produce con un gas caliente que puede ser inyectado a una cámara de secado de dos maneras:

- *Flujo de aire en co-corriente* se produce cuando la entrada de gas se encuentra cerca del dispositivo de atomización y la dirección del gas caliente es la misma que la dirección de la aspersión. En esta configuración, las gotas de aspersión entran en contacto con el gas que tiene la temperatura más alta y el secado es rápido al comienzo de su trayectoria. Por consiguiente, el tiempo de evaporación es corto, pero las partículas pueden ser porosas debido a la intensidad de evaporación. (Figura 2.5) (Véase también en tabla 2.5).

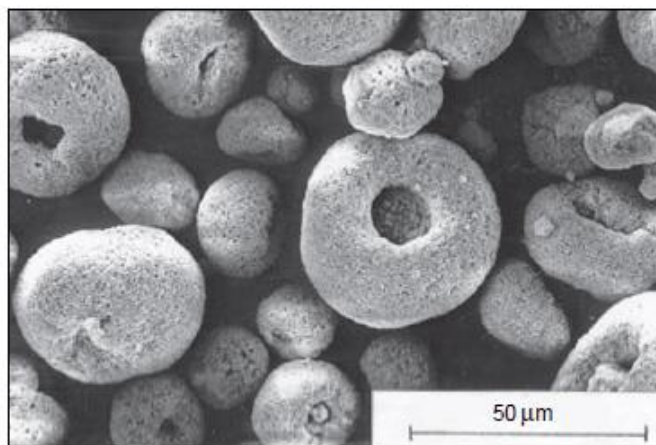


Figura 2.5 Micrografía electrónica de barrido (electrones secundarios) de un polvo secado por atomización de $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$. Más detalles acerca de los parámetros de procesamiento se dan en la Tabla 2.5 (Lech Pawlowski, 2008).

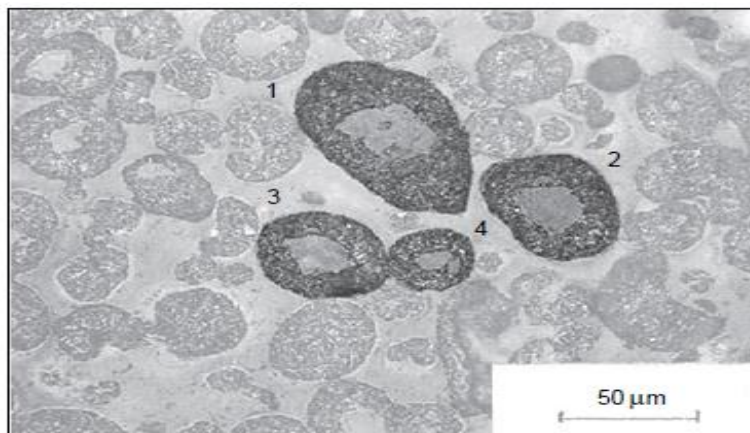


Figura 2.6 Micrografía óptica de una sección transversal metalográfica del polvo se muestra en la Figura 2.5. Las partículas numeradas tienen las siguientes porosidades internas (%): (1) 22,8; (2); 26,6 (3) 26,7; (4) 21,5. Más detalles acerca de los parámetros de procesamiento se dan en la Tabla 2.5 (Lech Pawlowski, 2008).

- La configuración *del flujo de aire a contracorriente* tiene una entrada de gas en el lado opuesto de la cámara de secado. En este caso, las partículas atomizadas con el aire fresco y húmedo en el inicio de su trayectoria y el aire más caliente al final. Como las altas temperaturas de superficie de las partículas se dieron cuenta, que el aglutinante orgánico no debe ser sensible al calor. El flujo de contracorriente se utiliza principalmente con atomizadores de boquilla.

- *Flujo de aire mixto* es la combinación de las dos anteriores.

Es comúnmente utilizado en *atomizadores de fuente* con una boquilla situada en la base de la cámara de secado (ver (1b) en la Figura 2.4), mientras que la entrada de aire de seco se coloca en la parte superior de la cámara. La atomización se dirige inicialmente en contra de la corriente de aire (condición de contracorriente), luego se detiene y comienza a caer de la cámara (condición co-corriente). Condiciones de flujo mixto se utilizan en pequeñas instalaciones de laboratorio o en las líneas piloto. La elección de un atomizador y de las condiciones de flujo de aire tiene una gran influencia en secados por tamaños de partículas y morfología del polvo. Ejemplos de las condiciones de procesamiento de nuevos polvos utilizados en el desarrollo de recubrimientos funcionales resistentes al desgaste se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Parámetros utilizados en el desarrollo de nuevos polvos utilizando el proceso desecado por atomización

Composición química del polvo (%wt)	$Cr_2O_3+5SiO_2$	$ZnO+(3 \text{ o } 22)Al_2O_3$
Composición de aplicaciones de suspensión	Recubrimiento resistentes al desgaste Agua + Cr_2O_3 +pigmento+ SiO_2 +aglutinante (poli(vinil alcohol))	Recubrimiento funcional óptico Agua+ $ZnO+Al_2O_3$ +medio dispersivo +aglutinante
Método de atomización de contactos de aspersión aérea	Rotación de disco 31000 rpm Co-flujo de aire Temperatura de entrada 513K Temperatura de salida 393K	Boquilla Temperatura de entrada 523 K Temperatura de salida 423 K
Densificación de partículas de polvo	Arco de plasma	Tratamiento térmico a 523 K por 6h
Referencia	Bartnik 1992	Tului 2003
ZnO y Al_2O_3 los precursores tiene tamaños de 0.5 - 1.0 μm		

REVESTIMIENTO

El revestimiento ofrece otra posibilidad de preparar cermet y polvos compuestos. El concepto de recubrimiento revestido del núcleo es útil en las siguientes situaciones:

- El material base tiene que ser protegido contra la modificación química en la proyección, tales como la oxidación o descarburación. Un ejemplo de tal revestimiento es cobalto sobre un núcleo de carburo de tungsteno o níquel en un núcleo de grafito.

- Mejora la adherencia por una reacción exotérmica. Un ejemplo de tal polvo es un núcleo de aluminio recubierto con níquel una representación de una partícula revestida se muestra en la Figura 2.7.

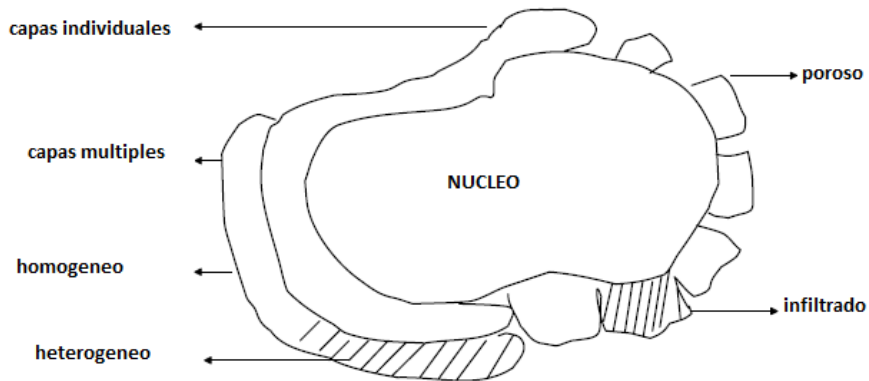


Figura 2.7 Ilustración de una partícula de polvo que muestra un posible revestimiento (Lech Pawlowski, 2008).

Las tecnologías de preparación de polvo pueden dividirse, de la siguiente manera:

- Recubrimiento en fase sólida;
- Recubrimiento en fase líquida;
- Recubrimiento en fase gaseosa.

Recubrimiento en fase sólida

Incluye *aleación mecánica*. Los siguientes aspectos deben ser considerados

- Partículas del núcleo deben ser mecánicamente fuertes, durante la aleación que es principalmente un proceso de *atrición*. Esto excluye, por ejemplo, un núcleo de grafito.
- La relación de partículas del núcleo y el material de recubrimiento se debe calcular precisamente. Si no hay suficiente material en la capa, el material del núcleo es aplastado. El exceso de material de la capa evitará el recubrimiento. Este tipo de recubrimientos se utiliza para obtener capas de aluminio u óxido de hierro y óxido de cromo. Los polvos de óxido recubiertos se utilizan para grabación magnética.

Recubrimiento de fase líquida

Son populares y permiten a muchos materiales de la base recubrirse. Los procesos de líquido de revestimiento más importantes son los siguientes:

- Precipitación química;
- Recubrimiento electrolítico;
- Pintura (recubrimiento poroso)

Precipitación Química

El proceso más importante de la precipitación química se basa en la reducción sin electrodos de la solución de sal metálica. Es el proceso de recubrimiento de polvo de hidrógeno-reductor a presión. En esto, el polvo del núcleo se suspende por agitación mecánica en una solución acuosa de sal metálica y el metal se reduce por la aplicación de hidrógeno ($p = 4 \text{ MPa}$) a una temperatura (de hasta $T = 250 \text{ °C}$). La precipitación se lleva a cabo en una autoclave. A veces, el amoníaco se añade a sustancias reaccionantes y al final de la reacción, desde un punto de vista tecnológico, las capas de metal de diferentes materiales en la base son los más importantes, algunos recubrimientos metálicos se forman más fácil que otros.

Cuando sea necesario, los núcleos pueden ser sometidos a una activación mediante pre-tratamiento con reactivos de superficie activa o metales catalíticos aumenta la 'reducción' en las superficies del polvo. El tamaño del núcleo varía de unas pocas décimas de un micrómetro a más de 100 μm .

La reducción se puede llevar a cabo mediante el uso de las siguientes sales metálicas:

- Sulfatos
- Nitratos;
- Acetatos;
- Carbonatos;
- Cloruros;
- Sales órgano metálicas.

La capa de recubrimiento tiene un espesor típico de algunos micrómetros. Este se puede aumentar mediante la reducción múltiple.

Aleación mecánica (mecano-síntesis)

Aleación mecánica, también llamada mecano-síntesis, es un método experimental, relativamente nuevo, de fabricación de pequeños lotes de polvo como:

- Aleaciones;
- Cermets y compuestos;
- aglomerados cermets y compuesto.

La morfología de los polvos corresponde con un recubrimiento poroso mientras los aglomerados son similares a los polvos secados por atomización. También es una posibilidad la obtención de aglomerados con una morfología laminar única (Figura 2.8).

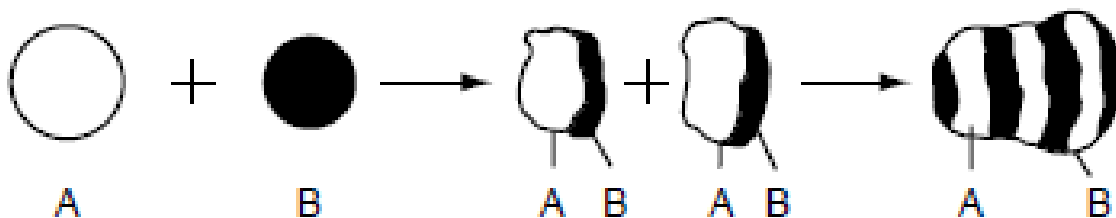


Figura 2.8 Mecano-fusión en polvo de la morfología laminar (que se muestra en el tamaño del lado derecho) preparado a partir de los polvos iniciales A y B (Lech Pawlowski, 2008).

MS es un proceso de molienda en el que la energía de fricción se transforma en calor que permite la deformación plástica del material en polvo (Figura 2.9). En la práctica, se usan muchos tipos de máquinas. En el ejemplo mostrado en la Figura 2.9 hay una cámara cilíndrica que contiene polvo y un brazo semicilíndrico que presiona el polvo contra la pared de la cámara.

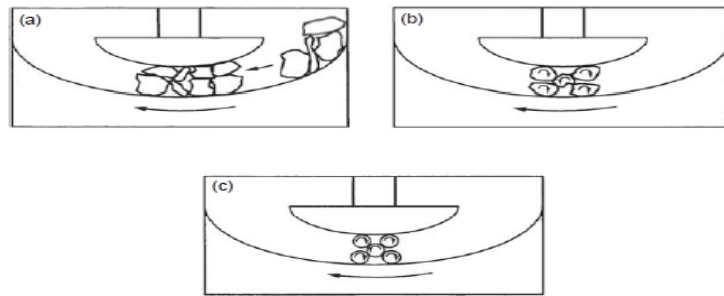


Figura 2.9 MS muestra el proceso (a) la reducción de tamaño de partícula y (b, c) avanzan los cambios morfológicos de partículas (Lech Pawlowski, 2008).

La morfología de un polvo de MS depende de las propiedades de los materiales utilizados y de los siguientes parámetros operativos:

- La velocidad de rotación de la molienda;
- El tiempo de molienda;
- Tamaños de polvos iniciales;
- Relación de los tamaños de los diferentes polvos.

Los polvos preparados por este método se aplican principalmente para obtener un lote de un polvo experimental

SINTESIS AUTO-PROPAGANTE DE ALTA TEMPERATURA (SHS)

Síntesis auto-propagante de alta temperatura (SHS) es una especie de proceso de combustión en el cual una sustancia química, una exotérmica y auto-sostenible procede a una reacción, transformando gradualmente la mezcla de polvo reactivo en el producto deseado. Los reactivos se preparan, normalmente, como una varilla que se enciende por un extremo y el frente de combustión avanza con una velocidad V_c , dejando detrás del material reaccionado una temperatura constante adiabática, T_{ad} (Figura 2.10).

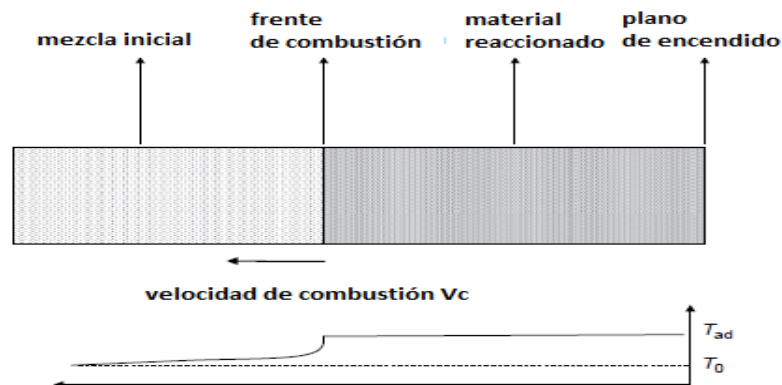


Figura 2.10 Representación de una reacción SHS en movimiento a lo largo de una varilla y una distribución instantánea de temperatura (Lech Pawlowski, 2008).

La temperatura adiabática puede llegar a 3700 °C y los frontales de combustión se mueve con una velocidad que oscila desde $V_c = 0.1$ a $10 \frac{cm}{s}$. Un diseño exitoso de un proceso SHS debe cumplir las siguientes condiciones:

- La reacción implicada en el proceso de SHS debe ser exotérmica en otras palabras, la entalpía estándar de formación, $\Delta_f H^\circ$, debe ser fuertemente negativa. Un valor de umbral de $\Delta_f H^\circ = -70 \frac{kJ}{mol}$ era reportado.

Ejemplos de compuestos que son bien adaptados para ser sintetizados por este proceso incluyen

TiC ($\Delta_f H^\circ = -184 \frac{kJ}{mol}$) y TiB_2 ($\Delta_f H^\circ = -324 \frac{kJ}{mol}$).

- Al menos un componente de la mezcla inicial, debe formar un líquido o fase de vapor con el fin de aumentar la velocidad de difusión, en el frente de la combustión. Un ejemplo es la formación de $MoSi_2$ en el que Mo se disuelve en un baño fundido de Si (Figura 2.11).

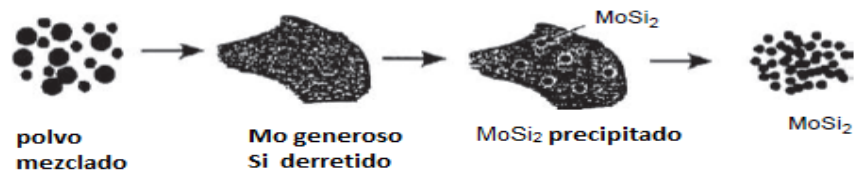


Figura 2.11 Etapas de la formación de $MoSi_2$ a partir de una mezcla en polvo de Mo y Si durante el proceso SHS (Smith, pp. 30 2ª edición).

La ignición de la reacción se puede hacer mediante el uso de una fuente externa, por ejemplo:

- un láser;
- un arco eléctrico;
- Una bobina de calentamiento de tungsteno;
- un soplete de oxiacetileno.

Los polvos compuestos se pueden formar mediante la adición de un polvo no reactivo a la mezcla inicial los polvos compuestos producidos con este método, no son porosos y necesitan un tratamiento de alta temperatura, tales como el método de *esferoidización de plasma*.



Figura 2.12 Un lote de TiN obtenidos por el método de SHS (Lech Pawlowski, 2008).

TABLA 2.6 Ejemplos Experimentales De Produccion De Polvo Por El Metodo SHS

Composición química	MoSi ₂	(Ni+20vol%Cr+40vol%Ti C	(Fe+20wt%Cr)+70wt%TiB ₂
Aplicación	Alta temperatura resistencia de corrosión	Resistencia al desgaste	
Reacción de combustión	Mo+2Si ₂ ----- MoSi ₂	Ti+C-----TiC	Ti+2B-----TiB ₂
Precursores de tamaño (µm)	<44	Ni;Ti;Cr: <44; C:<1	B; ₂ <45; C<1 Cr<180; Fe<60
Temperatura adiabática (K)	1860	1720	
Velocidad de combustión (cm/s)	0.38	0.18	
Referencias	Bertuli 1995		Blatchford 2001

OTROS MÉTODOS

Hay un gran número de métodos de producción de polvo que están menos utilizados que los descritos anteriormente. Se seleccionaron unos métodos característicos y se clasifican después de la fase en la que se forma el polvo, como sigue:

- Método en fase sólida;
- Método en fase líquida;
- Método de fase gaseosa.

Método en fase sólida

Entre las técnicas de fabricación de polvo en la fase sólida, *la calcinación* parece ser uno que se utiliza con relativa frecuencia. Mediante *la calcinación*, el calentamiento a altas temperaturas pero por debajo del punto de fusión, puede también corresponder a una reacción química a alta temperatura en el estado sólido. Este método por lo tanto se puede aplicar para obtener polvos de compuestos.

Los subproductos son óxidos de carbono y oxígeno gaseoso. De hecho, el polvo útil debe ser preparado con un exceso de CuO, que se conoce por evaporarse más eficazmente que otros óxidos en los procesos de pulverización. El producto de la calcinación se tritura para formar un polvo. Este polvo suele ser poroso y, antes de la pulverización, debe ser sometido a un tratamiento térmico de alta temperatura.

Método de la fase líquida

La preparación de un *sol-gel* es una técnica en fase líquida representativa. Este es un método químico que permite que los polvos de óxidos metálicos o sistemas de óxidos sean producidos. Se utilizan precursores de metal-orgánicos para formar sales de metales. En disolventes acuosos u orgánicos, los precursores se hidrolizan y se condensan para formar polímeros inorgánicos con óxidos de metal.

Método Gas-Fase

Las partículas de los polvos preparados mediante esta técnica son a menudo más pequeñas que 100 (nm) y se puede utilizar para preparar *nano-polvos*. La síntesis en la fase de gas es un primer paso en la preparación del polvo, que es seguido por la aglomeración. La síntesis se lleva a cabo usualmente en una radio frecuencia (RF) o de microondas de plasma sin electrodos en una descarga luminiscente o en una zona de "post-descarga". La síntesis en fase gaseosa es especialmente útil para la producción de polvos no tan comunes como:

- Los polvos de SiC con diámetros de partícula en el rango $dp=10-50$ (nm) a partir de los precursores gaseosos SiH₄ y CH₄ se inyectan en un plasma de argón de RF.

- Los polvos de partículas de sub-micrómetros de vapores creados por la ablación utilizando un láser de CO₂ pulsado con un blanco de grafito. Los vapores de grafito reaccionan con un nitrógeno de baja temperatura.

Una limitación importante de los métodos en fase gaseosa es la pequeña cantidad de polvo que puede ser producido de esta manera

MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE POLVOS.

Los polvos se caracterizan por los siguientes parámetros:

- Tamaño de grano;
- Química y composición de la fase;
- Morfología interna y externa, incluyendo forma y porosidad interna;
- Comportamiento a alta temperatura, medida por DSC, DTA y TGA;
- Densidad aparente y capacidad de fluidez.

TAMAÑO DEL GRANO

Se lleva a cabo el análisis de tamaño de grano mediante el uso de sólo unos pocos gramos de polvo y un lote típico de polvo corresponde a una décima parte de un kilogramo, es importante seleccionar una muestra representativa. El muestreo puede ser llevado a cabo con la ayuda de un muestreado especial descrito en la norma ASTM Estándar, B 215-04⁶. El análisis de tamaño de grano se puede hacer mediante el uso de uno de los siguientes métodos:

- Análisis mecánico-tamiz (que se describe, por ejemplo, en la Norma ASTM, B 214-07⁷). Este método es útil para tamaños de partículas con $d_p > 10$ (nm) y densidades de polvo importantes (metales y aleaciones en lugar de cerámica). Pequeños y ligeros granos son más difíciles de tamizar.

- Absorción de rayos X y los dispositivos de dispersión de luz láser (medidores láser) que son prácticos para los volúmenes de partículas.

- Microscopía electrónica de barrido (SEM) o microscopía óptica (OM) imágenes / micrografías. El número de partículas de polvo en estas micrografías debe ser lo suficientemente grande como para permitir la evaluación estadística. Esta evaluación se hace mediante el uso de análisis de imágenes que permite la medición directa de secciones en 2D de las partículas y la determinación indirecta de su geometría en tres dimensiones. La figura 2.13 muestra un ejemplo de una micrografía electrónica de barrido utilizada para la evaluar el tamaño del polvo. El análisis de imágenes de micrografías de partículas se dice que deberá ser representativo de todo el lote. Una buena idea es determinar los tamaños de las partículas mediante el uso de dos métodos diferentes y analizar cuidadosamente los resultados obtenidos. Por ejemplo, las distribuciones de las partículas de hidroxiapatita (HA), y el tamaño de polvo obtenido por dos 'medidores', láser y un análisis de la imagen de la micrografía se muestra en la Figura 2.13 indica un posible aglomeración de partículas de polvo en una de las mediciones láser.

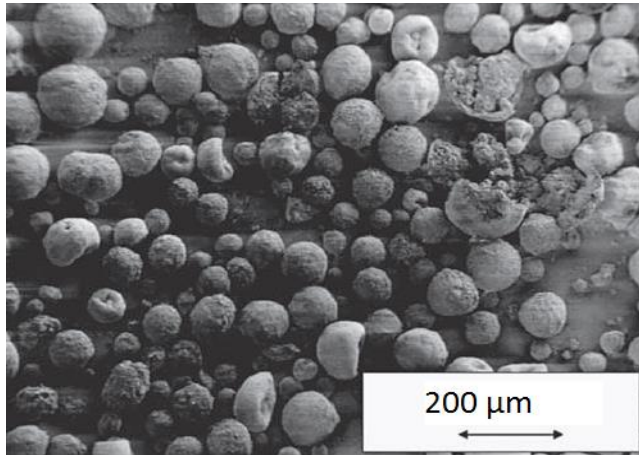


Figura 2.13 Micrografía electrónica de barrido (electrones secundarios) del polvo de hidroxapatita HA se describe en la Tabla 2.6 (Lech Pawlowski, 2008)



Figura 2.14 Microscopio electrónico de barrido (SEM) laboratorio UDIATEM UNAM Fac. Ingeniería

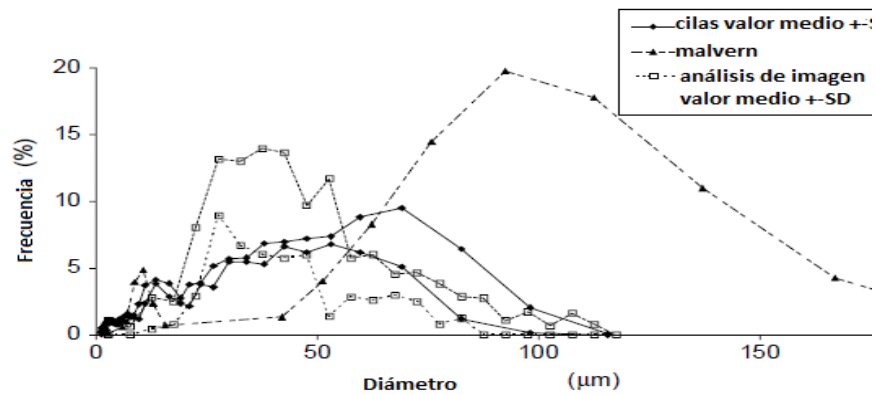


Figura 2.14 Rayos X Tomada A Polvo De HA (Lech Pawlowski, 2008)

La distribución de tamaño de grano se caracteriza a menudo por los *diámetros medios*. Algunos de estos diámetros se definen como sigue:

- *Diámetros más frecuentes*, que se corresponde con el valor más alto en la curva de frecuencia.
- *Diámetro medio aritmético*, que corresponde a la suma de los diámetros de las partículas individuales dividido por su número.
- *Diámetro medio, d 50*, que corresponde a los diámetros por debajo de 50% de las partículas que se encuentran.
- *Volumen de la superficie diámetro medio, d_{VS}*, que se puede encontrar a partir de la siguiente expresión:

$$d_{VS} = \frac{\sum_{i=1}^n N_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n N_i d_i^2}$$

En la que N es el número total de partículas y N_i es el número de partículas que tienen un diámetro, d_i . Algunos autores utilizan diámetros relacionados con la trama acumulativa, tales como d_{90} (el diámetro por debajo del cual 90% de las partículas de polvo), así como d_{75} o d_1

Tabla 2.7 Muestra la conversión de diámetros equivalentes

Numero de malla ^a	Tamaño de grano (µm)	DIN numero ^b	Tamaño de grano (apertura del tamiz) (µm)
100	150	0	-22.4+5.6
120	125	1	-45+22.4
140	106	2	-90+45
200	74	3	-45+5.6
230	63	4	-63+16
325	44	5	-106+32
400	37	6	-125+45

A ASTM estándar B214 07, B DIN 32s29

MORFOLOGÍA INTERNA Y EXTERNA

La observación cuidadosa de la forma de los granos y la técnica de fabricación permite que se identifiquen. La morfología externa se puede determinar directamente mediante SEM u OM (Figura 2.13). Morfología interna (Porosidad) se puede determinar mediante el uso de una preparación metalográfica de polvo, incluyendo la incorporación de la resina en polvo en secciones transversales y sucesivas de esmerilado y pulido.

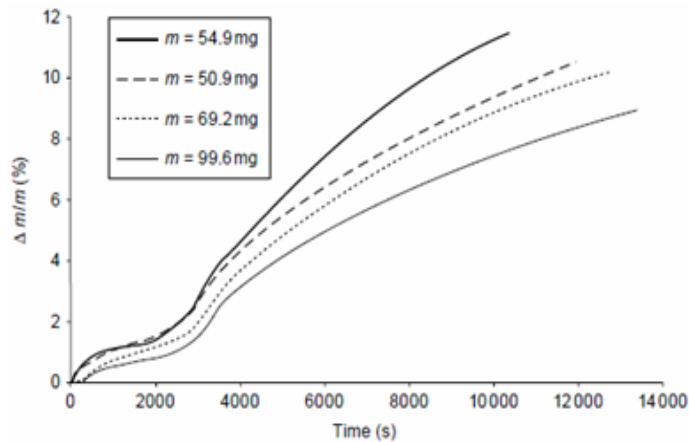


Figura 2.15 Variación del peso en función del tiempo como resultado de mediciones termo gravimétricas de cuatro muestras de NiCr 75% en peso de polvo Cr₂ C₃ a 1273K en el aire (Lech Pawlowski, 2008)

Los especímenes se observaron por MO mientras que la porosidad se puede determinar mediante el uso de análisis de imagen. Una clasificación de las formas en polvo fue propuesto por Eschnauer y Kilp (1977), que cubre 15 formas. La Tabla 2.8 muestra morfologías externas e internas típicas correspondientes a las técnicas de fabricación de polvo discutidos en el presente capítulo. La determinación de la morfología puede no ser suficiente para identificar la tecnología de fabricación, ya que algunos métodos de fabricación de los polvos en el resultado pueden ser muy similares. Información adicional, como por ejemplo un análisis químico, análisis de fase o, por último, pero no menos importante, el precio del polvo, puede ser necesario

COMPORTAMIENTO DE ALTA TEMPERATURA

El comportamiento a alta temperatura del polvo se suele controlar en sus etapas de desarrollo. Las mediciones más importantes incluyen lo siguiente:

- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

DSC permite realizar mediciones cuantitativas de entalpía cambios en la muestra del polvo calentada con respecto a una referencia inerte. Esto es útil en la detección de eventos exotérmicos y endotérmicos, tales como reacciones químicas, de cristalización (Exotérmica) o fusión (endotérmica). DSC es un complemento para el análisis de fases por DRX, especialmente para la detección de fases en pequeñas cantidades.

- El análisis diferencial de temperatura (DTA) es similar al DSC. En lugar de medir cambios en la entalpía, los cambios de temperatura se registran en una muestra de polvo en relación con un material inerte. DTA es también utilizado para determinar los eventos exotérmicos y endotérmicos en el polvo y es útil, junto con difracción de rayos X, en el análisis de fase.

- El análisis termo-gravimétrico (TGA) se basa en la detección de los cambios de peso de un polvo como una función de la temperatura y la atmósfera.

Estos cambios dan lugar típicamente a partir de la descomposición del polvo o su oxidación. La variación del polvo en peso resulta de su oxidación y la descomposición

ALIMENTACION Y TRANSPORTE DE POLVOS

Las materias primas utilizadas en la proyección térmica incluyen alambres, suspensiones líquidas, o con mayor frecuencia, polvos. Los alambres se enrollan en un rodillo y su alimentación se controla de forma precisa por sus velocidades de rotación. Suspensiones líquidas, las tasas de alimentación son controlados por una bomba peristáltica o un dispositivo similar. El polvo se abastece a partir de un alimentador de polvo. Su tasa de alimentación depende, hasta cierto punto, en la fluidez del polvo. Esto se puede mejorar, mediante el calentamiento del polvo antes de la proyección a una temperatura superior a 100°C. A esta temperatura, el agua se evapora, desintegrando grandes aglomerados. Para la proyección térmica, el polvo es:

- Alimentador por un depósito de gravedad;
- Transportado por un gasoducto hasta la antorcha;
- Introducido a una flama o un flujo de gases.

Tabla 2.8 Morfologías externas e internas de los polvos correspondientes a sus técnicas de fabricación

Morfología			
Externo		Interno	
Esferas con superficies suaves.	Atomización de gas, secado por pulverización de alta temperatura de sol-gel.	Esferas sin poros.	Atomización de gas de sol-gel, secado por pulverización seguido de tratamiento a alta temperatura
Esferas con superficies rugosas.	Secado por pulverización	Esferas porosas.	Secado por pulverización MF
Irregulares, redondeadas, con superficies lisas.	Atomización de agua, MF, SHS seguido de un tratamiento de alta temperatura.	Esferas con hueco.	El secado por pulverización, secado por pulverización seguido por tratamiento a alta temperatura
Irregulares, redondeadas, con superficies rugosas.	Mecano-fusión SHS	Angular, bloques, densos.	Fusión y trituración
		Irregular, redondeada y densa.	Atomización del agua, SHS seguido por tratamiento a alta temperatura
		Irregular redondeada porosa.	
Bloques angulares.	Fusión y sinterización de trituración, trituración de la calcinación.	Angular bloques porosa.	Sinterización y trituración
		Recubrimiento con capa densa.	Recubrimiento denso
		Recubrimientos laminares porosos.	Recubrimiento poroso Mecano-fusión Mecano-fusión

ALIMENTADORES DE POLVO

Cualquier alimentador de polvo contiene un depósito (a veces con vibración) que transporta el polvo, a través del orificio, en los dispositivos giratorios tales como una rueda o un disco con un orificio. La tasa de alimentación de polvo se controla por la velocidad de rotación.

Los valores típicos de las tasas de alimentación de polvo, q_p , varían entre 10 a $150 \frac{gr}{min}$.

La velocidad de alimentación promedio puede ser controlada mediante la medición del peso de polvo recogido durante un corto período de tiempo (por ejemplo, 1 min). Las velocidades de avance, en los valores de q_p , se pueden controlar con sensores ópticos. Variaciones en el tipo de alimentación no debe ser mayor del 5% de valor media correspondiente

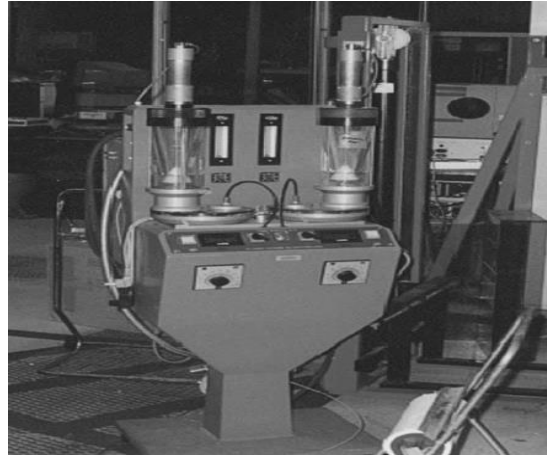


Figura 2.16. Un permite entrega de dos

alimentador de polvo que simultáneamente la polvos (Lech Pawlowski,

2008).

TRANSPORTE DE POLVOS

El polvo se transporta a través de una tubería en forma de suspensión en un portador de gas. El gas debe tener un caudal adaptado al transporte estable de la suspensión. Esta velocidad de flujo depende de:

- El diámetro de la tubería, d_{pi} ;
- Densidad, ρ_p , y el diámetro, d_p de las partículas de polvo;
- Densidad, ρ_g , viscosidad, η_p , y la velocidad, v_g , del transporte de gas.

A muy bajos resultados de la tasa de alimentación de polvo en las oscilaciones y el mínimo la tasa de alimentación de polvo estable está dada por:

$$(q_p)_{min} = 0.25\pi\rho_g Fro \sqrt{d_{pi}^5 g}$$

Donde Fro es el número de Froud es

$$Fro = \frac{V_g}{\sqrt{g d_{pi}}}$$

Y g es la constante de la gravitación 9.81 m/s^2 . Se puede aumentar la tasa de alimentación de polvo a un valor máximo, por encima del cual la tubería transporte de polvo se bloquea. La tasa máxima de alimentación de polvo está dada por la siguiente:

$$(q_p)_{max} = 3 \times 10^{-5} Fro^4 (q_p)_{min}$$

2.4 APLICACIONES

Históricamente, procesos de proyección térmica se han utilizado como un método de reparación, reconstrucción y reequipamiento de componentes de las máquinas, la restauración de las dimensiones originales, o la aplicación de metales resistentes a la corrosión de diversos elementos de la infraestructura, como puentes, pilotes y las compuertas de las esclusas.

La metalización se convirtió así en un término habitual para la mayoría de los procesos de proyección térmica. Sin embargo, muchos de los componentes restaurados se desempeñaron mejor que sus homólogos nuevos, un hecho que debería haber sido llevado a uso en equipos originales. Sin embargo, le dio un lugar en la industria teniendo en cuenta su uso en gran medida como un último recurso. Son muy pocos los elementos de las máquinas que en realidad estaban diseñados para recubrimientos de proyección térmica en la historia temprana de esta tecnología. A causa del creciente interés y la continua búsqueda científica en los materiales, los procesos de proyección térmica son ampliamente aceptados por muchos sectores industriales. La diversidad de materiales aplicados como recubrimientos ha crecido para incluir numerosas aplicaciones.

Una lista parcial de las aplicaciones que se dan a recubrimientos hechos con proyección térmica son para:

- Restauración y reparación Dimensional
- Aislamiento térmico y control
- Resistencia a la corrosión
- Resistencia a la oxidación
- Superficies de lubricidad y baja fricción
- Actividad abrasiva
- Sellos de desgaste por abrasión
- Compatibilidad Biomédica
- Blindaje electromagnético

La mayoría de estas aplicaciones se encuentran en una sección importante de la industria mundial. Los recubrimientos de desgaste y resistencia a la corrosión, son dos áreas ofrecen el mayor número de solicitudes de recubrimientos por proyección térmica.

En la Tabla 2.9 se muestra cual es el tipo de desgaste que material se puede utilizar para proyectar que tipo de proyección térmica se puede utilizar y cuál es su aplicación.

Tabla 2.9 Recubrimientos de proyección térmica para aplicaciones de fricción y desgaste

Tipo de desgaste	Material del recubrimiento	Proceso del recubrimiento	Aplicaciones
Adhesivo y desgaste abrasivo			
Desgaste adhesivo	Recubrimientos de rodamiento suave		
Desgaste abrasivo	Aluminio bronce Antifricción Estaño Revestimiento de rodamiento duro Mezcla Mo/Ni-Cr-B-Si	OFW,EAW,OFP,PA, HVOF OFW,EAW,OFP OFW,EAW,OFP PA	Cojinetes antifricción, mangas prensa hidráulica, empuje zapatos designados, guías de pistón, zapatillas cruceta de compresor.
	Molibdeno Acero de alto contenido de carbón Alúmina Carburo de tungsteno Co-Mo-Cr-Si Fe-Mo-C Oxido de aluminio	OFW,EAW,PA OFW,EAW, OFP,PA OFP,PA,HVOF PA,HVOF PA PA	Cigüeñales, punzonadora, manguitos y cojinetes de timón impulsor.
	Oxido de cromo Carburo de tungsteno Carburo de cromo Ni-Cr-B-SiC/Wc(fusionado) Ni-Cr-B-SiC (fusionado) Ni-Cr-B-SiC (sin fusionar)	PA PA,HVOF PA,HVOF OFP,HVOF OFP,HVOF HVOF	Barras de pistón, acoplamientos de varillas de bombeo, transportadores de tornillos, mezclador de concreto, martillos de molienda; mandriles centrales; pulido y abricillado de accesorios.
Desgaste superficial	Molibdeno	OFW,PA	Ejes de servomotor, torno y puntos muertos, levas, aros de pistón y camisas de cilindros.
Aplicaciones de movimiento previstos			
Aplicaciones de desplazamiento oscilatorios de pequeña amplitud a baja temperatura (<340 ° C o 1000 ° F)	Mo/Ni-Cr-B-SiC Co-Mo-Cr-Si Aluminio bronce	PA PA,HVOF OFW,EAW,PA,HVOF	Pistas planas de aeronaves y juntas de dilatación.
pequeñas aplicaciones de desplazamiento oscilatorio a alta temperatura (> 540 ° C)	Cu-Ni-In Cu-Ni Co-Cr-NiW	PA,HVOF PA,HVOF PA,HVOF	sellos de aire del compresor, segmentos de conducto ventilador y refuerzos
Erosión	Carburo de cromo Carburo de cromo	PA,HVOF PA,HAVOF	Los extractores de aire,
Cavitación	Carburo de tungsteno WC/Ni-Cr-B-SiC (fusionado) WC/Ni-Cr-B-SiC(sin fusionar) Oxido de cromo Ni-Cr-B-SiC-Al-Mo	PA,HVOF OFP,HVOF OFP,HVOF PA PA	válvulas hidráulicas, colectores de polvo de ciclón, tapones de válvula de descarga y de los asientos y asientos de válvulas de escape.
	Ni-Al/Ni-Cr-B-SiC Acero inoxidable 316L Ni-Cr-B-SiC (fusionado) Ni-Cr-B-SiC (sin fusionar) Aluminio y bronce Cu-Ni	PA PA OFP,HVOF HVOF PA,HVOF PA,HVOF	Anillos de desgaste (turbinas hidráulicas), cubos de la turbina de agua, boquillas de turbinas de agua, camisas de cilindros de motores diésel y bombas.
Las siglas son por su nombre en inglés OFW :Proyección por oxyfuel con alambre EA: Proyección por arco eléctrico con alambre OFP: Proyección de oxyfuel con polvo PA: Proyección por arco de plasma con polvo HVOF: Proyección de alta velocidad con polvo			

Recubrimientos para resistencia a la corrosión

Los recubrimientos de pulverización térmica, principalmente de zinc, aluminio, aleaciones de zinc-aluminio (85Zn-15AL), de aluminio y materiales compuestos de matriz metálica (Al-10% en volumen de Al_2O_3), se han utilizado con éxito para combatir la corrosión en una amplia gama de aplicaciones. Estructuras de acero y componentes que hayan sido atomizadas con zinc o aluminio, incluyen torres de televisión, antenas, radares, puentes, postes de luz, vigas, y un sinnúmero de otras estructuras similares. Además, los recubrimientos térmicos por proyección, principalmente de aluminio, ofrecen años de protección en aplicaciones marinas, tales como boyas y torres de alta tensión. La proyección de aluminio se ha utilizado en las plataformas petrolíferas en alta mar para las ensamblajes y la cabeza, antorchas, pasarelas y otros componentes estructurales de acero. Componentes de a bordo, tanto la cubierta superior e inferior, comúnmente utilizan aluminio atomizado.

En numerosas aplicaciones de inmersión también se han empleado el zinc o aluminio, por ejemplo, presas y compuertas. Los interiores de los tanques de almacenamiento de agua potable también se rocían con zinc para proporcionar protección contra la corrosión del acero sin la amenaza de contaminación del agua con un disolvente que puede estar presente en un sistema de revestimiento epóxico. El aluminio también se ha utilizado para controlar la corrosión química en aplicaciones tales como tanques de almacenamiento de combustibles o de otros líquidos. Los interiores de vagones tolvas de ferrocarril suelen atomizarse para protegerlos contra el ácido sulfúrico (H_2SO_4). Los recubrimientos de proyección térmica también se están utilizando cada vez más en aplicaciones muy exigentes como las petroquímicas. Como se muestra en la Tabla 2.10, dichos recubrimientos deben ser resistentes a la corrosión, desgaste, o la combinación de la corrosión y el desgaste. Las aplicaciones más comunes relacionadas con la corrosión de alta temperatura incluyen pilas de revestimiento de escape, chimeneas, hornos rotatorios, secadores y partes de hornos. Estos generalmente implican el uso de un recubrimiento de aleación de aluminio o níquel-cromo, tal como los enumerados en la Tabla 2.10,

Tabla 2.10 Aplicaciones de la proyección térmica en petroquímica

Componente	Recubrimiento usado	Proceso	Recubrimiento
Válvulas de bola	Desgaste/corrosión	HVOF	Carburo de tungsteno
Válvulas de compuerta	Desgaste / corrosión	HVOF	Carburo de tungsteno
Vástagos de embolo	Desgaste	Proyección por flama	Oxido de cromo
Plataformas petroleras	Corrosión	Proyección por flama	Aluminio
Carcasas de bombas	Recuperar dimensiones	Proyección por arco eléctrico	Aluminio de bronce
Cilindros de compresión	Recuperar dimensiones	Proyección por arco eléctrico	Acero inoxidable 420
Tanques de procesamiento	Corrosión	Proyección por flama	Aluminio
HVOF: proyección de alta velocidad			

CAPITULO III “LA HIDROXIAPATITA Y SUS APLICACIONES”

Los biomateriales se pueden definir como aquellos materiales destinados a estar en contacto con sistemas biológicos con la finalidad de evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo.

3.1 TIPOS DE HIDROXIAPATITA

Los biomateriales pueden clasificarse de muy diversas maneras, una de ellas hace referencia a su forma de interactuar con los tejidos, y sobre todo, en nuestro caso, con el hueso y el tejido conectivo. Se denominan biotolerables a materiales como el cemento óseo, el acero inoxidable y las aleaciones de cromo-cobalto. Con estos materiales el hueso nuevo se forma a distancia del implante, de modo que una capa de tejido conectivo separa el implante del hueso. Este tipo de crecimiento óseo ha sido denominado osteogénesis a distancia.

Se denominan bioinertes a materiales, como la alúmina (cerámica de óxido de Al), con elevada estabilidad in vivo y resistencia mecánica, con los que el hueso establece contacto directo después de un periodo de tiempo. Es la osteogénesis por contacto. Finalmente, los materiales bioactivos, son aquellos que tienen propiedades osteoconductoras. El hueso crece hacia el material y es capaz de establecer un enlace fisicoquímico con éste. En general, son materiales con excelente biocompatibilidad pero pobres características mecánicas. En este caso el crecimiento del hueso contiguo al implante se ha designado osteogénesis de unión. Entre éstos se incluye la hidroxiapatita. De hecho, según Orborn, el único material para implantes con el que el hueso lleva a cabo una unión primaria es la cerámica de hidroxiapatita.

Los principales biomateriales son de tres tipos: metales, biocerámicas y polímeros.

Cerámicas

Las cerámicas son materiales no metálicos e inorgánicos, con una estructura cristalina, obtenidos, en general, por aplicación de altas temperaturas y presiones (Friedman 1992). En Ortopedia se utilizan básicamente dos tipos: los óxidos metálicos y los fosfatos cálcicos. Las primeras son las llamadas cerámicas inertes como la Alúmina (Al_2O_3) o la circonita (ZrO_2). Son muy resistentes a la corrosión y se utilizan sobre todo en la fabricación de superficies articulares protésicas.

Los fosfatos cálcicos son las llamadas cerámicas bioactivas, ya que se fijan químicamente al hueso. Básicamente se usan dos tipos: el fosfato tricálcico y la hidroxiapatita sintética, que tienen propiedades biológicas muy distintas.

El primero, con la fórmula $2Ca_3PO_4$, tiene una relación calcio-fosfato de 1.5 a 1 y es biodegradable por una combinación de disolución fisicoquímica y fragmentación. Sus características in vivo son variables.

La hidroxiapatita es relativamente insoluble y presenta unas características consistentes in vivo, que la hacen más útil en recubrimientos de implantes ortopédicos.

Tipos de Hidroxiapatita.

Hidroxiapatita en el hueso

La composición del hueso varía según el lugar, edad, antecedentes alimentarios y enfermedades. En general la fase mineral o inorgánica constituye el 60 a 70 % del tejido, el agua el 5 a 8%, y la matriz orgánica el resto. Aproximadamente el 90% de esta última es colágeno y el 5% proteínas no colágenas.

El componente mineral de hueso humano incluye varios tipos de fosfatos de calcio hidratados, siendo el más común la hidroxiapatita. Esta apatita se encuentra presente en el hueso como un cristal plano de 20 a 80 μm de largo y 2 a 5 μm de espesor, y se calcula que el 65% de la fracción mineral del hueso humano es hidroxiapatita.

Los grupos fosfato e hidroxilo pueden verse substituidos por carbonato o cloro y flúor respectivamente, alterándose las propiedades físicas del mineral. Estas impurezas pueden reflejar antecedentes alimentarios.

Entre las características mecánicas de la hidroxiapatita destacan la rigidez y la dureza, que se combinan con la elasticidad y continuidad del colágeno, principal componente orgánico, para dar al hueso sus particulares propiedades. Así, los cristales de hidroxiapatita aumentan la rigidez de la matriz ósea de modo que, sin ellos, el hueso podría doblarse con extrema facilidad.

3.2 ESTRUCTURA, CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y MORFOLOGICA DE LA HIDROXIAPATITA NANOESTRUCTURADA.

Caracterización

Es la obtención de información a partir de la respuesta de un material al ser perturbado por una señal, para conocer sus propiedades y valorar su utilidad en diversas aplicaciones.

Espectrometría de absorción atómica (AAS).

Es un método de la química analítica cuantificable que está basado en la atomización del analito en matriz líquida y que utiliza comúnmente un nebulizador pre-quemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una flama con una longitud de trayecto más larga, en caso de que la transmisión de energía inicial al analito sea por el método "de flama".

Espectrometría de absorción molecular (UV-Vis).

La espectrofotometría de absorción molecular ultravioleta visible, comúnmente llamada espectrofotometría UV-VIS, tiene una larga y continua historia en el campo de la química analítica. Esta técnica está basada en la medición de absorción de radiación U.V. o visible por determinadas moléculas. La radiación correspondiente a estas regiones del espectro electromagnético provoca transiciones electrónicas a longitudes de ondas características de la estructura molecular de un compuesto.

Transformada de Fourier espectroscopia infrarroja (FTIR)

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que se utiliza para obtener un infrarrojo del espectro de absorción, emisión, fotoconductividad o dispersión Raman de un sólido, líquido o gas. Un espectrómetro FTIR recoge simultáneamente datos en una amplia gama espectral. Esto confiere una ventaja significativa sobre un espectrómetro dispersivo que mide la intensidad en un rango estrecho de longitudes de onda a la vez.

El término transformada de Fourier de espectroscopia infrarroja se origina en el hecho de que una transformada de Fourier se requiere para convertir los datos en bruto en el espectro real.

Difracción de rayos x

La cristalografía de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino.

Los rayos X son difractados por los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción. Existen varios tipos de detectores especiales para observar y medir la intensidad y posición de los rayos X difractados, y su análisis posterior por medios matemáticos permite obtener una representación a escala atómica de los átomos y moléculas del material estudiado.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope). Es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los SEM sólo requieren que estas sean conductoras. De esta forma, la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro para conferirle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

3.3 PROCESOS DE OBTENCION

La hidroxiapatita puede ser de origen natural (bovina, coralina o ficógena) o sintética (cerámica o no cerámica).

- Hidroxiapatita de origen natural: El hueso bovino es una fuente de hidroxiapatita popularizada en los años 50. Hoy día se dispone de procedimientos capaces de eliminar todos sus elementos proteicos y celulares, convirtiéndolo en un material desprovisto de inmunogenicidad. Su estructura macroscópica es muy similar a la matriz mineral del hueso humano y su utilización se limita a relleno de defectos óseos, ya que su resistencia mecánica es baja. Podría usarse también el hueso como materia prima para la obtención de fosfatos cálcicos cerámicos, pero es un material poco válido por presentar una composición variable en su fase mineral y por la consiguiente dificultad de extraer compuestos puros a partir de hueso.

El coral es otra fuente de hidroxiapatita orgánica. Algunos tipos de coral escleroactiniforme del género porites (p.ej. Porites goniopora) forma un armazón constituido por canales paralelos intercomunicados por microporos. Este exoesqueleto está formado por carbonato cálcico, que se convierte en hidroxiapatita al provocarse un intercambio químico con fosfatos, en un medio hídrico y en presencia de calor. En este procedimiento, la estructura microporosa se conserva y permite que el tejido conectivo y el hueso en el que se implanta crezcan hacia el interior del material.

Existe otro tipo de hidroxiapatita natural microporosa y no reabsorbible derivada de las algas (ficógena). La arquitectura natural de algunas algas calcificadas (rhodophyceae y cholophyceae) presentan una superficie muy parecida a la del hueso, teniendo afinidad por las proteínas y los

factores de crecimiento de la matriz ósea. La integración ósea y la proliferación de hueso sobre la superficie de los gránulos de hidroxiapatita ficógena se explica porque el patrón de mineralización en algas y hueso es muy parecido. Las propiedades fisicoquímicas de este tipo de hidroxiapatita son casi idénticas a las del hueso, debido a su gran área superficial, al tamaño pequeño del cristal y su contenido en carbono.

- La hidroxiapatita sintética no cerámica equivale a la porción mineral del hueso humano desde el punto de vista físico, químico y cristalográfico. Es un material que se reabsorbe lentamente, actuando como matriz ósea sobre la que se va depositando el hueso neoformado. Se obtiene habitualmente por precipitación química al añadir una solución rica en fosfatos a otra con iones de Ca^{++} en condiciones controladas.

- La hidroxiapatita sintética de origen cerámico está constituida por partículas esféricas de alta densidad y gran pureza. Es un material muy biocompatible, no reabsorbible, que permite la deposición directa del hueso. Se considera una cerámica ya que se obtiene por calentamiento de los fosfatos calcios amorfos. El medio utilizado y las temperaturas aplicadas, condicionaran la estructura cristalina, la porosidad y la solubilidad del producto resultante.

Propiedades de la hidroxiapatita

Bicompatibilidad / biotoxicidad

Las cerámicas de fosfato cálcico o bioactivas, como la hidroxiapatita, han demostrado en estudios realizados a lo largo las últimas 3 décadas, ser biocompatibles, no tóxicas y capaces de unirse al hueso, permitiendo una verdadera osteointegración.

El perfil biológico de las cerámicas de hidroxiapatita incluye una falta de toxicidad local o sistémica, ausencia de reacción inflamatoria o reacción a cuerpo extraño al aplicarse en bloques o partículas sueltas y ausencia de respuesta pirógena (Jarcho 1981; Cook et al. 1988 a; Manley 1993). Así, por ejemplo, los cultivos celulares de fibroblastos no se ven afectados de forma distinta por la introducción de placas de titanio con o sin recubrimiento de hidroxiapatita.

En una exhaustiva revisión de la literatura, señala únicamente algunos casos de reacción inflamatoria a soluciones de hidroxiapatita usadas en animales y el problema de la migración de los gránulos de hidroxiapatita utilizados en odontología para aumentar el reborde alveolar, provocada fundamentalmente por la dificultad para obtener estabilidad mecánica del implante. Señala que la clave de la falta de toxicidad local, incluso en tejidos blandos, o sistémica de la hidroxiapatita reside en su naturaleza química, que constituyen únicamente iones de calcio y fosfatos.

Al analizar las prótesis totales de cadera retiradas por aflojamiento, se han detectado gránulos de hidroxiapatita en el área periprotésica, junto a polietileno y partículas metálicas. Algunos autores sugieren que estas partículas de hidroxiapatita, procedentes del fallo del intersticio cerámica-metal, podrían ser causantes de desgaste (third-body wear) y osteolisis.

Aunque no ha sido posible determinar cuál de las mencionadas partículas es causante directa de la osteolisis y subsecuente aflojamiento, parece claro que las partículas de hidroxiapatita desprendidas del acetábulo migrarían a la articulación y podrían favorecer la abrasión de la superficie articular con liberación de partículas de polietileno y meta (Morscher, Hefti y Aebi 1998). Sin embargo el deterioro de las superficies articulares protésicas por las partículas de hidroxiapatita no parece ser mayor que el observado en prótesis no recubiertas: cementadas o con recubrimiento poroso de titanio.

Biodegradación

Como se ha comentado, la hidroxiapatita es poco soluble al ser implantada en tejido óseo, contrariamente a lo que sucede con los fosfatos tricálcicos. El grado de solubilidad de la misma viene condicionado por su composición química, su cristalinidad (a mayor cristalinidad, mayor estabilidad), la estructura física del material (los poros y conductos aumentan la superficie de contacto y por tanto la degradación), y el ambiente en que es implantada (la acidez del medio aumenta la solubilidad).

Como veremos después, cierto grado de solubilidad es imprescindible para favorecer la fijación biológica rápida, mientras que una solubilidad excesiva provocaría la desaparición prematura del compuesto. Parece ser que la hidroxiapatita pura y altamente cristalina, muy estable, contiene suficiente proporción de fosfato cálcico amorfo para permitir la fijación biológica precoz, sin necesidad de recurrir a hidroxiapatitas menos cristalinas o a fosfatos cálcicos más solubles. En los implantes recubiertos ello es aún más cierto, ya que en el proceso de spray de plasma, la superficie de las partículas de hidroxiapatita altamente cristalinas se descompone en varios tipos de fosfato cálcico, más solubles que la hidroxiapatita cristalina.

La degradación de la hidroxiapatita in vivo se produce por dos vías: disolución por contacto con soluciones fisiológicas, y disolución mediada por células (fagocitosis). Este fenómeno produce la liberación de partículas de fosfato cálcico amorfo que son fagocitadas por los macrófagos o quedan embebidas en el hueso neoformado. Los macrófagos pueden entonces migrar a los ganglios linfáticos regionales con estas partículas, o disolverlas liberando Ca y P al torrente del organismo. La capacidad de los macrófagos de disolver partículas cerámicas había sido puesta en duda, pero estudios en cultivos de monocitos parecen dejar clara esta posibilidad. No se ha observado que las partículas de fosfato cálcico liberadas den lugar a la activación de los osteoclastos y consiguiente osteolisis ni a reacciones a cuerpo extraño.

Eggl, Müller y Schenk (1988) comprobaron histomorfométricamente que, tras la implantación de cilindros de hidroxiapatita en hueso de conejo durante seis meses, el porcentaje de reducción de volumen de estos era del 5.4%, frente a un 85.4% en cilindros de fosfato tricálcico en iguales condiciones. La resistencia a la degradación de la hidroxiapatita ha sido demostrada también al utilizarla como recubrimiento (Cook et al. 1988 b).

3.4 SÍNTESIS Y RECRISTALIZACIÓN HIDROTÉRMICA.

La estructura cristalina de la hidroxiapatita está determinada por la disposición particular de grupos fosfato, átomos de calcio y grupos hidroxilos (figura 3.1). Los grupos fosfato están representados por tetraedros, 2 de cada 5 átomos de calcio ocupan posiciones denominadas Ca_1 mientras que, 3 de cada 5 átomos de calcio ocupan posiciones denominadas Ca_2 que forman entre si un triángulo, y al interior de cada triángulo se encuentra inmerso un grupo hidroxilo (Hochrein et al., 2004). La diferencia básica entre la estructura monoclinica de la hidroxiapatita (parte superior de la figura 3.1) y la estructura hexagonal (parte inferior de la figura 3.1) es que en la primera estructura, la ocupación de los grupos hidroxilos es de 1, mientras que en la segunda estructura es de 0.5. Esto quiere decir que en la estructura hexagonal de la hidroxiapatita, los grupos hidroxilos están igualmente distribuidos por debajo o por encima del plano de los triángulos de calcio.

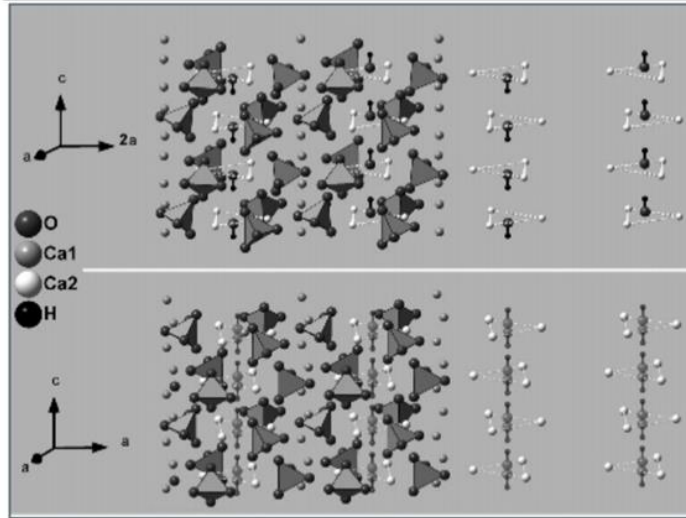


Figura 3.1 Estructura cristalina de la hidroxiapatita: parte superior, estructura monoclinica, parte inferior, estructura hexagonal

SÍNTESIS DE HIDROXIAPATITA

Numerosos estudios sobre síntesis de polvos de hidroxiapatita aparecen reportados en la literatura, destacando algunas características finales de los polvos como morfología y tamaño de partícula, características éstas, que pueden ser asociadas a la complejidad del método particular de preparación. A modo general, polvos de hidroxiapatita con tamaños de partícula de escala micrométrica a nanométrica, pueden obtenerse mediante reacciones de estado sólido, precipitación química y síntesis hidrotermal, entre otros métodos. Las reacciones de estado sólido permiten obtener hidroxiapatita estequiométrica y bien cristalizada, sin embargo, estas reacciones requieren llevarse a cabo, a temperaturas relativamente altas y bajo tiempos largos de tratamiento térmico. En el caso de la precipitación química, parámetros como la cristalinidad y la relación Ca/P del producto obtenido, en muchos casos, son inferiores al de una hidroxiapatita estequiométrica y bien cristalizada. Por su parte, la síntesis hidrotermal permite obtener polvos de hidroxiapatita con alto grado de cristalinidad y una relación Ca/P cercana al valor estequiométrico.

La gran ventaja de la síntesis hidrotermal se encuentra en las temperaturas relativamente bajas de tratamiento térmico, esta técnica de síntesis suele potenciarse mediante el uso de microemulsiones y de ese modo, resulta muy versátil en la obtención de nano partículas de hidroxiapatita con una relación Ca/P estequiométrica y morfologías muy variadas. La síntesis hidrotermal ha sido definida en términos generales como una tecnología para la cristalización de materiales y compuestos químicos directamente de solución acuosa mediante el control adecuado de variables termodinámicas (temperatura, presión y composición química) y no termodinámicas como la agitación. Algunos autores enfatizan en que el término hidrotermal hace referencia a una reacción química homogénea o heterogénea en presencia de un solvente (en medio acuoso o no acuoso) y llevada a cabo, a una temperatura por encima de la ambiental y presión superior a una atmósfera, en un sistema cerrado.

La síntesis hidrotermal se realiza usualmente a presión autógena ($T > 100^{\circ}\text{C}$ y 1 Bar) que es la presión de vapor saturado de la mezcla hidrotermal a una determinada temperatura y composición.

Los reactantes usados en síntesis hidrotérmal normalmente son llamados precursores y son administrados en forma de soluciones, geles y suspensiones. Por su parte, aditivos orgánicos o inorgánicos son usados para promover la dispersión de partículas o controlar la morfología cristalina.

La síntesis hidrotérmal de hidroxiapatita, a partir de nitrato de calcio y fosfato de amonio puede representarse según la reacción:



En la figura 3.2 se muestra el diagrama de fase del sistema CaOJP2O5JNH4NO3 bajo condiciones hidrotérmal (Riman et al., 2003).

Puede verse que la presión autógena aumenta desde 0.1 hasta 2.5 MPa, al subir la temperatura desde 25 °C a 200 °C, y que la región de estabilidad de la fase hidroxiapatita (HA) o de la fase monetita (Mt) es altamente dependiente del pH del sistema. Dependencia que también ha sido reportada en otros trabajos (García et al., 2005).

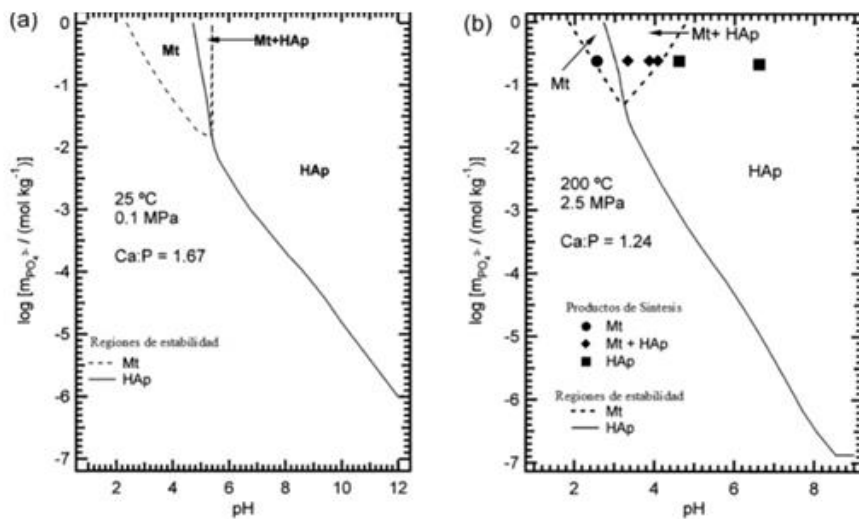


Figura 3.2 Diagrama de fases del sistema CaO-P₂O₅-NH₄NO₃: a) 25°C; b) 200°C

El uso de micro emulsiones es de gran interés en la síntesis hidrotérmal de hidroxiapatita, en particular, aquellas microemulsiones que favorecen la formación de micelas inversas. Las micelas inversas son sistemas con ambientes acuosos de tamaño nanométrico estabilizados por moléculas de surfactante, que a su vez se encuentran dispersas en un medio oleoso continuo.

Una característica importante de las micelas inversas es que dentro de sus ambientes acuosos de tamaño nanométrico se pueden llevar a cabo reacciones químicas, actuando así como nanoreactores. Además, el tamaño del ambiente acuoso puede ser controlado por varios parámetros tales como la fuerza iónica, la concentración de surfactante y en particular, la relación molar agua/surfactante.

Por lo anterior, la confinación de precursores al interior de micelas inversas, seguido de tratamiento hidrotérmal puede permitir la obtención de nanopartículas de hidroxiapatita de tamaño controlado y alto grado de cristalinidad.

Algunos autores han propuesto un modelo para la cristalización de fosfato de calcio en presencia del surfactante bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB), el cual se representa en la figura 3.3.

Inicialmente, las moléculas de CTAB se ionizan en la interface acuosa, formando cationes CTA⁺ seguidamente, los iones PO_4^{3-} son inmobilizados en la interface debido a su afinidad por los iones CTA⁺. Con la posterior adición de iones Ca^{2+} , estos últimos se asocian a los iones PO_4^{3-} que aún se encuentran inmobilizados en la interface.

De este modo, las moléculas de surfactante actúan como núcleos para la cristalización de fosfato de calcio y tal mecanismo podría explicar la cristalización hidrotermal de hidroxiapatita en micro emulsiones basadas en CTAB.

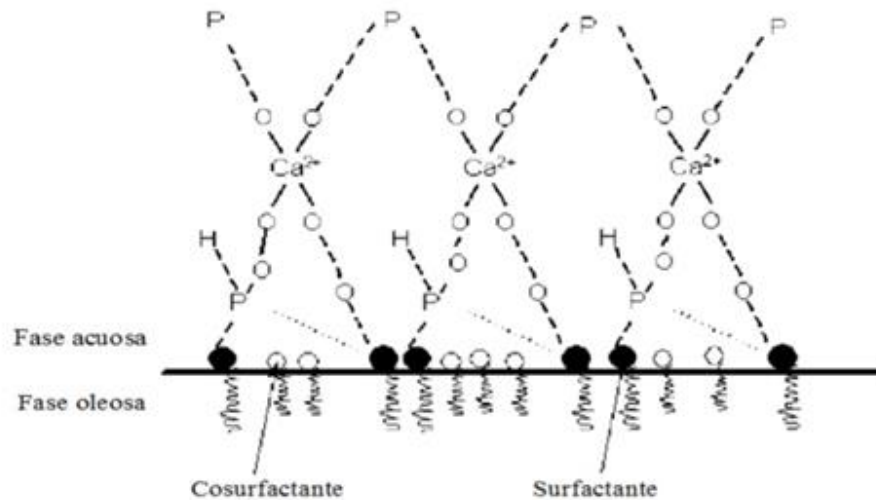


Figura 3.3 Modelo de cristalización orientada de fosfato de calcio en presencia de CTAB. (Cao et al., 2004)

En el primer reporte de síntesis hidrotermal de nanopartículas de hidroxiapatita asistida con micro emulsiones (Cao et al., 2004), los autores utilizaron $CaCl_2$ y H_3PO_4 como reactivos de partida, y un sistema de micro emulsión constituido por CTAB/ciclohexano/nJpentanol/agua. La mezcla se introdujo en un reactor hidrotermal y se sometió a una temperatura de 130 °C durante 12 horas. De ese modo, se obtuvieron nanofibras de 50 a 120 μm de diámetro y más de 1 m de longitud.

Posteriormente, se logró una reducción significativa en el tamaño de las nanopartículas de hidroxiapatita obtenidas por síntesis hidrotermal, utilizando $2Ca(NO_3)_2$, $4H_2O$ y $(NH_4)_2HPO_4$ como reactivos de partida, y un sistema de micro emulsión basado en agua/CTAB/TXJ100/butanol/ciclohexano.

La reacción hidrotermal se llevó a cabo, a una temperatura de 160°C durante un período de 12 horas. Se obtuvo hidroxiapatita como única fase, solo cuando el pH fue ajustado a un valor de 11. En este caso, las nanopartículas presentaron de 20 a 35 μm de diámetro y menos de 100 μm de longitud. Desde el punto de vista de diseño de nanomateriales por síntesis hidrotermal asistida con micro emulsiones se puede tener en cuenta algunos parámetros directamente relacionados con la ciencia de micro emulsiones.

El primer parámetro de interés es W_0 , el cual representa la relación entre moles de agua y moles de surfactante. Por su parte, el parámetro P_0 , relaciona los moles de cosurfactante con los moles de surfactante.

El efecto de la variación sistemática de los parámetros W_0 y P_0 sobre el tamaño y la morfología de partículas obtenidas por síntesis hidrotermal asistida con micro emulsiones, ha sido poco estudiado. Algunos reportes analizan la incidencia de estos parámetros sobre la morfología y el tamaño de partícula de nano polvos de fosfato de calcio obtenidos mediante un sistema de micro emulsión constituida de agua/CTAB/ciclohexano y pentanol como cosurfactante.

Los estudios muestran que la variación de cualquiera de los dos parámetros (W_0 o P_0) manteniendo el otro parámetro constante, puede orientar a la formación de nanopartículas de distinta morfología, es decir, nanoesferas, nanocintas o nanopartículas de forma irregular (Wang et al., 2005). Por otra parte, al parámetro W_0 se le asocia una mayor incidencia sobre el tamaño de nanopartículas de fosfato de calcio, lo cual puede deberse a que el parámetro W_0 controla el volumen relativo de agua confinada en las micelas y por tanto el espacio disponible para el crecimiento de partículas.

3.5 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DIMENSIONALES.

Por otra parte, varios estudios han demostrado que la HAp o sus derivados, se pueden explotar como compuestos modelo para el estudio de la biomineralización en el cuerpo humano. También se ha demostrado que las partículas de HAp inhiben el crecimiento de muchos tipos de células de cáncer.

Actualmente, la HAp es el material de elección para diversas aplicaciones biomédicas, por ejemplo, como reemplazo para los defectos óseos y periodontales, la cresta alveolar, los implantes de oído medio, los sistemas de ingeniería de tejidos, agentes de administración de fármacos, materiales dentales y de revestimiento sobre implantes óseos metálicos.

La importancia general de HAp y sus derivados también ha dado lugar a numerosas aplicaciones industriales y tecnológicos no médicos, por ejemplo, como catalizador para la adición de tipo Michael y la oxidación del metano, como materiales de acogida para los láseres, materiales de fluorescencia, conductores iónicos y sensores de gas. La HAp sintética también puede ser utilizada en cromatografía de columna de fraccionamiento simple y rápido de proteínas y ácidos nucleicos.

Las nanopartículas de HAp, deben poseer dimensiones inferiores a $100 \mu\text{m}$, estequiometrías adecuadas, actividad superficial y estructura ultra fina, tal como ocurre en los tejidos duros. Estas características son deseables en la totalidad de las aplicaciones biomédicas, dado que así se facilita la osteointegración y la consiguiente formación del tejido óseo.

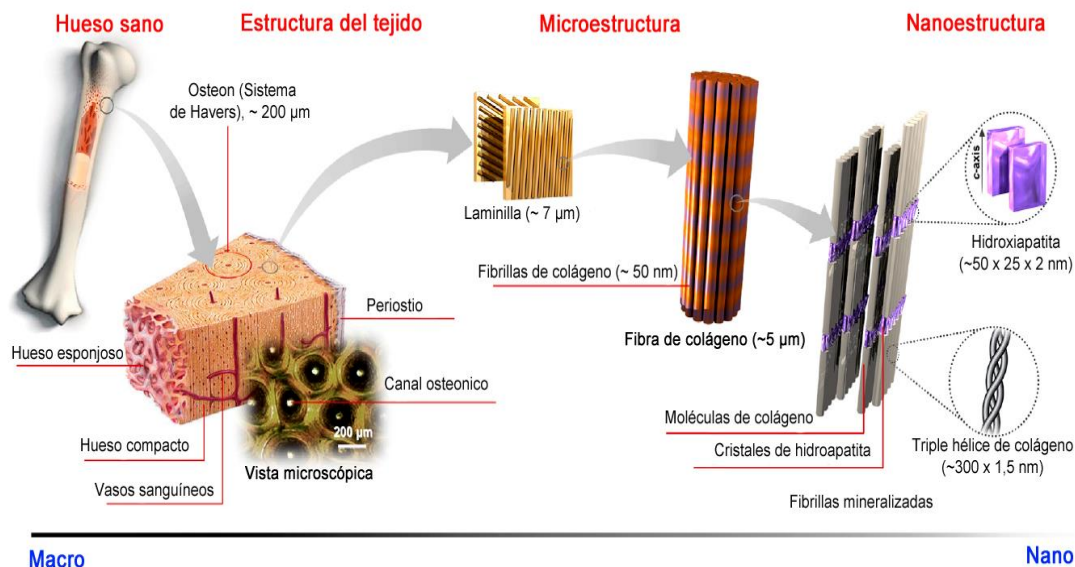


Figura 3.4 Diferentes niveles en el hueso para la realización de la osteointegración (Wang et al., 2005).

3.6 APLICACIONES COMUNES

Durante la última década, se han desarrollado diversas rutas sintéticas para la producción de nanopartículas de HAp, que satisfagan las características necesarias para las múltiples aplicaciones. Estos métodos implican varios tipos de rutas conocidas de síntesis química. En cada método, las condiciones de procesamiento se pueden variar en una amplia gama, lo que resulta en varios sub-métodos. Los métodos se pueden agrupar como:

Métodos secos (A)	Métodos húmedos (B)	Procesos a altas temperaturas (C)	Síntesis a partir de fuentes biogénicas (D)
Síntesis en estado sólido A1	Precipitación química convencional B1	Combustión C1	
Método mecano químico A2	Hidrólisis B2	Pirolisis C2	
	Método sol-gel B3		
	Método hidrotermico B4		
	Método de emulsión B5		

Debido a la vasta información, solo se describirán los principios generales de los métodos y algunas características puntuales de los sub-métodos A.1, A.2, B.1, B.4 y C.1:

A. Métodos secos

Los métodos secos no utilizan un disolvente. Las características de un polvo sintetizado por un método en seco, no están influenciadas por los parámetros de procesamiento, por lo tanto, los

métodos secos no requieren condiciones controladas con precisión, que los hace adecuados para la producción en masa de HAp.

A.1 Síntesis en estado sólido

Este tipo de síntesis es un procedimiento relativamente simple y se puede emplear para la producción de HAp. En primer lugar, se muelen los precursores primero y luego se calcinan a temperaturas (1000 °C, por ejemplo). Los precursores pueden ser compuestos de diverso tipo con contenido de calcio y fosfato o, simplemente, una sal de CaP previamente preparada. La calcinación a alta temperatura, conduce a la formación de una estructura bien cristalizada. El proceso general se muestra en la figura 3.5. Como desventaja, el polvo sintetizado por una reacción de estado sólido a menudo exhibe heterogeneidad en su composición de fase, debido a los pequeños coeficientes de difusión de iones dentro de la fase sólida.

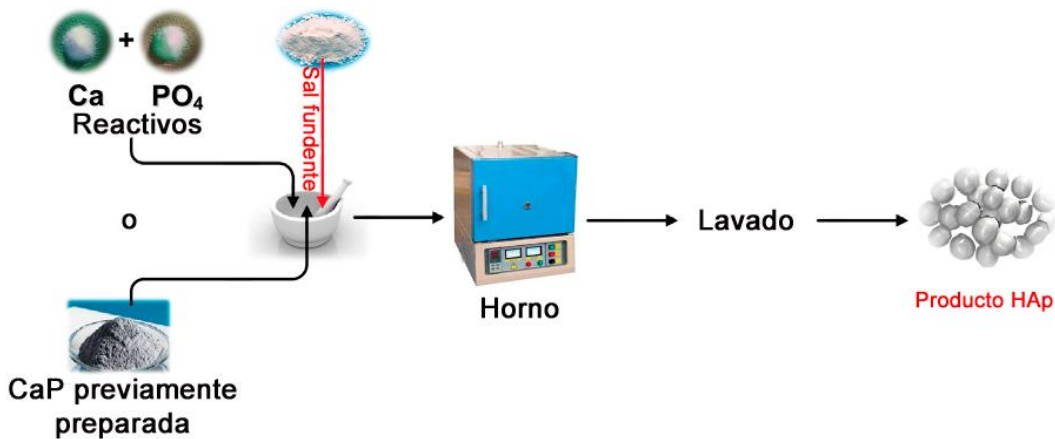


Figura 3.5 Obtención de HAp vía estado sólido. (Wang et al., 2005).

A.2. Método mecano químico

El proceso mecano químico, a veces conocido como aleación mecánica, es un método simple para la fabricación seca de diversos materiales como aleaciones nanocristalinas y cerámicas. Contrariamente al método de estado sólido, por el cual produce partículas heterogéneas con forma irregular, el método mecano químico, genera polvos con estructuras bien definidas. Esto se debe, a la perturbación de la superficie de las especies como resultado de la presión y a la mejora en las interacciones termodinámicas y cinéticas entre sólidos. En efecto, el proceso de mecano químico tiene como ventajas, la simplicidad y reproducibilidad en las síntesis.

Como se muestra en la figura 3.6, en un proceso típico, los materiales se pulverizan en un molino planetario o de bolas, mientras que la relación molar entre los reactivos se mantiene estequiométricamente. Las principales variables del proceso incluyen el tipo de reactivos, la clase de medio de molienda, el diámetro de las bolas del molino, el tipo de ambiente, la duración de los pasos de molienda, la relación de masa polvo-bola y el velocidad de rotación.



Figura 3.7 Esquema general del proceso mecano químico. (Wang et al., 2005).

B. Métodos húmedos

Como se ha mencionado, la HAp obtenida a partir de un método seco, es por lo general, de tamaño grande y forma irregular. Por lo que, los métodos húmedos se aplican, convencionalmente, para la preparación de partículas de HAp nanométricas con morfología regular. Además, este tipo de métodos contribuyen a la comprensión de la biomineralización in vivo, dado que permiten el estudio de cristales de HAp en solución. Las reacciones químicas en húmedo, proporcionan la ventaja del control de la morfología y tamaño del polvo (Sadat-Shojai et al., 2013). Sin embargo, una de las principales desventajas potenciales, es la baja temperatura de preparación en comparación con los métodos en seco, lo que resulta en la generación de fases de CaP distintas a las de HAp y/o la disminución de la cristalinidad del polvo resultante. Además, varios iones en solución acuosa pueden ser incorporados en la estructura cristalina, lo que lleva a trazas de impurezas. Las reacciones en solución, pueden llevarse a cabo en disolventes orgánicos o en agua, a temperatura ambiente o cercana al punto de ebullición. Por otra parte, las reacciones, pueden requerir aditivos auxiliares y aparatos especiales

Cada reacción puede ser explotada para crear un método específico para la preparación de HAp, los cuales han sido clasificados en seis grupos:

B.1 Precipitación química convencional

Entre los diversos métodos de procesamiento húmedo, la precipitación química convencional es la ruta más sencilla para la síntesis de partículas nanométricas de HAp. La precipitación química se basa en el hecho de que, a temperatura ambiente y un pH de 4,2, la HAp es menos soluble y la fase de CaP es más estable en una solución acuosa. La reacción de precipitación es llevada a cabo a valores de pH superiores a 4,2 y temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua. En la (figura 3.8), se muestra un diagrama esquemático de los pasos involucrados en la precipitación química de HAp, junto con los parámetros propuestos para afectar a las características del polvo.

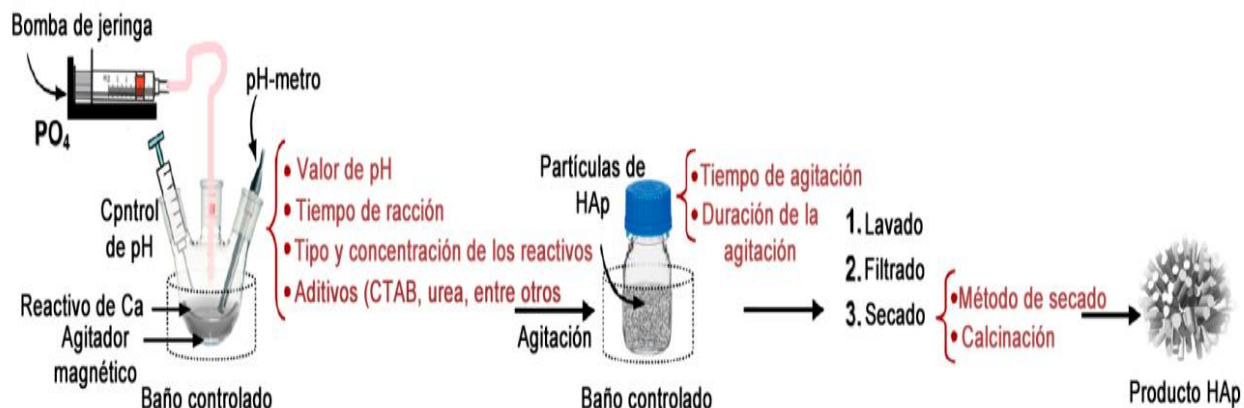


Figura 3.8 Esquema general de la precipitación química. (Wang et al., 2005).

Para producir nanopartículas de HAp, la precipitación química se puede lograr usando varios reactivos con contenido de calcio y fósforo, por ejemplo, hidróxido de calcio o nitrato de calcio como fuente de Ca^{2+} y ácido ortofosfórico o hidrógeno-fosfato de diamonio como fuente de PO_4^{3-} . Un procedimiento típico implica la adición gota a gota de un reactivo a otro bajo agitación continua y suave, mientras que la relación molar de los elementos (Ca/P) se mantiene estequiométricamente de acuerdo con su relación en HAp. Como último paso, la suspensión resultante se lava inmediatamente, se filtra, es secada y triturada en polvo.

Para obtener cristales de HAp, con alta pureza de fase, la reacción de precipitación se lleva a cabo normalmente a valores de pH y temperatura. Cada vez que el valor de pH debe ser rebajado (por ejemplo, para lograr una morfología específica), la temperatura debe elevarse y viceversa. Esto conduce a una dramática disminución en la generación de impurezas de fase (por ejemplo, fosfato dicálcico anhidro (DCPA) y fosfato octacálcico (OCP), lo que resulta en HAp como una fase dominante.

Además de otros parámetros, la velocidad de mezcla de los reactivos, la temperatura de calcinación (si es aplicable), el método de secado, el sistema disolvente y la concentración de los reactivos han sido reportadas como elementos que afectan las características del polvo final. Por ejemplo, la velocidad de mezcla determina la velocidad de la reacción y por lo tanto la estructura química del polvo. Por lo general, una titulación lenta se recomienda para mejorar la homogeneidad química y la estequiometría del producto final. Por otra parte, la velocidad de adición está fuertemente relacionada con el pH obtenido al final de la síntesis y para la estabilidad de la suspensión.

El método de secado, determina tanto la morfología como la dispersabilidad del producto final. El tamaño de las partículas secadas en condiciones atmosféricas, es ligeramente más pequeño que el producto del secado por congelación. Además, las partículas secadas en condiciones de vacío son casi esféricas, con algunas barras, y su dispersabilidad es más pobre. La mejor metodología de secado, constituye la liofilización, dado que genera estructuras ultra finas con la mejor dispersabilidad.

B.4 Método hidrotérmico

El proceso hidrotérmico, como uno de los métodos más comunes para la preparación de HAp, se identifica generalmente por la reacción en una solución acuosa a temperatura y presión elevadas. También, puede considerarse como una precipitación química en la que se lleva a cabo la etapa de envejecimiento a una temperatura alta (típicamente por encima del punto de ebullición del agua) en el interior de una autoclave. Se ha demostrado que las nanopartículas de HAp obtenidas a partir de

las condiciones hidrotermales, son altamente cristalinas y estequiometrias. Por otra parte, la pureza de la fase y la relación Ca/P en HAp, aumentan significativamente con el incremento de la temperatura. Sin embargo, la temperatura y presión elevadas necesitan equipos costosos.

A través de esta metodología, en condiciones ácidas, es posible obtener nanopartículas de HAp en forma de “varillas”, como lo muestra la micrografía de la figura 3.9. La forma de varilla revela alta cristalinidad en las nanopartículas.

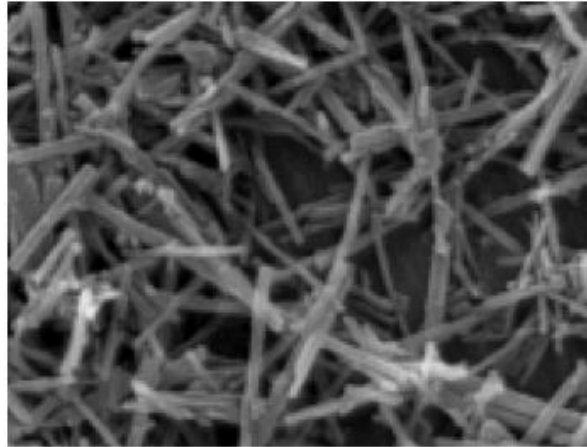


Figura 3.9 Micrografía SEM de la HAp obtenida en condiciones hidrotermales. Se puede apreciar la alta cristalinidad en la forma de "varillas". (Wang et al., 2005).

También es *posible*, sintetizar “nanobastones” de HAp, de alta cristalinidad, en condiciones neutras, seguido por un tratamiento hidrotérmico a 200°C durante 60 h. En este caso, las nanopartículas muestran estabilidad y alta dispersión, lo que indica su elevada carga de superficie y baja tendencia a la aglomeración.

La formación de cristales en forma de varilla a través de la cristalización hidrotérmica, comprende dos etapas principales: el paso de nucleación, en el que una reacción iónica forma pequeños núcleos cristalinos en un medio sobresaturado y el paso hidrotérmico, en el que los núcleos consolidan su crecimiento hasta adquirir la forma de varilla. La figura 3.10, ilustra estas etapas.

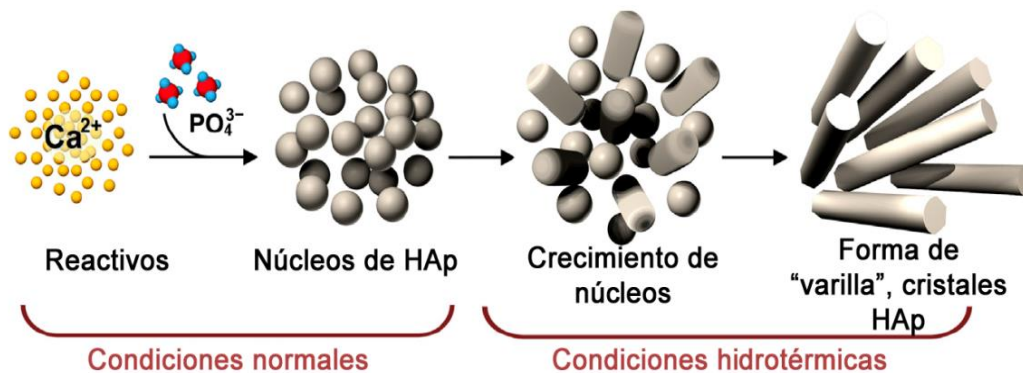


Figura 3.10 Etapas de la formación de las nanopartículas de HAp en forma de varilla (Wang et al., 2005).

Por otra parte, se ha demostrado que la temperatura y el pH son los factores más importantes que afectan a las características estructurales y morfológicas de las nanopartículas de HAp. El aspecto

fibroso de las nanopartículas disminuye, de un modo abrupto, con el aumento del pH. La figura 3.10, evidencia el efecto de las condiciones hidrotermales sobre la morfología de la HAp.

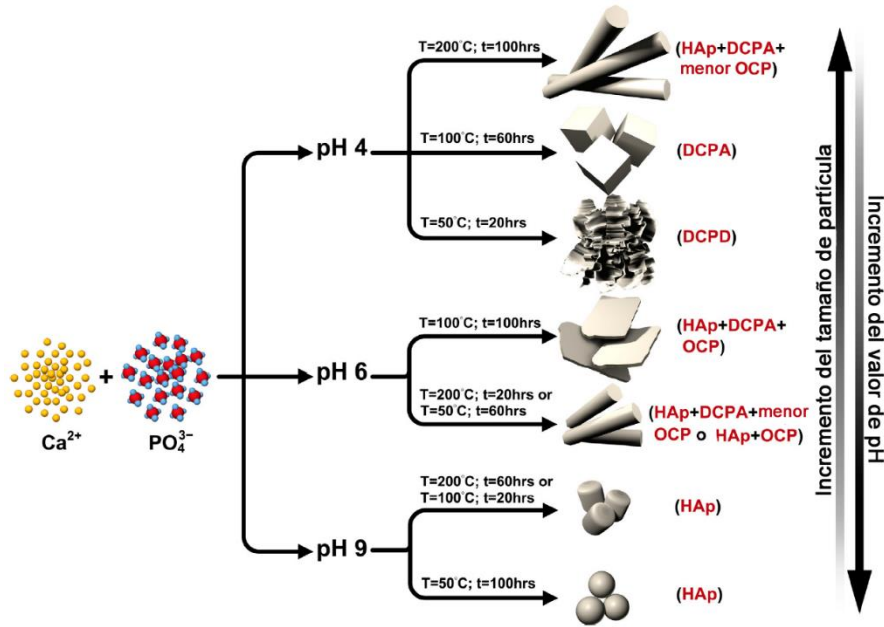


Figura 3.11 Efecto del pH sobre el tamaño de partícula, morfología y naturaleza de la CaP. (Wang et al., 2005).

De acuerdo con la figura, un alto valor de pH genera un crecimiento isotrópico anisotrópico-débil, es decir, los cristalitas pueden crecer para formar nanopartículas esféricas o en la mayoría de nanobastones varillas muy cortas. Sin embargo, con una disminución en el valor de pH de la suspensión, se produce un crecimiento anisotrópico, es decir, cristalitas crecerán en nanobastones unidimensionales o nanoplacas bidimensionales. Además, las formas más complicadas, incluyendo la estructura tridimensional plumosa, microcubos tridimensionales y microfibras tridimensionales, sólo se obtienen si el valor de pH disminuye a 4,0.

C. Procesos a altas temperaturas

Estos métodos se caracterizan por grabar o quemar a los precursores, dadas las elevadas temperaturas. Sus procesos son Combustión y Pirolysis.

C.1 Combustión

Es un proceso convencional para preparar diversas cerámicas de óxido y es considerado un método prometedor para la preparación de nanocristales de CaP. La base de la técnica de combustión, proviene de los conceptos termoquímicos utilizados en los campos de los propulsores y los explosivos. La característica clave de la síntesis de HAp por combustión, es su capacidad para producir rápidamente, polvos de alta pureza en una sola operación. Por otra parte, el método hace uso de materiales de bajo costo, la preparación es relativamente simple y proporciona gran homogeneidad química del polvo sintetizado. Como se ilustra en la figura 3.12, la solución en combustión, para el procesamiento de HAp implica una reacción redox exotérmica auto-sostenida y rápido entre los agentes oxidantes (nitrato de calcio y ácido nítrico) y un combustible orgánico adecuado (por ejemplo, glicina, urea, sacarosa, ácido cítrico o ácido succínico) en una fase acuosa. Para esto, las soluciones acuosas madre de Ca $(\text{NO}_3)_2$ y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ se mezclan, seguido por la adición de la HNO_3 concentrado para disolver el precipitado blanco resultante; una mezcla de dos o más combustibles se incorporan posteriormente en la solución resultante. La reacción puede ser

iniciada por calentamiento de la mezcla en un horno a una temperatura bastante baja (por ejemplo 300°C); este es seguido por un aumento repentino de la temperatura, como resultado de la combustión, a un valor máximo. El paso final, es el enfriamiento rápido de la mezcla para inducir la nucleación máxima y para prevenir cualquier crecimiento de las partículas mayor al deseado. La exotermicidad de la reacción de combustión suministra el calor necesario para mantener la temperatura del sistema, y una vez iniciada, no se necesita calentamiento externo.

El producto resultante es, generalmente, un aglomerado blando de partículas muy finas. Los parámetros de procesamiento, incluyendo la relación de combustible/oxidante, la temperatura inicial del horno, la naturaleza del combustible y la cantidad del precursor inicial, afectan la temperatura máxima de reacción y en consecuencia las características del polvo final.

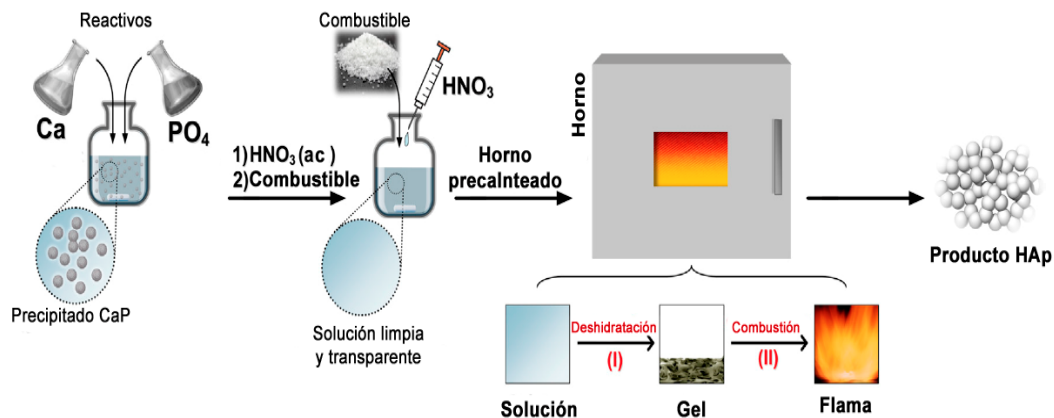


Figura 3.12 Esquema general de la obtención de nanopartículas de HAp por combustión. (Wang et al., 2005).

D. Síntesis a partir de fuentes biogénicas

Las nanopartículas de HAp, generadas, parcial o totalmente, a partir de fuentes biogénicas, es un propósito de la comunidad científica, dada su similitud fisicoquímica con la apatita humana. La figura 3.13, revela cinco grupos diferentes de fuentes naturales, incluyendo la extracción de minerales de los residuos biológicos, síntesis a partir de cáscaras de huevo, síntesis a partir del exoesqueleto de organismos marinos, con la ayuda de síntesis de biomoléculas naturales y la síntesis usando las biomembranas.

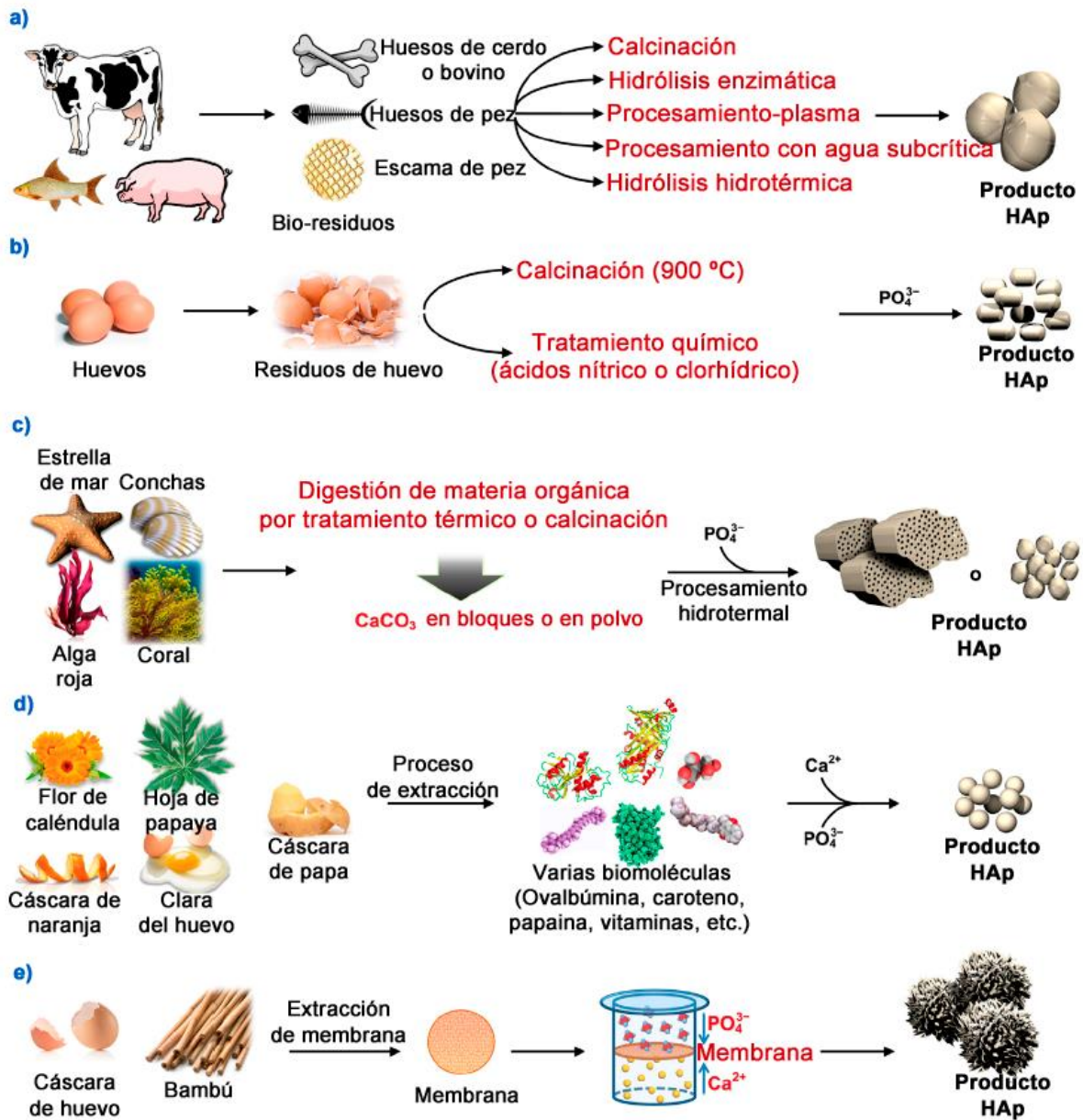


Figura 3.13 Preparación de HAp a partir de fuentes biogénicas: a) extracción de minerales de los residuos biológicos; b) síntesis a partir de cáscaras de huevo; c) síntesis a partir del exoesqueleto del organismos marinos; d) la síntesis con la ayuda de biomoléculas de origen natural, y e) síntesis usando biomembranas. (Wang et al., 2005).

CAPITULO IV “PREPARACION DEL SUSTRATO”

4.1 CLASIFICACION DEL MATERIAL PARA APLICACIONES MÉDICAS

Más de cincuenta millones de personas en todo el mundo tienen implantado algún tipo de prótesis y es un hecho bien conocido en nuestra sociedad la utilidad y necesidad de todo tipo de implantes, siendo raro que en nuestro entorno próximo no conozcamos algún caso de familiar o amigo que los necesite. Los biomateriales están destinados a su aplicación en seres vivos, y para su fabricación se requiere la coordinación de expertos de muy diversos campos. El campo de los biomateriales ha experimentado un espectacular avance en los últimos años y una motivación importante para ello ha sido el hecho de que la esperanza de vida aumente de forma considerable.

Los biomateriales deben cumplir con las condiciones de partida de ser biocompatibles y asegurar una determinada vida media. A su vez, tienen que aportar las prestaciones específicas que requiera la aplicación a que vayan destinados.

Hoy en día muchos biomateriales son diseñados, sintetizados y procesados con el único fin de tener una aplicación en el campo médico. A los biomateriales, materiales implantables intracorporalmente, se les exige que lleven a cabo una función adecuada y no ocasionen ningún daño al organismo. Entre sus características es imprescindible que sean biocompatibles, esto es, biológicamente aceptable.

Factores decisivos a la hora de evaluarlos son su biocompatibilidad y su duración, ya que estos materiales tienen que permanecer en contacto con los tejidos vivos, por lo que es imprescindible que posean una buena compatibilidad, es decir, que no se produzcan reacciones no deseadas en la interfaz tejido-material, y que mantengan sus prestaciones durante el tiempo que tengan que estar en servicio.

Naturalmente, ese tiempo será muy diferente según la función a que esté destinado y podrán seleccionarse distintos materiales para fabricar un implante, en función de que éste sea provisional o definitivo.

Se utilizan tanto para la reconstrucción del organismo, como para darle soporte. Las propiedades de un material implantable dependen de factores biológicos, mecánicos y cinéticos, y su carácter multidisciplinar, obliga a considerar simultáneamente muchos factores. El que los biomateriales sean tales, implica una composición adecuada no sólo del material implantado, sino también de las partículas liberadas de cualquier implante, como consecuencia de su desgaste y de los productos de degradación a que pueda dar lugar.

Pero tanto tolerancia como toxicidad de cualquier sustancia en el organismo humano son función de la concentración en la que se encuentra presente. Esto es un hecho bien conocido en Química Bioinorgánica, que estudia los elementos que intervienen en la bioquímica de los humanos, lo que puede relacionarse con la composición que debe tener un determinado biomaterial para que cumpla las normas de no toxicidad.

Puede también relacionarse la dosis de cualquier elemento esencial con su respuesta esperada, un factor muy importante a la hora de elegir, no sólo la composición, sino la posible concentración de

las sustancias que intervienen en el implante. Atendiendo a la naturaleza del material artificial con el que se fabrica un implante, se puede establecer una clasificación en materiales cerámicos, metálicos, poliméricos o materiales compuestos.

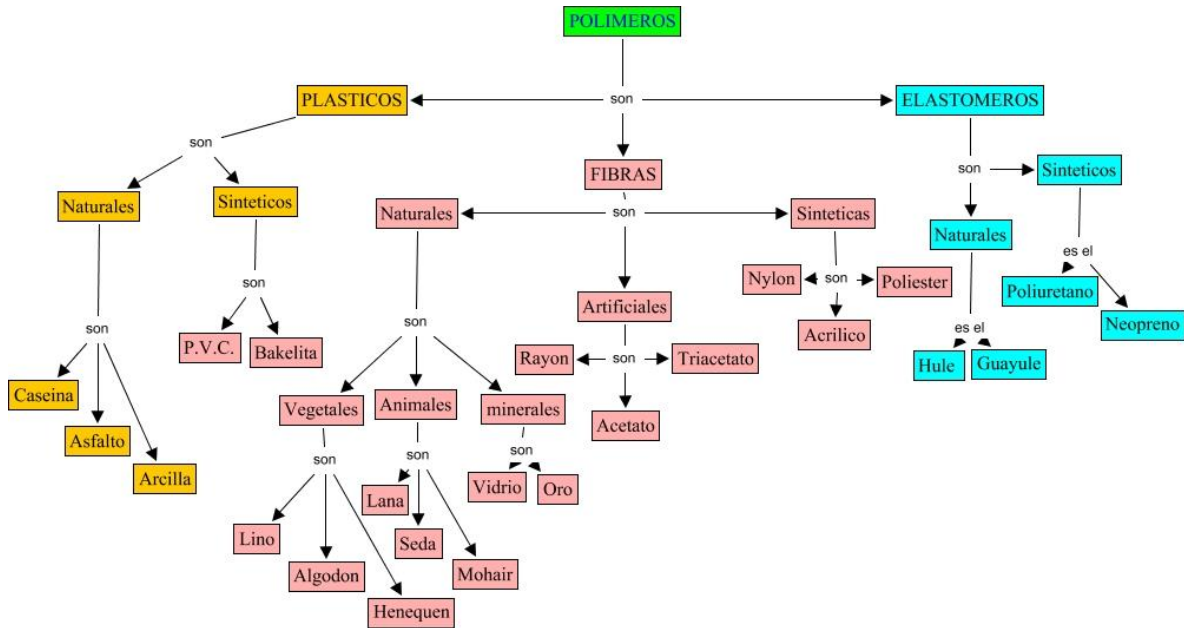


Figura 4.1 Principales derivados de los polímeros. (Pino Mínguez. 2000).

Los poliméricos, ampliamente utilizados en clínica, deben su éxito a las enormes posibilidades que presentan, tanto en variedad de compuestos, como en ofrecer la posibilidad de fabricarlos de muy distintas maneras, con características bien determinadas, y con facilidad de conformarlos en fibras, tejidos, películas o bloques.

Pueden ser tanto naturales como sintéticos y, en cualquier caso, se pueden encontrar formulaciones bioestables, esto es, con carácter permanente, particularmente útiles, para sustituir parcial o totalmente tejidos u órganos lesionados o destruidos, y biodegradables, esto es, con carácter temporal, por tanto, con una funcionalidad adecuada durante un tiempo limitado, el necesario mientras el problema subsista.

Tanto en implantes quirúrgicos, como en membranas protectoras o en sistemas de dosificación de fármacos existen aplicaciones de este tipo de materiales, y particular importancia tienen los cementos óseos acrílicos, que han encontrado importantes campos de aplicación, en particular, en traumatología. De los biomateriales metálicos, cabría señalar, en términos generales, que el número de elementos metálicos que se utilizan en la fabricación de implantes es muy limitado, si tenemos en cuenta que más de tres cuartas partes del sistema periódico lo son. El primer requisito para su utilización es que sean tolerados por el organismo, por lo que es muy importante la dosis que puedan aportar a los tejidos vivos. Otro requisito también imprescindible es que tengan una buena resistencia a la corrosión.

Todo químico conoce bien que la corrosión es un problema general de los metales, más aún si están inmersos en un medio hostil como es el organismo humano, y a temperaturas del orden de 37°C. Sin embargo, algunos metales se escapan, por lo menos en principio, a este problema, como son los metales preciosos. Otros, al formar una capa de óxido en su superficie, la pasivan, protegiendo el interior del metal al evitar que avance la corrosión, como ocurre en el titanio.

De los **biomateriales cerámicos**, a primera vista podría pensarse que su principal ventaja es su baja reactividad química, por tanto, su carácter inerte, que conlleva una clara biocompatibilidad. Pero no todas las biocerámicas son inertes y, de hecho, muchos materiales cerámicos que se utilizan en cirugía reconstructiva son bioactivos.

Las **biocerámicas** se introdujeron en la década de los 70 en la que comenzaban a detectarse fracasos en los biomateriales utilizados hasta ese momento, como eran el acero, aleaciones de cobalto y polimetil-metacrilato. El fracaso se debía, entre otras razones, a la encapsulación de estos materiales, lo que hizo dirigir la mirada hacia las cerámicas, en un intento de buscar una buena osteointegración. Sin embargo, la fragilidad de las biocerámicas restringió, en gran medida, su campo de aplicación, seleccionando sólo funciones que no necesitaran elevadas prestaciones mecánicas, a excepción de la alúmina y la zirconia, que se emplearon y emplean en articulaciones de cadera.

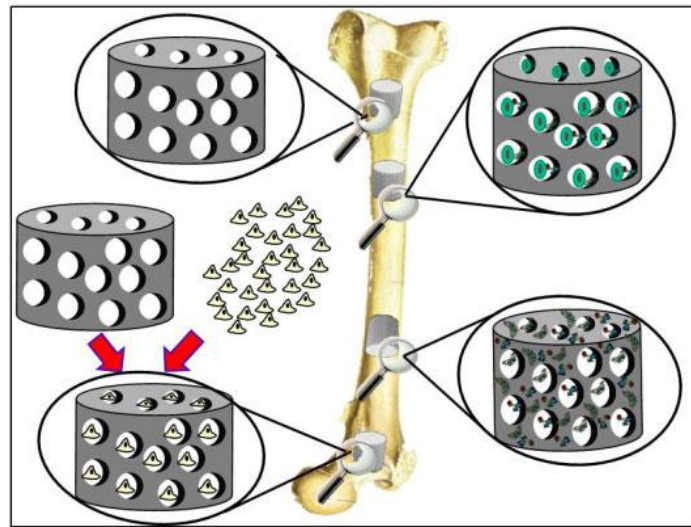


Figura 4.2 Diferentes tipos de implantación del material biocerámico en el hueso.
(Pino Mínguez. 2000).

Hay que tener presente que las biocerámicas podrían ser los biomateriales ideales, ya que poseen una buena biocompatibilidad y osteointegración y, a su vez, son los materiales más parecidos al componente mineral del hueso. Es muy frecuente utilizar los tres tipos, metálicos, cerámicos y poliméricos, en la fabricación de una prótesis. Un ejemplo ilustrativo puede ser una artroplastia de cadera. Cuando se piensa en reparar una parte del esqueleto, a priori podrían existir dos posibilidades muy distintas, reemplazar la parte dañada, o sustituirla regenerando el hueso.

Este planteamiento hace pensar en un campo de investigación muy importante, dirigido a conseguir biocerámicas basadas en fosfatos de calcio, que tengan buena resistencia mecánica y que puedan conducir a la regeneración de hueso. En esta dirección podría pensarse en reforzar las biocerámicas

ya conocidas, por ejemplo, sintetizando biocomposites que mejoren los pobres aspectos mecánicos de las cerámicas y profundizar en el estudio del mecanismo de formación del hueso natural para buscar las condiciones de síntesis que permitan obtener en el laboratorio biomateriales compuestos orgánico-inorgánico con propiedades mecánicas aceptables. El objetivo final de la comunidad científica que trabaja en este campo es fabricar hueso artificial equivalente al hueso natural.

Las primeras cerámicas que fueron utilizadas en aplicaciones médicas, la alúmina y la zirconia, son dos prototipos de cerámicas conocidas como inertes, razón fundamental por lo que fueron elegidas para su utilización en implantes. A estas cerámicas las caracteriza una cinética de reacción muy lenta, tanto que se las puede considerar como cerámicas “casi inertes”.

Pero, naturalmente, otras cerámicas tienen cinéticas de reacción más rápida, e incluso muy rápidas. Como en cualquier reacción química, el producto de reacción de una sustancia con su entorno puede conducir a un resultado no favorable, como es la corrosión de un metal, pero puede también conducir a un producto de reacción favorable que transforme químicamente el producto de partida en el producto final deseado. Éste es el caso de las cerámicas bioactivas que, en contacto con los fluidos fisiológicos, reaccionan químicamente en la dirección de producir hueso neoformado.

El fosfato de calcio más utilizado en la fabricación de implantes es la hidroxiapatita, por ser el compuesto más parecido al componente mineral de los huesos, presenta buenas propiedades como biomaterial, tales como biocompatibilidad, bioactividad, osteoconductividad y unión directa al hueso.

En 1971, se descubrieron que ciertas composiciones de vidrios se enlazaban al hueso. A dichos vidrios se les denominó vidrios bioactivos y han sido objeto de numerosos estudios, con vistas a su utilización clínica como implantes para la sustitución y reparación de tejidos óseos. El comportamiento de la superficie de las biocerámicas es un factor clave en la respuesta del implante. Por eso su caracterización es imprescindible. Cuanta mayor superficie específica y porosidad, mayor reactividad y, por tanto, cinética más rápida en la respuesta. Por otro lado, las células tienen claras preferencias por la forma de la superficie y su terminación: lisa o rugosa.

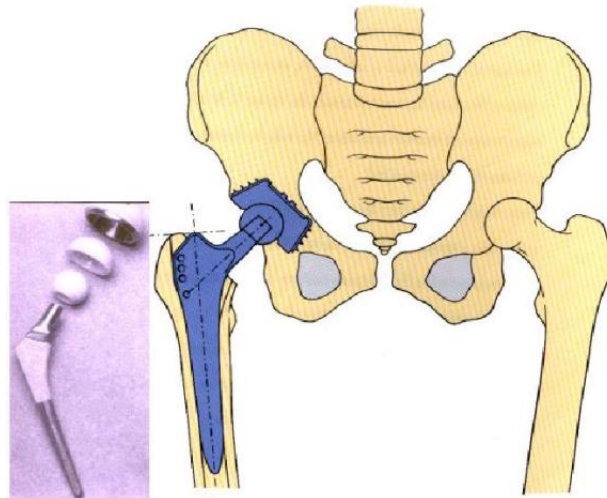


Figura 4.3 Implante de pierna. (Pino Mínguez. 2000).

El desarrollo de las vitrocerámicas se inició en los años 60. Son cerámicas policristalinas obtenidas por cristalización controlada de vidrios, donde coexisten fases amorfas y cristalinas. Estas

vitrocerámicas poseen excelentes propiedades térmicas y mecánicas en comparación con las cerámicas tradicionales, y en el campo de los biomateriales se sintetizan con la esperanza de mejorar las pobres propiedades mecánicas de los vidrios, sus precursores, pero sin que el tratamiento térmico, o la adición de precipitados metálicos, afecte, o lo haga poco, a la bioactividad de los mismos.

4.2 PROPIEDADES DESEABLES PARA SU 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. 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.

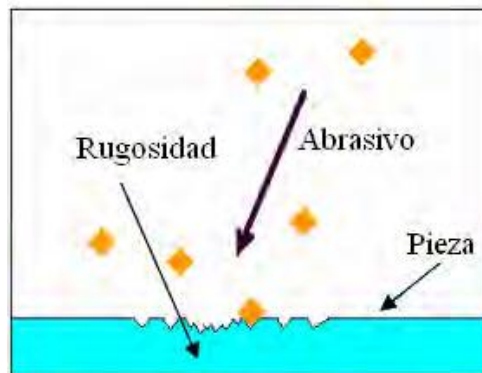


Figura 4.4 Sustrato recibiendo el granallado y generando la rugosidad en la superficie. (González, 2001)

Los tipos de abrasivos más usados son:

- Granalla de acero o hierro fundido,
- Esferas metálicas,
- Arenas cerámicas como sílice, alúmina o carburo de silicio.



Figura 4.5

Alúmina para realizar el granallado. (González, 2001)

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 sílice 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

CAPITULO V “CONTROL DE PARAMETROS Y PROCEDIMIENTO PARA EL REVESTIMIENTO”

5.1 OBTENCIÓN DE PARAMETROS DEL PROCESO

Después de haber conocido el correcto funcionamiento de la pistola de proyección térmica. Para poder realizar un buen recubrimiento tomamos en cuenta como se realizaba correctamente el proceso, para esto realizamos pruebas desde el encendido de la flama, la proyección de hidroxiapatita a una distancia predeterminada solo para poder observar cómo se proyectaba el material a diferentes distancias, para ya después pasar a realizar una pequeña experimentación donde obtuvimos parámetros más acertados.

Ya realizadas las pruebas para esta experimentación obtuvimos los siguientes datos o variables que influyen en este proceso y los enunciamos a continuación

- Presión de los gases acetileno y oxigeno
- La distancia entre la boquilla y el sustrato
- Tiempo de proyección
- Tiempo de precalentamiento
- Temperatura de la flama

Ya que obtuvimos estos datos después de esta pequeña experimentación decidimos hacer otra pero en esta ocasión ya involucramos las variables obtenidas con lo que se realizó anteriormente entonces para esta parte ya tomamos valores en forma, enunciamos a continuación cuales son los valores que tomamos en cuenta .



Figura 5.1 Distancia entre pistola y sustrato

5.2 VARIABLES DE APLICACIÓN DISTANCIA, TIEMPO, TEMPERATURA, OTRAS

Ya después de haber hecho distintas pruebas en las cuales hicimos distintos tipos de combinaciones para los cuales tomamos los mejores parámetros.

Distancia entre 20 y 30 cm (entre la boquilla y el sustrato)

Presión de los gases de 4 6 8 y 9 [$\frac{kg}{cm^2}$] en acetileno y 25, 30, 35 y 40 [$\frac{kg}{cm^2}$] en oxígeno esto fue para ver cómo se comportaba la flama y en donde teníamos una mejor flama

Tiempo de proyección en esta sección tomamos en cuenta los 4 tipos diferentes de hidroxiapatita que teníamos para realizar el proyecto, esto lo hicimos porque cada material es generado por diferente tipo de proceso entonces pues no sería igual el comportamiento de cada uno. En un principio pensábamos en tomar de referencia un tiempo de precalentamiento pero observamos que no era necesario porque vimos que se lograba un buen recubrimiento sin la utilización de este parámetro

Realizada esta experimentación llegamos a estos parámetros donde obtuvimos mejores resultados para generar el recubrimiento y son:

Distancia de 22 cm entre el sustrato y la boquilla para los diferentes tipos de materiales

Las mejores presiones en los gases fueron 9 [$\frac{kg}{cm^2}$] y 40 [$\frac{kg}{cm^2}$] en acetileno y oxígeno respectivamente para las HA que son por sol-gel, precipitación y la comercial ya que para la natural variamos las diferentes tipos de presiones para cambiar el poder calorífico de la flama pero de todas formas seguía quemándose en demasía el material entonces optamos por descartarlo.

Tiempo de proyección en efecto para este parámetro tuvimos que variarlo para cada material ya que unos tendían a la aglomeración y otros fluían de una manera muy rápida entonces aquí tuvimos tiempo desde 6 segundos hasta 20 segundos dependiendo obviamente de cada material.

CAPITULO VI “EXPERIMENTACION”

En este proyecto utilizamos probetas de ½” (Acero 316L o aleación titanio Ti-6Al-4V) previamente cortadas a esa medida, las cuales se sometieron a un proceso de granallado con oxido de aluminio para aumentar su rugosidad y mejorar la adherencia del material proyectado sobre las probetas.

Aplicaremos el método de proyección térmica por flama, el cual consiste en recubrir una probeta por medio de una pistola de proyección térmica la cual por medio de una flama precalienta una probeta (Acero 316L o aleación titanio Ti-6Al-4V), y abriendo la boquilla por medio un gatillo deja bajar la hidroxiapatita la cual recubrirá la probeta en una de sus caras.

Para estas pruebas utilizamos cuatro tipos de hidroxiapatitas obtenidas por distintos procesos las cuales son:

- Natural
- Comercial
- Precipitación
- Sol-Gel

Estas hidroxiapatitas se proyectaron sobre sobre dos distintos materiales los cuales fueron Acero 316L y la aleación de Titanio (Ti-6Al-4V).

Las probetas de Acero 316L y la aleación de Titanio (Ti-6Al-4V) fueron granalladas con alúmina para que la hidroxiapatita tuviera una mejor adherencia, las probetas de acero fueron granalladas durante 45 segundos y las de Titanio se granallaron durante 70 segundos.

Se manejaron distintos tiempos de proyección para cada una de las hidroxiapatitas, para poder analizar su comportamiento ante el calor de la flama, así como también el comportamiento de las probetas al ir aumentando la temperatura.

6.1 USO Y ADAPTACIÓN DEL BANCO DE PRUEBAS.

Base de la probeta.

Para el banco de pruebas diseñamos un soporte hecho con solera, en este atornillamos un pedazo de solera la cual fue barrenada con el diámetro de las probetas, las cuales fueron de ½”, estos barrenos fueron realizados en el taladro de banco, este soporte tiene ubicado el barreno a 50 cm de altura.

Escogimos una solera de 1” para evitar que el soporte se fundiera ante el calor de la flama ya que esta alcanzaba temperaturas arriba de los 700°C.

Base de la pistola de proyección térmica.

Para el soporte de la pistola de proyección térmica se diseñó una base metálica la cual tiene un orificio en el cual queda sujeta la pistola para que esta se pueda maniobrar (girar), ya sea para encender la flama o para proyectar.



Figura 6.1 Soporte para pistola de proyección térmica

6.2 GEOMETRIA Y DIMENSIONES DE PROBETAS

Para este trabajo utilizamos probetas de la aleación Ti-6Al-4V y de acero 316L, el motivo de haber escogido estas aleaciones es debido a que son las que se utilizan para implantes médicos, ya que son las menos tóxicas para el cuerpo humano. Las dimensiones de las probetas fueron seleccionadas en primera por el diámetro de la barra con la que contábamos ya que el Titanio es un material muy difícil de conseguir aquí en México, el acero por su parte es más accesible pero para usar la misma base para las dos aleaciones. Otro punto fue el tamaño del rociado de la flama ya que este, a la distancia que manejamos que fue de 22 cm abarcaba aproximadamente la $\frac{1}{2}$ " de la probeta. Las probetas se cortaron con una altura de 5mm, esta medida se tomó debido a que con la realización del corte se desperdiciaba mucho material, pero tampoco podían ser tan pequeñas ya que se necesitaba que quedaran fijas en el soporte hecho, es por eso que esta medida fue la ideal.



Figura 6.2 Probeta utilizada

6.3 VARIABLES DEL PROCESO, IDENTIFICACION Y AJUSTE

-En el proceso de proyección térmica tenemos variables como son:

-La distancia entre la pistola y la probeta

-La temperatura de la flama

-El tiempo de proyección

-La limpieza de la pistola

-Tiempo de granallado de la probeta

-Precalentamiento de la hidroxiapatita

-Temperatura ambiente.

Estas variables son muy difíciles de controlar debido a que en cada proyección llegan a variar un poco esto dificulta la exacta reproducción del proceso ya que podemos observar que son muchas variables a considerar.

Identificamos varios factores los cuales nos perjudicaban a la hora de proyectar las probetas, como fue el caso de la limpieza de la pistola con aire comprimido al terminar cada ensayo, ya que debido a que la abertura de la boquilla la cual alcanzaba el número 22 (máxima abertura de la boquilla), se quedaba bastante hidroxiapatita atascada, y esto evitaba una buena proyección del material.

CAPITULO VII “ANALISIS Y RESULTADOS”

7.1 INSPECCION Y DISTRIBUCION DE LAS PARTICULAS DE RECUBRIMIENTO

Para la inspección y distribución de las partículas nos valimos de la ayuda de un microscopio óptico para poder hacerlo más a fondo, ya que a simple vista tenían un buen aspecto y a continuación presentamos las microcopias ópticas, la nomenclatura de 6 dígitos es la siguiente: primer dígito Hidroxiapatita (H), segundo dígito tipo de hidroxiapatita: C (comercial de Sigma Aldrich), P (precipitación), sol-gel (S), N (natural); tercer dígito: Acero inoxidable (I), Titanio (Ti); cuarto dígito (tiempo de proyección en segundos); quinto dígito: número de réplicas A y B; sexto dígito: 1 (centro de la muestra), 2 (extremo superior) y 3 (extremo inferior) como se muestra en la tabla 7.1.

Tabla 7.1 Ejemplo de Nomenclatura de probetas de estudio en microscopia óptica.

Tipo de HA	Sustrato	Tiempo de proyección	Replica	Posición en el sustrato	Nomenclatura
HC	I	10	A	1	HCI10A1

Hidroxiapatita comercial: En la muestra HCI14A1, el Recubrimiento no está homogéneo en toda la superficie de la muestra, pues se observan partes sin recubrir, lo cual puede ser corroborado en los extremos superiores (HCI14A2) e inferior (HCI14A3). Se observa un recubrimiento más homogéneo en la muestra HCI14B1 (centro)

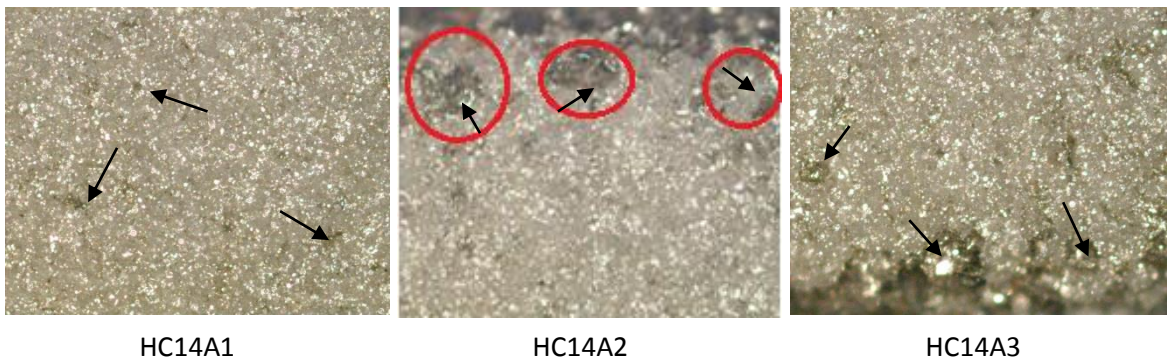


Figura 7.1 Microscopias ópticas a 50x

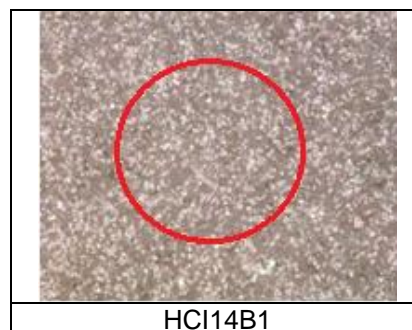


Figura 7.2 Microscopia óptica a 50x

Para estas muestras se observa una mejor proyección en los sustratos observando que en los extremos no se ve homogéneo (HCI18A2, HCI18B3).

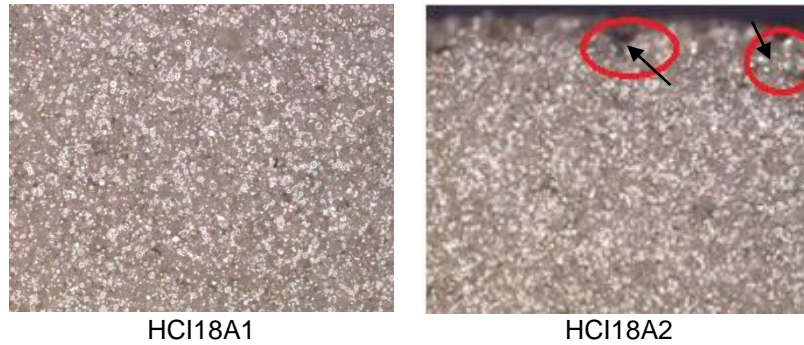


Figura 7.4 Microscopias ópticas a 50x

Para estos sustratos, se ve que al aumentar el tiempo se mejora el recubrimiento se ve más homogéneo a comparación de las otras muestra pero observamos que en un extremo de probeta HCI22A2, HCI18A2 , hace falta material tal vez sea debido a que no se acomodó de una manera adecuada la pistola y no se alcanzaron a cubrir esos espacios. Al aumentar el tiempo de proyección el recubrimiento se hace más homogéneo, se puede observar estos en la HCI22A1.

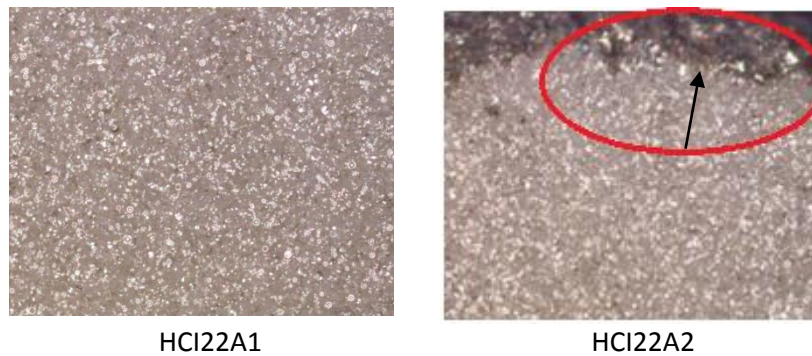


Figura 7.5 Microscopias ópticas a 50x

Hidroxiapatita por precipitación: Esta tiene una gran tendencia a la aglomeración, lo cual puede ser observado en los residuos blancos, lo cual parece indicar que estos residuos aglomerados no alcanzaron a fundirse y se observan resultados similares para todos los tiempos de proyección. Pero al aumentar el tiempo de proyección, se podrían alcanzar a fundir mejor las partículas como se analizara a continuación:

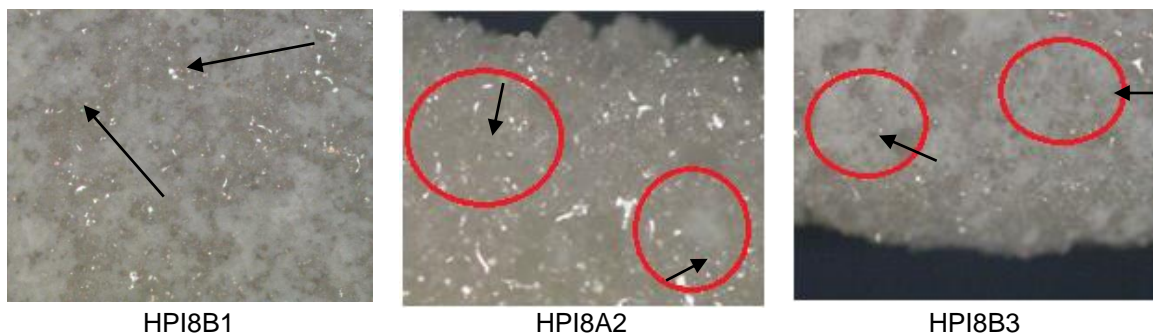


Figura 7.6 Microscopias ópticas a 50x

En estas probetas vemos que hay una distribución aceptable, pero hay zonas con muchas aglomeraciones quitándole homogeneidad (HPI10A1, HPI10B3).

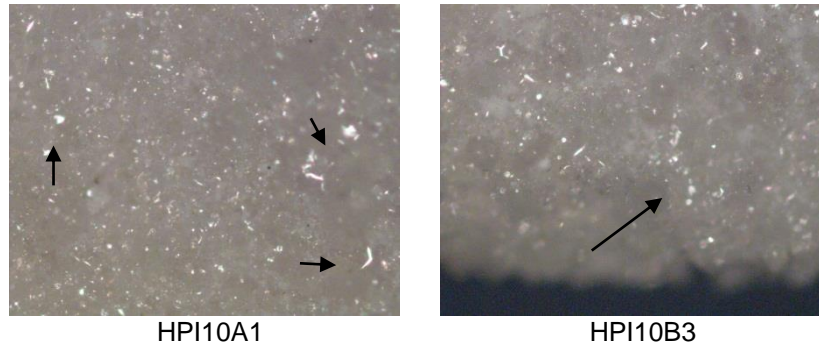


Figura 7.7 Microscopias ópticas a 50x

Se logra ver que hay mucha aglomeración en el centro y en las orillas haciendo que se pierda homogeneidad en el recubrimiento siendo más visible en los extremos (HPI12A2, HPI12A3).

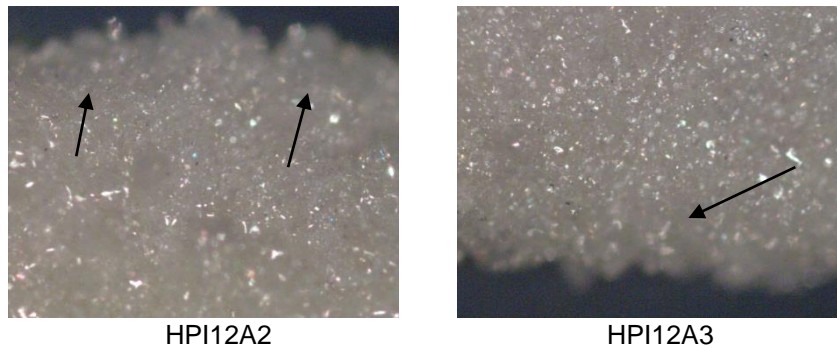


Figura 7.8 Microscopias ópticas a 50x

Se observó que hay menos nubes grisáceas con forme se aumentó el tiempo de proyección. Debido a la tendencia a la aglomeración que tiene esta hidroxiapatita, no se obtienen recubrimientos homogéneos.

Hidroxiapatita sol-gel: En esta muestra podemos observar como el tiempo de proyección es insuficiente para lograr crear un recubrimiento, ya que se observan partes sin material o escaso material en la superficie de las probetas.

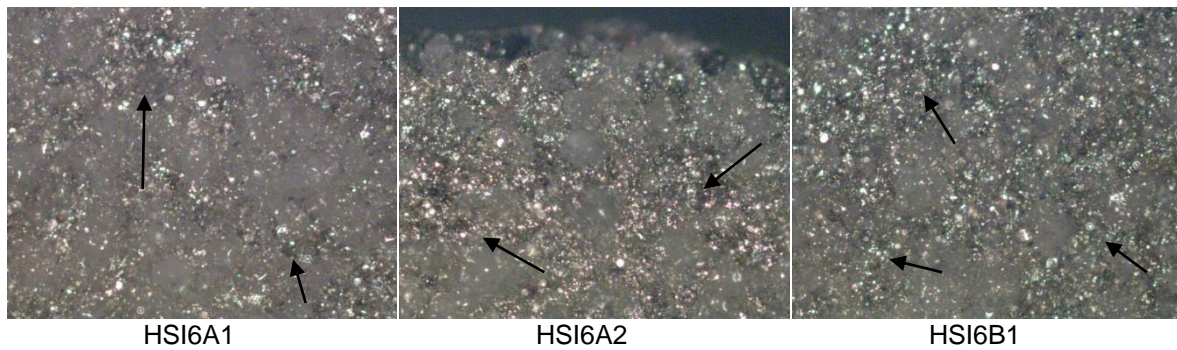


Figura 7.9 Microscopias ópticas a 50x

En estas muestras, hay una mejor proyección pero con esta observación más detallada, se alcanzan a ver unas pequeñas zonas sin material. (HSI6A2, HSI6A3, HSI6B2)

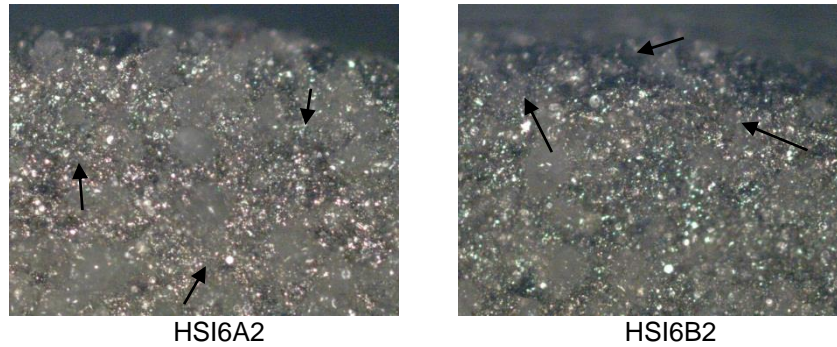


Figura 7.10 Microscopias ópticas a 50x

Se corrobora que al aumentar el tiempo de proyección aumenta la homogeneidad del recubrimiento. Esta hidroxiapatita fluye fácilmente a la hora de proyectar. Se observan algunos puntos blancos que parecen ser partículas sin fundir. (HSI14A1, HSI14B1, HSI14B3).

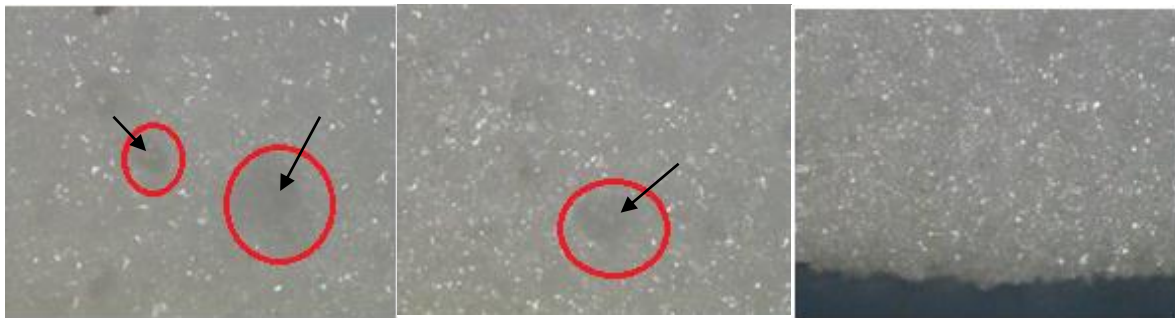
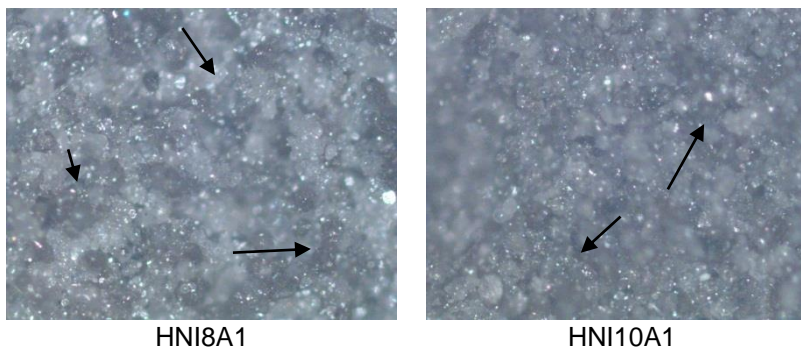
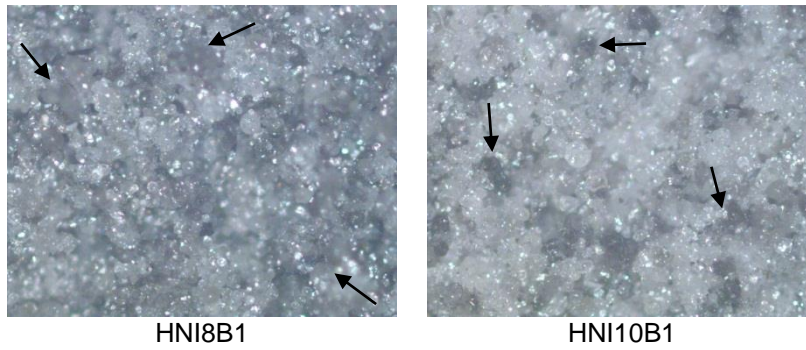


Figura 7.11 Microscopias ópticas a 50x

Hidroxiapatita natural: Para todos los tiempos de proyección se observaron partículas quemadas. La cantidad de partículas quemadas aumenta al aumentar el tiempo de proyección.

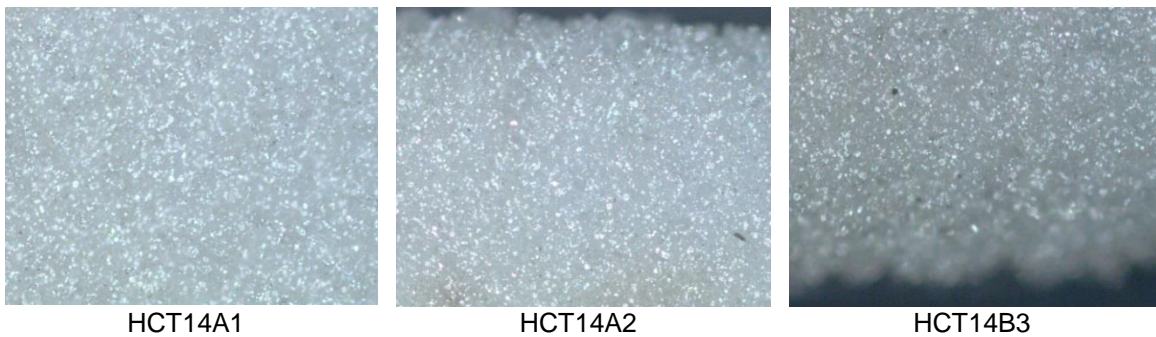




HNI8B1 HNI10B1
Figura 7.12 Microscopias ópticas a 50x

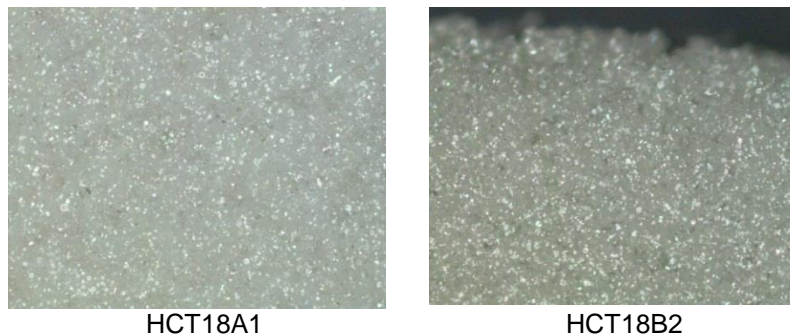
Probetas de titanio

Hidroxiapatita comercial (Aldrich): En este tiempo de proyección se nota que el material se distribuye de una forma adecuada y se consigue buena homogeneidad en el centro de la probeta.



HCT14A1 HCT14A2 HCT14B3
Figura 7.13 Microscopias ópticas a 50x

Con este tiempo se logra ver que hay una buena distribución de las partículas en lo putos de observación.



HCT18A1 HCT18B2
Figura 7.14 Microscopias ópticas a 50x

Se observa que al aumentar el tiempo de proyección aumenta la homogeneidad del recubrimiento, con esto vemos que este material tiene un buen comportamiento al proyectarse ya que se distribuye bien en los diferentes tiempos, siendo las más homogénea la de 22 segundos.

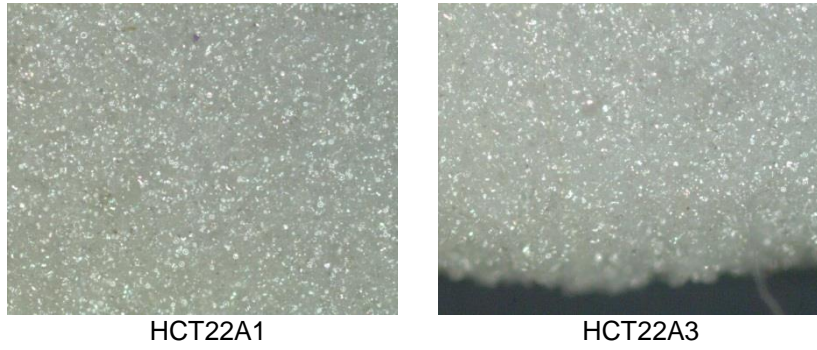


Figura 7.15 Microscopias ópticas a 50x

Hidroxiapatita precipitación: Con este material para las probetas de titanio se ve que faltó más tiempo de proyección ya que se logran ver partes del sustrato (HPT8A2, HPT8B1).

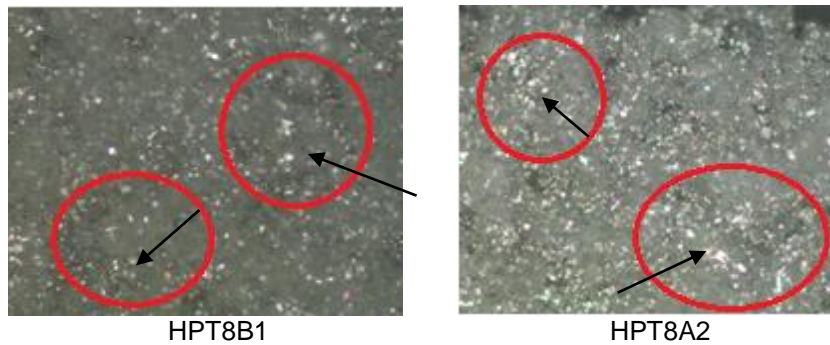


Figura 7.16 Microscopias ópticas a 50x

Aquí se aumentó el tiempo de proyección pero no fue el suficiente ya que se ve que no se logra cubrir en su totalidad el sustrato y se logran observar algunas partes con aglomeraciones de material (HPT10B1, HPT10A3).

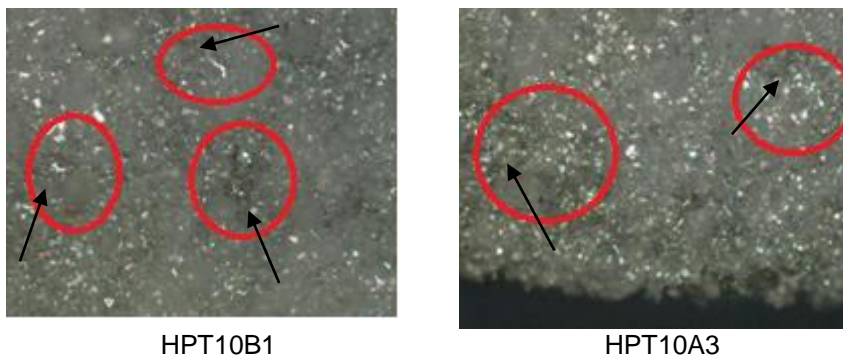


Figura 7.17 Microscopias ópticas a 50x

Se aumentó una vez más el tiempo de proyección para este material y logramos ver que hasta la segunda reproducción de este tiempo se observa, que se cubre en su totalidad las partes del sustrato pero también hay presencia de aglomeraciones y no se nota homogeneidad en el recubrimiento (HPT12B1, HPT12B2).

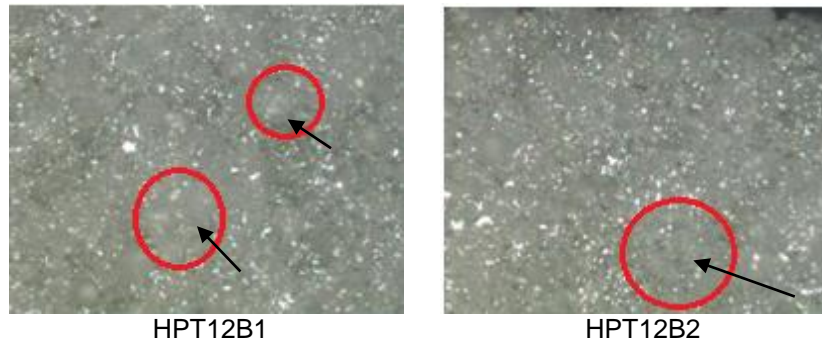


Figura 7.18 Microscopias ópticas a 50x

Hidroxiapatita sol-gel: Para estas probetas vemos que el material cubre muy bien el sustrato con poco tiempo de proyección pero no se ve homogéneo el recubrimiento (HST4A1, HST4A2, HST4B3).



Figura 7.19 Microscopias ópticas a 50x

Para este tiempo vemos igual que el material está haciendo un recubrimiento adecuado pero parece que hay relieves esto quiere decir que sigue sin ser muy homogénea la proyección (HST6A1, HST6A1, HST6A1).

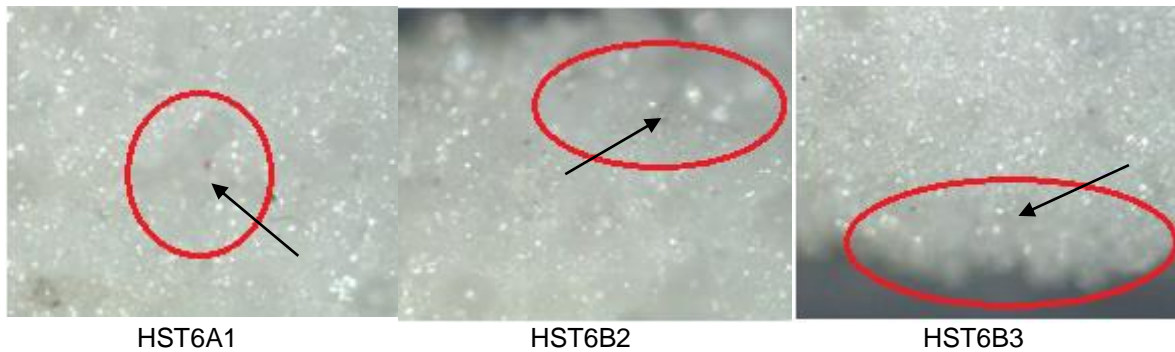


Figura 7.20 Microscopias ópticas a 50x

En este tiempo vemos que los relieves ya no están tan en el centro si no se presentan en las orillas de las probetas entonces aquí si es más homogéneo en la parte central del sustrato viendo la presencia de estos es los extremos (HST8B1 HST8A2 HST8B3).



Figura 7.21 Microscopias ópticas a 50x

7.2 ANALISIS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA

Para este análisis decidimos hacer la inspección de manera transversal, para así ver cómo habían quedado los recubrimientos si se había generado mucha porosidad o que se haya hecho un recubrimiento compacto, también al hacer este análisis logramos obtener el espesor que se obtuvo para cada tipo de material.

Para poder realizar este análisis, primero realizamos el montaje de la probetas que debido a su tamaño serian un poco difícil de manipular para el pulido ya que este es una preparación necesaria para un óptimo uso en el microscopio para esto utilizamos una montadora y la ocupamos baquelita como material de unión.



Figura 7.22 a) Montadora de baquelita Buehler b) Acomodo de probetas para realizar el montaje

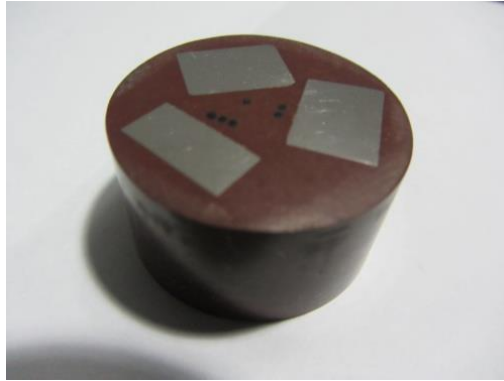


Figura 7.23 Probeta ya con baquelita y pulidas

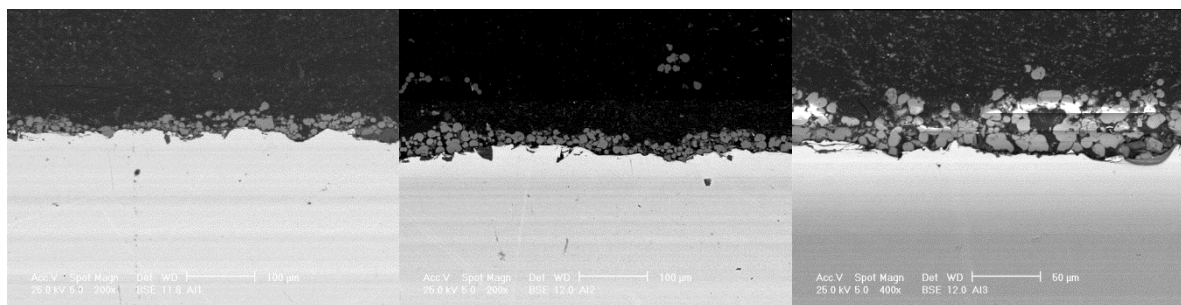
Ya teniendo las muestras pulidas como se muestran se procedió a asistir al microscopio electrónico. En este análisis solo escogimos las probetas con mejor aspecto y esto hace que cambie la nomenclatura ya que se tomó en cuenta una sola muestra por tiempo de proyección, la nomenclatura utilizada es la siguiente primer dígito Hidroxiapatita (H), segundo dígito tipo de hidroxiapatita: C (comercial de Sigma Aldrich), P (precipitación), sol-gel (S), N (natural); tercer dígito: Acero inoxidable (I), Titanio (Ti); cuarto dígito (tiempo de proyección en segundos). El quinto dígito: 1 (centro de la muestra), 2 (extremo izquierdo) y 3 (extremo derecho) como se muestra

Tabla 7.2 Ejemplo de Nomenclatura de probetas de estudio en microscopía electrónica de barrido

Tipo de HA	sustrato	Tiempo de proyección	Posición en la muestra	nomenclatura
HC	I	14	3	HCI14-3

Las microscopías electrónicas que vamos a observar a continuación son correspondientes al acero inoxidable:

Hidroxiapatita comercial (aldrich): para este tipo de material vemos que el recubrimiento que se genera es muy delgado pero se genera una porosidad que es deseable para la osteointegración.



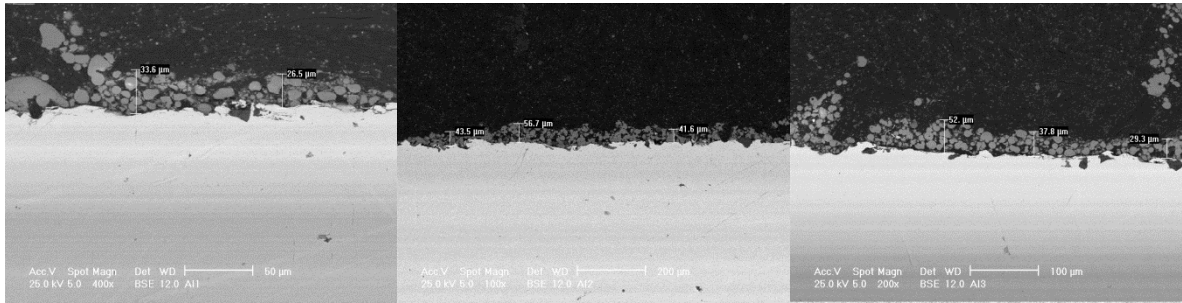
HCI14-3

HCI18-3

HCI22-3

Figura 7.24 imágenes tomadas con el SEM a 200x 400x.

Recubrimientos porosos para todos los tiempos de proyección. No se observan recubrimientos homogéneos, en unas partes más gruesos que otras. Bajo esta observación el de mejor tiempo de proyección es 18 segundos.



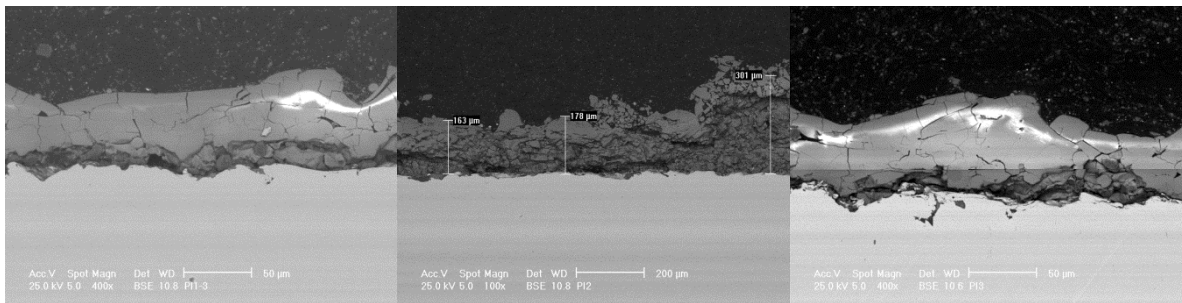
HCl14-3 ($\approx 30 \mu\text{m}$)

HCl18-1 ($\approx 47,3 \mu\text{m}$)

HCl22-2 ($\approx 39,7 \mu\text{m}$)

Figura 7.25 imágenes tomadas con el SEM a 100x, 200x y 400x.

Hidroxiapatita precipitación: Se observan recubrimientos compactos con esta HA, pero espesores muy heterogéneos. Al aumentar el tiempo de proyección los recubrimientos son más compactos. Para 12 segundos los espesores son más homogéneos ($\approx 80,4 \mu\text{m}$).



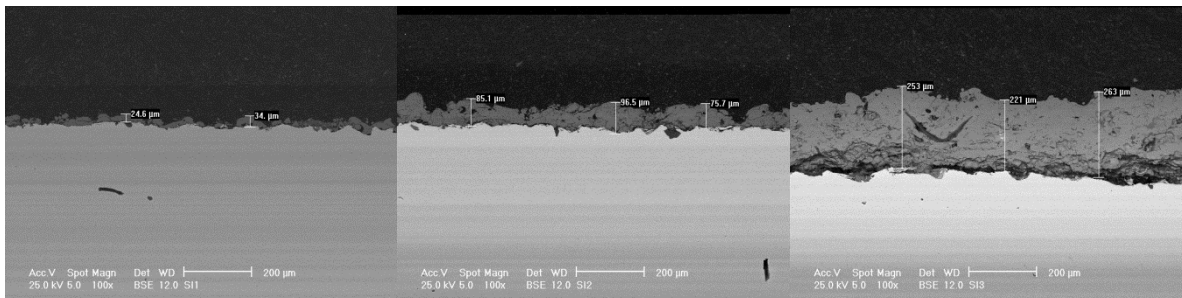
HPI8-4($\approx 75,7\mu\text{m}$)

HPI10-1 ($\approx 214 \mu\text{m}$)

HPI12-5($\approx 80,4\mu$)

Figura 7.26 imágenes tomadas con el SEM a 100x, y 400x.

Hidroxiapatita Sol-gel: Para bajos tiempos de proyección se observa que el recubrimiento es poroso y no cubre totalmente el sustrato. Al aumentar el tiempo de proyección, los recubrimientos son más compactos y más homogéneos. Ya que para 10 segundos el espesor es de $85,6\mu\text{m}$ y para 14 $245,7\mu\text{m}$, se podría optar por hacer una proyección con 12 segundos y ver resultado pero el de mejor espesor para este análisis es de 10 segundos



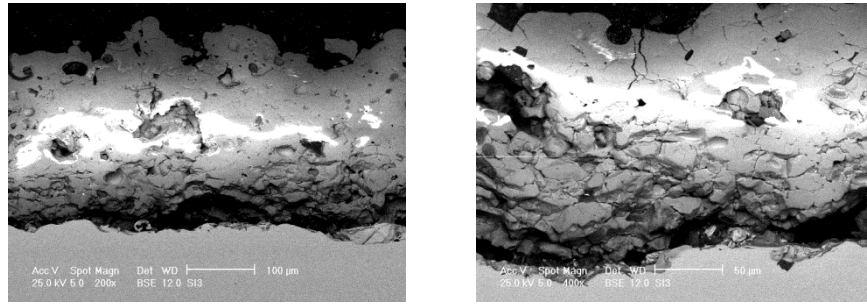
HSI6-1 ($\approx 29,3 \mu\text{m}$)

HSI10-1 ($\approx 85,8\mu\text{m}$)

HSI14-1 ($\approx 247,7\mu\text{m}$)

Figura 7.27 imágenes tomadas con el SEM a 100x.

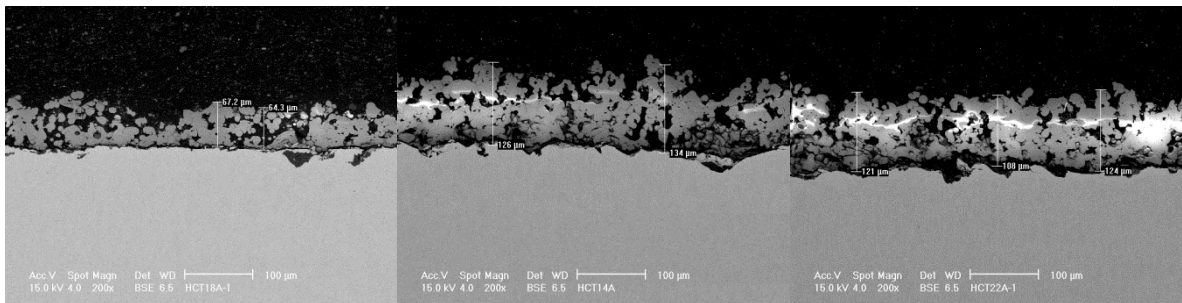
Aquí vemos imágenes tomadas a 200x y 400x y vemos que el recubrimiento es compacto pareciera que es poroso en algunas partes pero no, el material está un poco más al fondo del plano del sustrato



HSI14-2 HSI14-5
Figura 7.28 imágenes tomadas con el SEM a 200x y 400x

Probetas de titanio

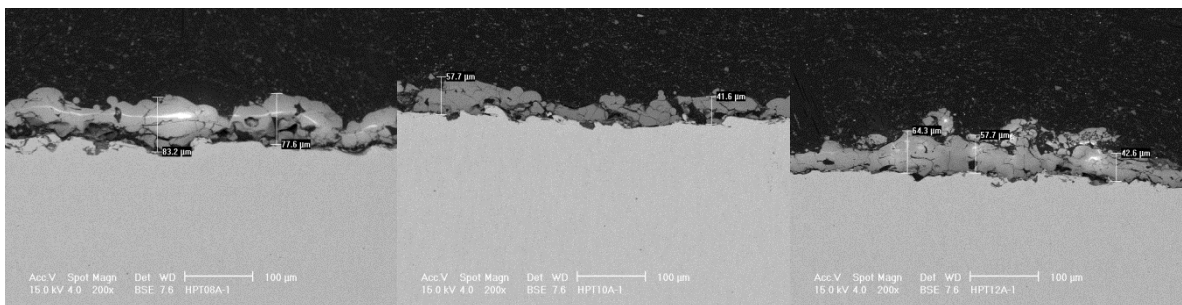
Hidroxiapatita comercial: recubrimientos porosos pero relativamente homogéneos para todos los tiempos de proyección. El recubrimiento más homogéneo es para 22 segundos (117.7 μm) observamos que son recubrimientos poroso pero aquí se logró más espesor a diferencia de las hechas con acero inoxidable



HCT18-2 (≈65,8μm) HCT14-3 (≈130 μm) HCT22-2 (≈117,7μm)

Figura 7.29 imágenes tomadas con el SEM a 200x.

Hidroxiapatita de precipitación: Los recubrimientos son compacto al aumentar el tiempo de proyección se observa más homogeneidad y los mejores resultados se ven en el tiempo de proyección de 12 segundos.



HPT8-2 (≈80,4μm) HPT10-2 (≈49,7μm) HPT12-2 (≈54,9μm)

Figura 7.30 imágenes tomadas con el SEM a 200x

Hidroxiapatita Sol-gel: Para este material vemos que se generan unos recubrimientos de espesores muy gruesos y no homogéneos, los recubrimientos son relativamente porosos. El tiempo que tiene el espesor esperado es el de 4 segundos (117.8 μm), ya que las otras dos probetas tiene espesores demasiado gruesos.

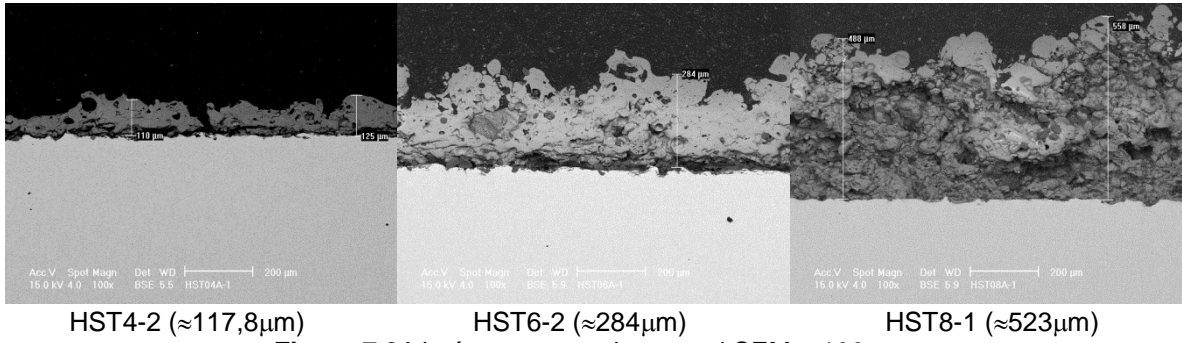


Figura 7.31 imágenes tomadas con el SEM a 100x.

Podemos observar ya con aumentos de 200x y 400x que al igual que en acero inoxidable si hay porosidad dentro del recubrimiento

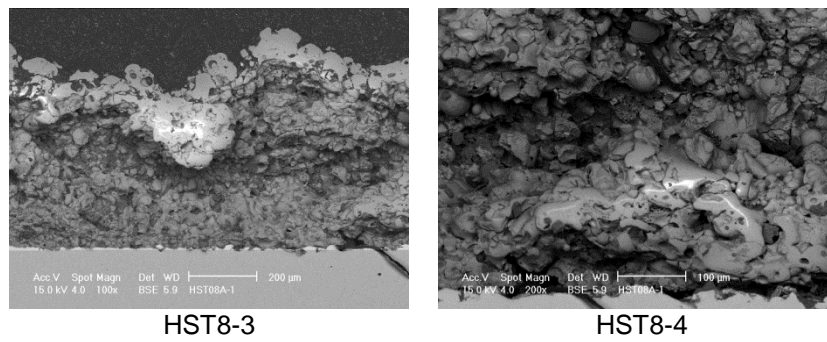


Figura 7.32 imágenes tomadas con el SEM a 100x, 200x

7.3 CARACTERIZACION DE PARAMETROS OPTIMOS DE APLICACION

La caracterización que obtuvimos es la siguiente para los parámetros que tiene más relevancia en el proceso

- Presión en gases oxígeno 40psi, acetileno 9 psi;
- Flujo de gases oxígeno $20 \left(\frac{dm^3}{min}\right)$, acetileno $10 \left(\frac{dm^3}{min}\right)$;
- Distancia de proyección 230 [mm];
- Angulo de proyección 90°;
- Boquilla f con apertura 22, vibración manual;
- Rugosidades en Ti-6Al-4V de 7.4 μm y para acero inoxidable 316L 9.1 μm;

Y los tiempos de proyección con mejores comportamientos después de hacer el análisis por MO Y SEM:

- HA comercial Aldrich 18 segundos
- HA sol-gel 10 segundos
- HA precipitación 12 segundos

7.4 DIFRACCIONES DE RAYOS-X EN LOS RECUBIRMIENTOS CON HA

Para este análisis se usaron los recubrimientos con mayor tiempo de proyección se muestran los tiempos en la tabla 7.3, se toman las de mayor tiempo para conocer cuáles son los cambios que presentan al estar más tiempo expuestas a la flama durante la proyección.

Tabla 7.3 tiempos seleccionados para difracciones

METAL \HDROXIAPTITA	Comercial (aldrich)	Precipitación	Sol-gel
Acero inoxidable 316L	22 [s]	12[s]	10[s]
Ti-6Al-4V	22[s]	12[s]	8[s]

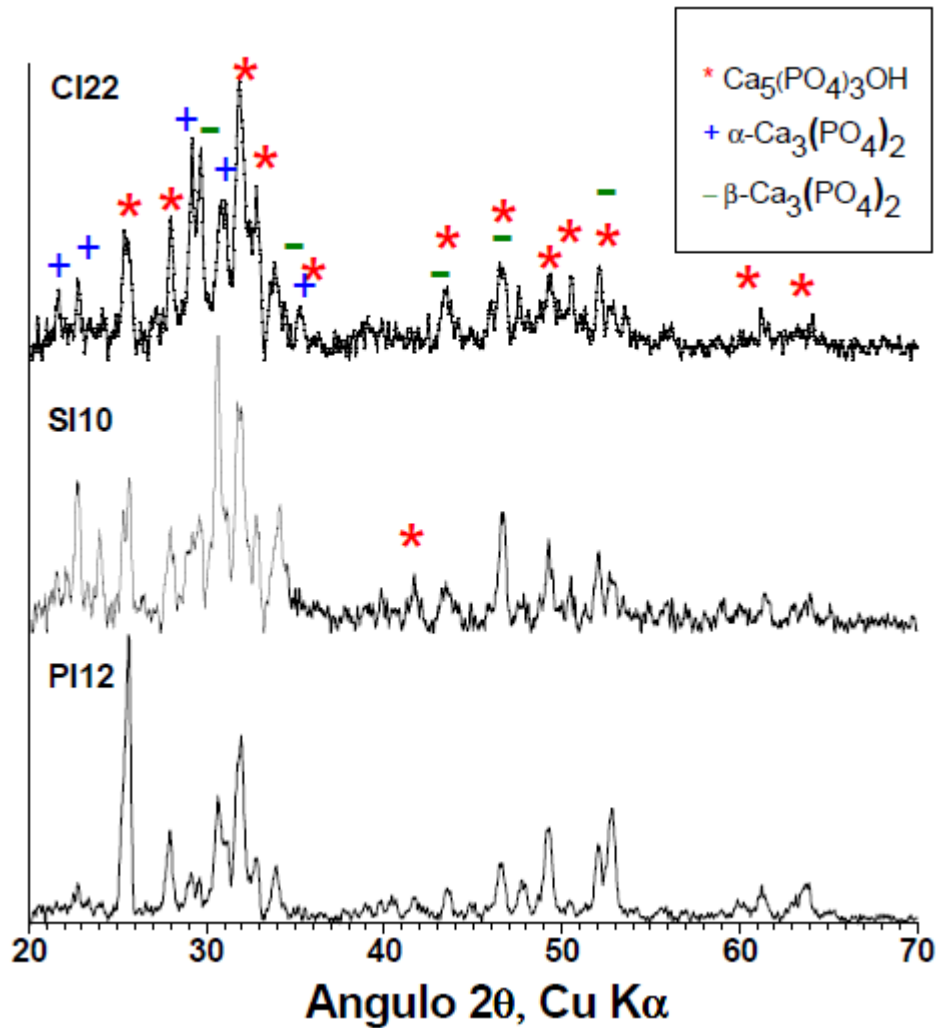


Figura 7.33 difracciones de rayos x sobre las probetas de acero inoxidable (Luz Marina Ocampo Carmona 2014)

Podemos observar en la figura 7.33 y 7.34 las difracciones realizadas a los recubrimientos para los dos tipos diferentes de sustratos y fueron encontrados estos tipos de compuestos $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, además que en la probeta de titanio con HA sol-gel se encuentra un compuesto diferente que en las otra probetas de titanio $\text{Ca}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

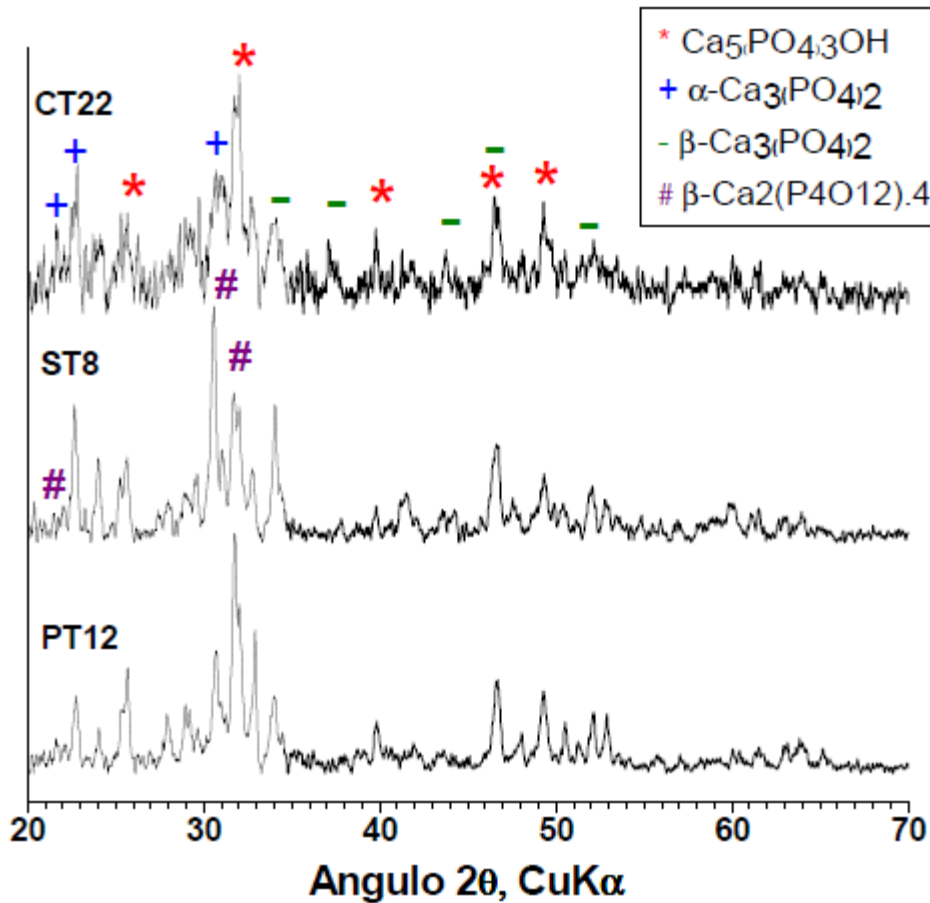


Figura 7.34 difracciones realizadas a las probetas de titanio (Luz Marina Ocampo Carmona 2014)

La transformación de mayor presencia en las HA fue a la fase, $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, La que tuvo menor presencia fue la fase, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, también ocurrió cambio de estructura cristalina paso de ser una estructura hexagonal a una monoclinica siendo esto una degradación no deseada. A continuación ponemos en una tabla los compuestos presentes en las HA y su estructura que presentaron y en otra el análisis semi-cuantitativo de cada compuesto presente en el recubrimiento.

Tabla 7.4 Compuestos y estructura presentes en Difracción Rx

Compuestos	Estructura cristalina
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	Monoclínica
$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Monoclínica
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Romboédrica
$\text{Ca}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Monoclínica

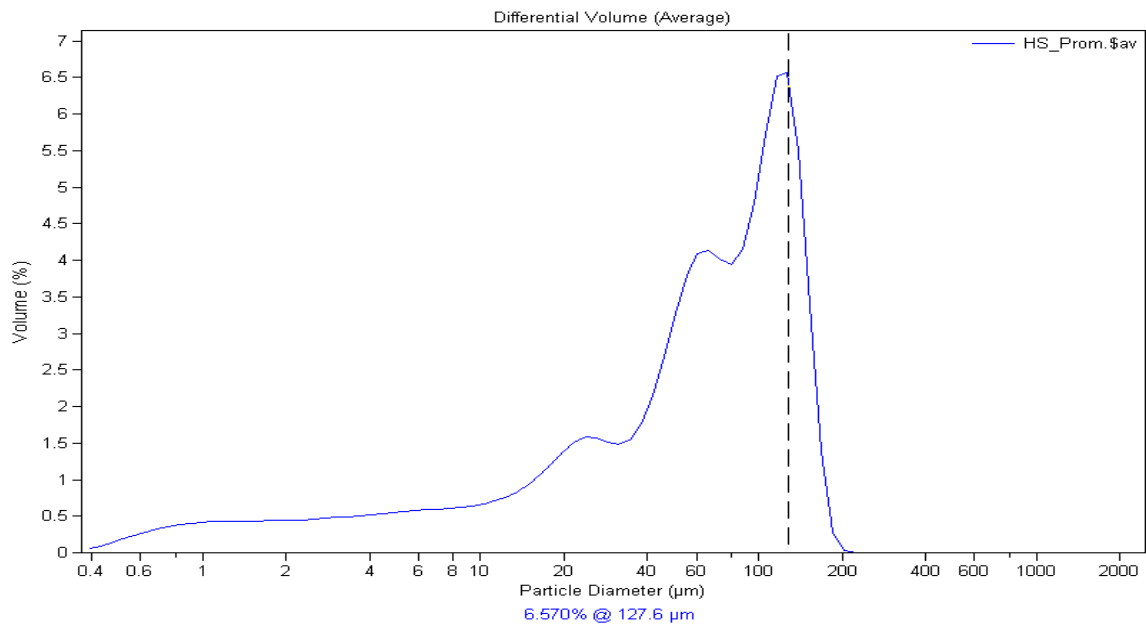
Tabla 7.5 Análisis semi-cuantitativo de los compuestos en los recubrimientos

Compuesto\ Probeta de Acero inoxidable	P12[S]	C22[s]	S10[s]
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	63.4	53.2	39.4
$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	29.5	39.6	55.9
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	7.1	7.2	4.7
$\text{Ca}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0	0	0
Compuesto\ Probeta de Ti-6Al- 4V	P12[s]	C22[s]	S8[s]
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	62	49.2	31.8
$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	32.5	44.7	54.7
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	5.5	6.1	6.9
$\text{Ca}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0	0	6.6

Con esta tabla tenemos como resultado que la HA por precipitación es la que tiene mayor presencia de hidroxiapatita, siguiendo la comercial y por último la sol-gel, siendo esta última la que sufre más degradación además de presentar una fase más, a diferencia de las otras

2

7.5 TAMAÑO DE PARTICULAS.



Esta es la gráfica que se obtuvo para la hidroxiapatita del método sol gel, donde se presentan los picos más grandes tenemos un volumen considerable son las partículas de mayor tamaño del orden de 60 micrómetros a 127.6 micrómetros siendo muy poco el volumen de partículas de menor tamaño van desde 0.4 micrómetros hasta los 40 micrómetros.

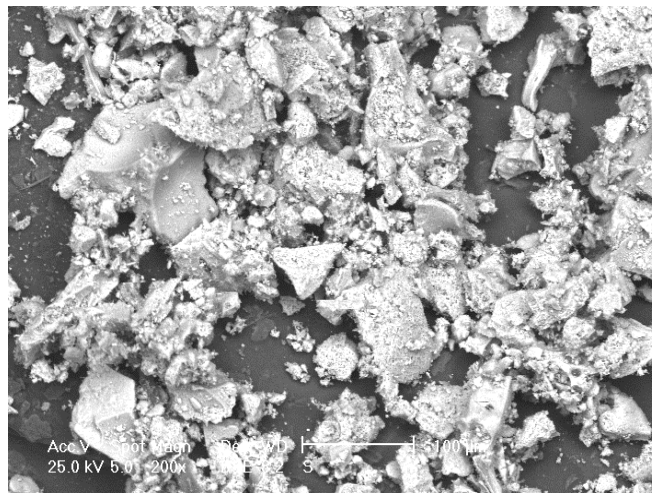
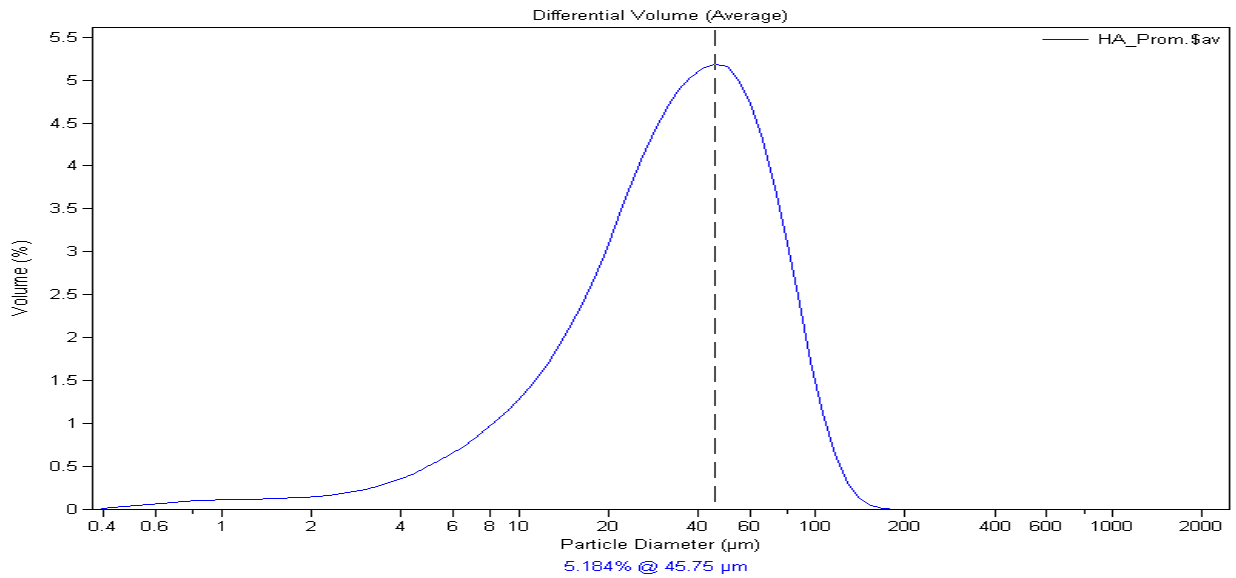


Figura 7.35 partículas del polvo de HA sol-gel



La grafica anterior corresponde a la obtenida de la HA sintetizada por el método de precipitación, observamos claramente como en este material el tamaño de partícula es un poco más pequeño que la HA por sol-gel, teniendo en un rango de 20 micrómetros a 120 micrómetros sus partículas más grandes y las más pequeñas del orden de 0.4 micrómetros hasta 10 micrómetros.

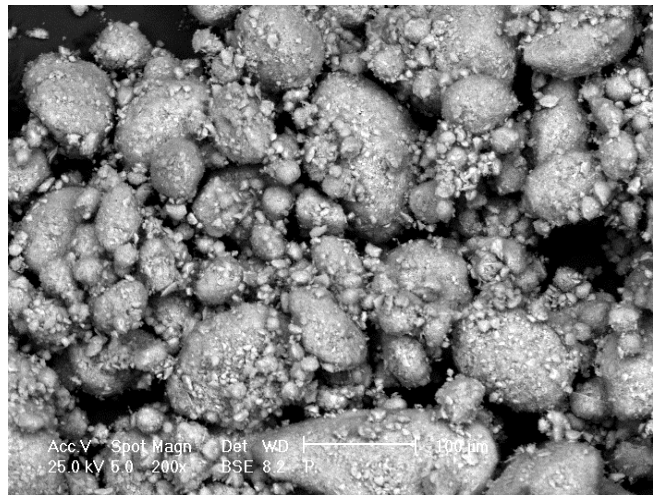
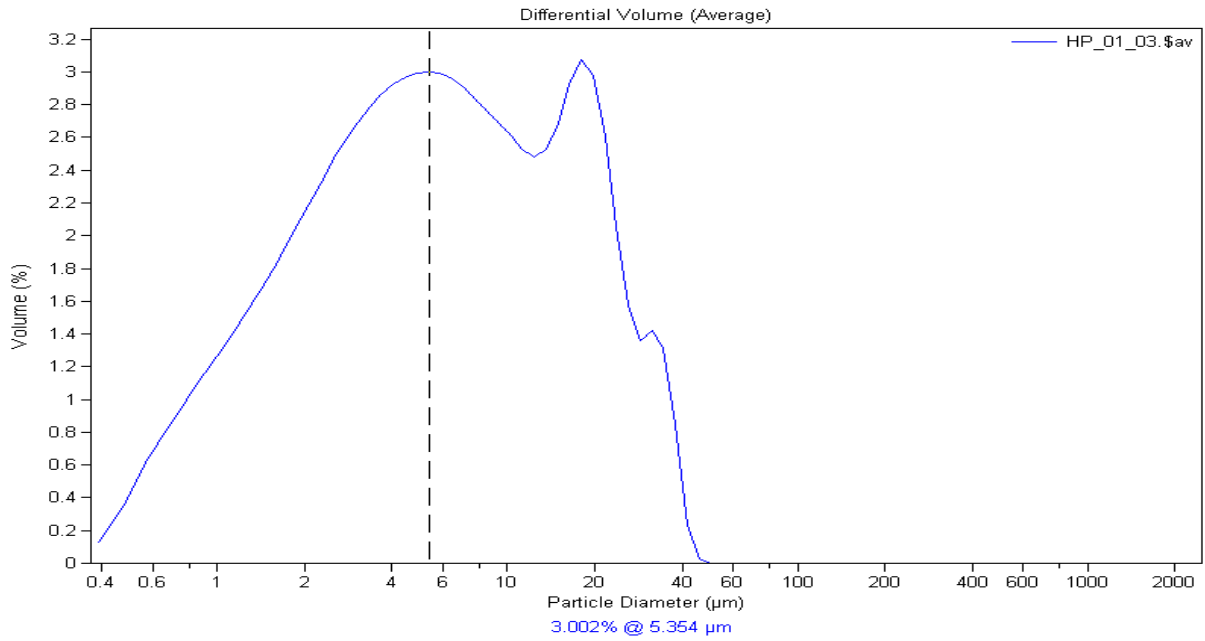


Figura 7.36 Partículas de la HA por el método de precipitación



Esta grafica corresponde a la hidroxiapatita comercial de la marca aldrich, este material muestra partículas más pequeñas que las que se tienen en la de precipitación siendo que su partícula de mayor tamaño es de arriba de 40 micrómetros, que la mayoría son menores a 40 micrómetros siendo una hidroxiapatita de un tamaño compacto. En la siguiente figura 7.3 vemos como es la partícula con ayuda del SEM



Figura 7.37 Partículas de la HA comercial

ENSAYO DE ADHERENCIA

Lo que se busca es medir con esta prueba es la adherencia de las probetas de 1" de acero inoxidable, ya con los tiempos seleccionados de mejores resultados HA comercial 18 (s), HA precipitación 10 (s), HA Sol-gel 10 (s) se necesitaban, 3 probetas por cada hidroxapatita para mayor fiabilidad.



Figura 7.38 Bases maquinadas en torno

Ya que se tienen todo listo se hace una rugosidad en las bases, esta rugosidad se hace con lija, para que cuando se peguen con las probetas con ayuda de una resina epóxica, y exista una buena adherencia por parte de la base a la resina y no tengamos el problema de que se despeje la base al comenzar la prueba el montaje se muestra a continuación fig. 2.



Figura 7.7 Probetas ya montadas sobre las bases de aluminio



Figura 7.8 Equipo para ensayo de adherencia

Contando con la preparación necesaria comenzamos, con la novedad que en 2 probetas no se logró desprender el recubrimiento lo que podría derivar en una anomalía en la prueba (o puede ser que hay una muy buena adherencia), ya que el equipo tiene un límite de 15 [MPa] y no es posible saber qué valor alcanzara.

El rango para una buena adherencia en el recubrimiento está alrededor de 5 a 15 [MPa] entonces los valores que obtuvimos están en el rango esperado como es el caso de HPI12 y HCI18 es decir que nuestro recubrimiento fue muy bueno.

En el caso de HSI10 se obtuvo un valor promedio un poco más bajo pero que aún es permisible ya que nos dio por arriba de los 5[MPa].

No. de ensayo	PI12	HCI18	HSI10
1	14	13	3.5
2	10	Mayor a 15	3.5
3	Mayor a 15	14.5	9
Promedio	12 [MPa]	13.75 [MPa]	5.3 [MPa]

A continuación mostramos imágenes de cómo fueron quedando las probetas después de la prueba



Figura 4

figura 5



Figura 6

En las imágenes podemos ver como que se fue dando el ensayo para cada hidroxapatita.

CONCLUSIONES

- La técnica de proyección térmica por flama resulta ser una buena opción para realizar recubrimientos, ya que se puede modificar tanto la distancia, temperatura y cantidad de material que se desea ser proyectado de manera muy sencilla, pero un inconveniente en este proceso es que no se puede realizar una reproducción exacta para cada experimento ya que después de cada proyección quedan partículas del material en la boquilla, se hizo limpieza con aire comprimido en la pistola, lo cual nos benefició pero existían factores que nos impedían realizar esta reproducción exacta, como la temperatura ambiente, o el calentamiento de la pistola tras el constante uso, así también como la humedad en el ambiente y la vibración en la pistola.
- En el transcurso de este proyecto utilizamos 4 tipos de HA (comercial, natural, precipitación y sol-gel) con la finalidad de obtener los parámetros ideales para generar recubrimientos por medio de la técnica de proyección térmica llegando a los siguientes resultados:
 - Presión en gases oxígeno 40psi, acetileno 9 psi;
 - Flujo de gases oxígeno $20 \left(\frac{dm^3}{min}\right)$, acetileno $10 \left(\frac{dm^3}{min}\right)$;
 - Distancia de proyección 230 [mm];
 - Angulo de proyección 90°;
 - Boquilla f con apertura 22, vibración manual;
 - Rugosidades en Ti-6Al-4V de 7.4 μm y para acero inoxidable 316L 9.1 μm ;
 - Tiempos de proyección desde 4 segundo hasta 22 segundos dependiendo de la HA.
- Se descartó la HA natural, debido a que conforme íbamos variando los tiempos de proyección se observaba que la hidroxiapatita se quemaba, aun variando las presiones de los gases teníamos el mismo resultados, esto podría ser debido a que todavía estén presentes restos orgánicos en esta HA por eso se tomó la decisión de no tomarla en cuenta para análisis posteriores.
- La vibración en la pistola, juega un rol importante es este método ya que las propiedades del polvo se necesitaba de una vibración más fuerte, ya que la proporcionada por el equipo no era suficiente por eso se hizo manual y esto puede haber repercutido en las reproducciones de los recubrimientos.
- Un aspecto importante que teníamos que tener presente, era el espesor creado por eso variamos a 3 tiempos diferentes de proyección para ver en cuál de estos obteníamos el espesor esperado que es entre 50 μm y 150 μm . se seleccionó por cual era más uniforme y homogéneo, los resultados son:

- HA comercial para acero inoxidable 316L fue de 47.3 μ m con un tiempo de 18 segundos;
 - HA precipitación para acero inoxidable 316L fue de 80.4 μ m con tiempo de 12 segundos;
 - HA sol-gel para acero inoxidable 316L fue de 85 μ m con tiempo de 10 segundos
 - HA comercial Ti-6Al-4v fue de 117.7 μ m con tiempo de 22 segundos;
 - HA precipitación Ti-6Al-4v fue de 54.9 μ m con tiempo de 12 segundos;
 - HA sol-gel para Ti-6Al-4v fue de 117.8 μ m con tiempo de 4 segundos.
- Para las proyecciones realizadas con la HA sol-gel se tuvo una gran fluidez a diferencia de las otras dos, para bajos tiempos de proyección no hay una buena distribución del material pero conforme se incrementa el tiempo de proyección se presenta una mayor distribución pero eso no garantizo que fuera homogéneo y si tenía porosidad, donde se ven mejores resultados es a los 10 segundos de proyección.
- Las proyecciones hechas con la HA comercial (aldrich) son los que se ven más homogéneos y compactos, a la vez de porosos pero con bajos tiempos de proyección quedan espacios sin recubrir debido a que tiende a aglomerarse y no fluye de una manera constante el tiempo de mejor resultados es a 18 segundos de proyección.
- Las proyecciones hechas con HA por precipitación tuvieron muchas aglomeraciones viéndose puntos blancos en los sustratos, lo que interpretamos es que son partículas que se aglomeraron, quedaron muy grandes y cuando pasaron por la flama no se alcanzaron a fundir teniendo esos puntos blancos al final, el tiempo de 12 segundos es donde se observaron menos este tipo de aglomeraciones
- Con ayuda de los resultados de tamaño de partícula, podemos explicar las diferencias tan grandes en los tiempos de proyección que se generaban en el momento de crear el recubrimiento, esto debido a que teníamos mejor fluidez de la HA por sol-gel ya que su partículas son más grandes a diferencia de las otras 2, debido a que sus tamaños de partícula son más pequeño tienden a aglomerarse haciendo complicado su manejo para la proyección además de que necesitaban una mayor vibración para que pudieran fluir, y una constante limpieza en la pistola para evitar la aglomeración.
- Con la aleación de titanio obtuvimos diferentes resultados al acero inoxidable, que a nuestro juicio son mejores los de aleación de titanio porque son menores tiempos de proyección, se obtienen mayores espesores, esto puede ser a causa de que el titanio tenga mejores propiedades térmicas o alguna otra en particular, porque en el acero se obtuvo una mejor rugosidad que en la aleación de titanio debido a que es un material más blando

- Para poder trabajar sin contratiempos de la aglomeración tuvimos que calentar las muestras de la HA comercial y HA precipitación horas antes de las proyecciones, para evitar que recogieran humedad del ambiente y se aglomerasen, complicando su manejo.
- Con respecto al objetivo si logramos parametrizar el proceso pero, debido a los resultados no es una buena opción hacer recubrimientos de HA por el método de proyección térmica por que al estar en contacto con la flama el material se degrada y pierde cristalinidad, ya que esto se pudo corroborar con el análisis de difracción de Rx y se busca que esta propiedad no se pierda, siendo la parametrización con la que obtuvimos los mejores resultados para este tipo de recubrimientos son las siguientes:
 - Presión en gases oxígeno 40psi, acetileno 9 psi;
 - Flujo de gases oxígeno $20\left(\frac{dm^3}{min}\right)$, acetileno $10\left(\frac{dm^3}{min}\right)$;
 - Distancia de proyección 230 [mm];
 - Angulo de proyección 90°;
 - Boquilla f con apertura 22, vibración manual;

Siendo los siguiente tiempos para los diferentes tipos de HA que manejamos en el proyecto

Acero inoxidable 316L

 - HA comercial con un tiempo de 18 segundos;
 - HA precipitación con un tiempo de 12 segundos;
 - HA sol-gel con un tiempo de 10 s
 - Aleación de titanio (T-6Al-4V)
 - HA comercial con un tiempo de 22 segundos;
 - HA precipitación con un tiempo de 12 segundos;
 - HA sol-gel para con un tiempo de 4 segundos

REFERENCIAS

1. Lech Pawlowski, the Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Second Edition Ed. Jhon Wiley & Sons 2008.
2. -J.R. Davis Davis, *Handbook of Thermal Spray Technology*, 200.
3. -J. FERNÁNDEZ, J.M. GILEMANY, M. GAONA La proyección térmica en la obtención de recubrimientos biocompatibles: ventajas de la proyección térmica por alta velocidad (HVOF) sobre la proyección térmica por plasma atmosférico (APS). CPT Centro de Proyección Térmica. Departamento de Ingeniería Química y Metalúrgica. Universidad de Barcelona.
4. G. Carbajal-De la Torre, Caracterización estructural y morfológica de hidroxiapatita nanoestructurada: estudio comparativo de diferentes métodos de síntesis.
5. Marta Elena Londoño 1 Alejandro Echavarría Francenith de la calle, Características cristalquímicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas.
6. Natalia Marín Pareja, Diana Marcela Escobar, Claudia Patricia Ossa, Alejandro Echavarría, Synthesis and characterization of microporous hydroxyapatite, comparison with a commercial product
7. Jesús Pino Mínguez, “Estudio nanométrico de biocompatibilidad y adhesividad celular a biomateriales utilizados en cirugía ortopédica”.
8. C.Aparicio 1, D. Rodríguez 1, F.J.Gil 1, C. Fonseca 2, M. Barbosa 2, G. Nussbaum 3, A. García 3 y J.A. Planell, Comportamiento a la corrosión de implantes de titanio granallados*
9. Margarita Victoria García-Garduño 1,2 y José Reyes-Gasga 1, la hidroxiapatita, su importancia en los tejidos mineralizados y su aplicación biomédica. Instituto de Física, UNAM. Apdo. Postal 20-364, C.P. 01000, México, D.F. 2 División de Estudios de Posgrado e Investigación, Facultad de Odontología, UNAM
10. Ing. Rodrigo González Tenorio, Síntesis y caracterización de nanocristales de hidroxiapatita obtenidos por el método de sol-gel.
11. Eduardo Garduño, Design for the automation of thermal spray, UNAM. 2008.
12. -Callister, W.D., Jr (1994). Materials Science and Engineering, an Introduction, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA.
13. -R.H. Unger, Thermal Spray Coatings, *Corrosion*, Vol 13, *Metals Handbook*, ASM International, 1987, p 459–462.
14. -M.L. Berndt and C.C. Berndt, Thermal Spray Coatings, *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol 13A, *ASM Handbook*, ASM International, 2003.
15. Luz Marina Ocampo Carmona Obtención y caracterización de recubrimientos de hidroxiapatita mediante técnicas de proyección térmica por flama universidad nacional de Colombia 2014

NOMENCLATURA

[1] **Splat** es el término dado a una gota o partícula impactada en el sustrato.

[2] Por ejemplo, Saint Gobain SNMI, Avignon,

[3] Estas velocidades son similares a los observado cuando se utiliza el proceso HVOF en la técnica Sonarc TM.

[4] Como la técnica de Sonarc TM.

[5] Como por ejemplo, *Spral 22* TM, Air Liquide.

[6] Como *F4* de Sulzer Metco o *SG100* de *Praxair ST*.

[7] Como la *Axial III* TM.

[8] Como por ejemplo, hilo tipo Sulzer Metco 8400.

[9] Como por ejemplo, tipo de alambre Sulzer Metco 8443.