

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE
ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO
POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERÉTARO

**Estudio del recubrimiento enlace en el sistema de
recubrimiento TiO_2/HAp depositado por rociado
térmico (HVOF) para aplicaciones biomédicas**

Tesis que presenta:

Ing. Biomédico. Germán Andrés Clavijo Mejía

para obtener el Grado de:

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de:

Materiales

Directores de Tesis:

Dr. Juan Muñoz Saldaña

Dra. Andrea Marisa Gabriela De Vizcaya Ruiz

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre de 2015

CLASIF. CO 00267
ADQUIS. CO-293-551
FECHA: 22-Julio-2016
PROCE: Don-2016
\$

10 227087 1001

Agradecimientos:

- A toda mi familia quienes han sido el apoyo y la motivación para empezar y terminar este camino de la mejor manera.
- A Catalina, cuya compañía, apoyo y afecto han sido un soporte emocional y espiritual durante este tiempo.
- Al Dr. Juan Muñoz Saldaña por darme las herramientas, oportunidad, el apoyo y la confianza de realizar este trabajo.
- Al Dr. Diego G. Espinosa y la Ing. Jennifer A. Hermann por ser parte fundamental en la ejecución de este trabajo.
- A la división Bio del grupo de investigación de cerámicos multifuncionales avanzados del CINVESTAV Unidad Querétaro por su acompañamiento.
- Al grupo de investigación de cerámicos multifuncionales avanzados del CINVESTAV Unidad Querétaro por apoyar en diferentes frentes esta investigación.
- Al Laboratorio 26 del Departamento de Toxicología del CINVESTAV Unidad Zacatenco donde se me permitió ampliar mis conocimientos en la proyección de este trabajo, a la Dra. Andrea De Vizcaya Ruiz por su apoyo en la realización de este trabajo, y a la Biól. Marisela Uribe Ramirez por su apoyo técnico para los ensayos *in vitro*.
- A CIATEQ, donde el Dr. Carlos Poblano apoyo la experimentación realizada en la realización de esta investigación.
- Al CINVESTAV Unidad Querétaro y a CONACyT, por ser las instituciones que formaron mi perfil científico al nivel de maestría en ciencias para la ejecución del presente trabajo.
- A mis compañeros y amigos que sirvieron de testigos y apoyo del trabajo realizado.

TABLA DE CONTENIDO

INDICE DE FIGURAS, TABLAS, ECUACIONES Y DIAGRAMAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
RESUMEN	xiv
ABSTRACT	xv
CAPÍTULO 1. PRELIMINARES	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. HIPÓTESIS	4
3. OBJETIVOS.....	5
5.1. General.....	5
5.2. Específicos.....	5
CAPITULO 2. FUNDAMENTACIÓN	6
1. ANTECEDENTES	6
2. JUSTIFICACIÓN	9
3. MARCO TEÓRICO	12
3.1. Biocompatibilidad, biomaterial y osteointegración.....	12
3.2. Hidroxiapatita y el hueso humano	12
3.3. Titania.....	13
3.4. Proyección térmica por HVOF	16
3.5. Método del Diseño de Experimentos	24
3.6. Técnicas de caracterización de recubrimientos	29
CAPÍTULO 3. DETALLES EXPERIMENTALES	35
1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	35
2. CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATOS METÁLICOS	37
3. ESPACIO EXPERIMENTAL Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS	37

4.	CONFIGURACIÓN DEL SISTEMA HVOF	39
4.1.	Distribución partes del sistema HVOF y preparación para su uso	39
4.2.	Descripción química de la llama y cálculo del flujo de gases del sistema HVOF.....	41
5.	PROCESO DE OBTENCIÓN DEL RECUBRIMIENTO.....	43
5.1.	Medición de velocidad y temperatura de las partículas en vuelo	44
5.2.	Fabricación de Splats TiO ₂ Etapas I, II.	48
5.3.	Fabricación de recubrimientos de TiO ₂ . Etapas I y II	52
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		59
1.	POLVOS DE TIO ₂ SULZER METCO 102	59
1.1.	Propiedades estructurales	59
1.2.	Morfología y distribución de tamaño de partícula.....	61
2.	SUSTRATOS METÁLICOS SS301	63
3.	PROCESO DE OBTENCIÓN DEL RECUBRIMIENTO ENLACE TIO ₂	64
3.1.	Cálculo flujo de gases.....	64
3.2.	Mapas de proceso de primer orden.....	65
3.3.	Estudio de Splats TiO ₂ Etapa I y II.....	72
3.4.	Análisis y Optimización de respuesta múltiple de splats Etapas I y II.....	97
3.5.	Fabricación y análisis de recubrimientos de TiO ₂	103
CAPITULO 5. CONCLUSIONES EVENTOS Y PERSPECTIVAS.....		116
1.	CONCLUSIONES.....	116
2.	EVENTOS	119
3.	PERSPECTIVAS	120
REFERENCIAS		121

INDICE DE FIGURAS, TABLAS, ECUACIONES Y DIAGRAMAS

FIGURAS

Figura 1. Estructuras de la fase rutilo y anatasa para el TiO_2	14
Figura 2. Esquema principio de funcionamiento del sistema HVOF Thermal Spray and Multiphase Flow Laboratories Université de Concordia Disponible en: http://www.fst.nl/hvof-high-velocity-oxygen-fuel/	17
Figura 3. Dinámica de las partículas fundidas o semi-semifundidas al impacto con el sustrato. K. [Yang et. al. 2013, Sai Gu et. al. 2008].....	18
Figura 4. Vista transversal del esquema de construcción para recubrimientos por rociado térmico. [Flame Spray Technologies].....	18
Figura 5. Esquema del sistema HVOF DJ 2700 y periféricos.	19
Figura 6. Esquemático de la pistola DJ9W de la serie DJ 2700.	19
Figura 7. Esquema del funcionamiento de la pirometría de longitud de onda dual [47].	22
Figura 8. Configuración de la cámara para el diagnóstico de temperatura y velocidad de las partículas en vuelo.....	23
Figura 9. Imagen capturada por el sistema SprayWatch 2i que muestra el paso de las partículas como una línea de conocida longitud L.....	24
Figura 12. Representación matricial de una imagen digital.	32
Figura 13. Representación de una imagen digital a color RGB.	33
Figura 14. Histogramas RGB y HSB de una imagen a color.....	34
Figura 15. Partículas del polvo TiO_2 Metco 102 obtenidas por el método de fusión y partición.....	35
Figura 16. Longitudes medidas en las partículas irregulares del polvo Metco 102 para su caracterización en el tamaño de partícula.	37
Figura 17 Espacio experimental inicial del diseño Factorial 2^3	39
Figura 18. Configuración pistola HVOF DJ2700 y periféricos en cabina de proyección térmica [43].....	40

Figura 19. Configuración en la medición de velocidad y temperatura con los sistemas Spraywatch 2i y Accura Spray G3C.....	45
Figura 20. Espacio experimental analizado en la optimización de velocidad y temperatura: Representación gráfica de la Tabla 2	46
Figura 21. Configuración para diagnóstico simultáneo de los sistemas AccuraSpray G3C y SprayWatch 2i.....	47
Figura 22. Apariencia de sustratos de 2.5 x 2.5 cm antes y después del pulido a espejo.	48
Figura 23. Apariencia de la traza en muestras de splats fabricadas con tamaños de partícula Splats Etapa 1: -100 μm + 11 μm y Splats Etapa 2: -25 μm +5 μm	50
Figura 24. Zonas de captura de imágenes con microscopio óptico a aumentos de 10x y 50x.	51
Figura 25. Función multi-carga empleada en el estudio de nanoindentación.	51
Figura 26. Esquemático de sustrato pre-cortado e para diferentes análisis.....	53
Figura 27. Tratamiento superficial por grit blasting para aumentar la rugosidad y el enlace mecánico del recubrimiento al sustrato [64].	54
Figura 28. Diagrama de parámetros en medición de rugosidad (Ra, Rq y Rz).....	55
Figura 29. Metodología usada en la medición de adherencia con el sistema P.A.T. a) Acople cabezal equipo-tornillo. b) Acople y tornillo ensamblado. c) Acople ensamblado en cabezal. d) Tornillo de superficie plana adherido al recubrimiento. e) Adaptador de altura.	57
Figura 30. Resinas usadas en el montaje de los recubrimientos para ver su sección transversal.	58
Figura 31. Patrón de difracción de rayos X polvos de TiO_2 sulzer Metco 102	59
Figura 32. Patrón de difracción de rayos X polvos de TiO_2 sulzer Metco 102 Tomaszek 2006.....	60
Figura 33. Micrografía SEM polvo de TiO_2 Metco 102.	61
Figura 34. Frecuencia acumulada largo y ancho partículas de TiO_2 Metco 102....	62
Figura 35. Medición de velocidad de las partículas en vuelo de TiO_2 con los sistemas AccuraSpray G3C y SprayWatch 2i. Condiciones: F/O= 0.2, PFR= 9 g/min y SOD 15 cm.	65

Figura 36. Mapa de procesos medición de velocidad y temperatura primera combinación de parámetros.....	66
Figura 37. Medición de velocidad de las partículas en vuelo de TiO ₂ con los sistemas AccuraSpray G3C y SprayWatch 2i. Condiciones: F/O= 0.2, PFR= 9 g/min y SOD 15 cm, 18 cm, 21 cm, 24 cm, 27 cm y 30 cm.....	67
Figura 38. Temperatura del propano en función del porcentaje de O ₂ en el proceso de combustión [64].	69
Figura 39. Reducción del espacio experimental el diseño propuesto mediante la optimización de respuesta múltiple.....	72
Figura 40. Mapa de procesos de velocidad y temperatura en la fabricación de splats. SOD = 25 cm.	74
Figura 41. Mapa de procesos de velocidad y temperatura en la fabricación de splats. SOD = 18 cm.	74
Figura 42. Mapas de procesos: primera optimización de velocidad y temperatura y medición de las mismas respuestas para la combinación de parámetros en la fabricación de splats.....	75
Figura 43. Apariencia de las muestras de splats vistas al microscopio óptico en límite del ancho de traza.	75
Figura 44. Imágenes de microscopía óptica 10x análisis splats Etapa 1 rociados bajo las condiciones a) 3, b) 4, c) 6 y d) 5. (SOD 25 cm, velocidad 700 m/s – 800 m/s y temperatura (1500°C – 1550°C).	76
Figura 45. Imágenes de microscopía óptica 10x análisis splats Etapa 1 rociados bajo las condiciones a) 1, b) 2, c) 7 y d) 8. (SOD 18 cm, velocidad 910 m/s – 970 m/s y de temperatura de 1650 °C -1990 °C).....	77
Figura 46. Imágenes de microscopía óptica 50x análisis splats Etapa 1 rociados bajo las condiciones a) 3, b) 4, c) 6 y d) 5. (SOD 25 cm, velocidad 700 m/s – 800 m/s y temperatura (1500 °C – 1550 °C).....	78
Figura 47. Imágenes de microscopía óptica 50x análisis splats Etapa 1 rociados bajo las condiciones a) 1, b) 2, c) 7 y d) 8. (SOD 18 cm, velocidad 910 m/s – 970 m/s y de temperatura de 1650 °C - 1990.....	79

Figura 48. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) Etapa 1 de a) Imagen general depósitos de splats ¹ y aglomerados sin fundir de titania a 500x) Imagen general depósitos de splats 1 y aglomerados sin fundir de titania a 1200x, c) Splat en electrones secundarios a 1200x y d) aglomerado de TiO ₂ en electrones secundarios a 1200x.	80
Figura 49. Imagen software Hysitron TriboView que muestra las áreas donde se obtuvieron curvas de carga vs. desplazamiento por indentación de 3 puntos en cada una: en Splat, en aglomerado y en sustrato.	81
Figura 50. Curvas de carga vs desplazamiento en indentación multi-carga de splats de titania, aglomerados de titania y del sustrato metálico.	82
Figura 51. Análisis Weibull módulo de elasticidad reducido (Er) de splats de titania, aglomerados de titania y del sustrato metálico.....	83
Figura 52. Análisis Weibull dureza (H) reducido de splats de titania, aglomerados de titania y del sustrato metálico.	83
Figura 53. Longitud traza análisis splats en sustratos precalentados y sin precalentar.	85
Figura 54. Porcentaje de splats en el procesamiento de imágenes.....	86
Figura 55. Resumen revisión bibliográfica tamaño de partícula en la fabricación de recubrimientos de TiO ₂ por rociado térmico.....	87
Figura 56. Hipótesis de una partícula esférica que forma un splat.	88
Figura 57. Frecuencia acumulada largo y ancho partículas de TiO ₂ Metco 102 filtrado < 25 μm y sin filtrar.	90
Figura 58. Medición de V y T en los 3 espacios experimentales estudiados.	90
Figura 59. Imágenes de microscopía óptica 10x análisis splats Etapa 2 rociados bajo las condiciones a) 3, b) 4, c) 6 y d) 5. (SOD 25 cm, velocidad 700 m/s – 800 m/s y temperatura (1500 °C – 1550 °C).....	91
Figura 60. Imágenes de microscopía óptica 10x análisis splats Etapa 2 rociados bajo las condiciones a) 1, b) 2, c) 7 y d) 8. (SOD 18 cm, velocidad 910 m/s – 970 m/s y de temperatura de 1650 °C -1990 °C).....	92

Figura 61. Imágenes de microscopía óptica 50x análisis splats Etapa 2 rociados bajo las condiciones a) 3, b) 4, c) 6 y d) 5. (SOD 25 cm, velocidad 700 m/s – 800 m/s y temperatura (1500 °C – 1550 °C).....	93
Figura 62. Imágenes de microscopía óptica 50x análisis splats Etapa 2 rociados bajo las condiciones a) 1, b) 2, c) 7 y d) 8. (SOD 18 cm, velocidad 910 m/s – 970 m/s y de temperatura de 1650 °C -1990 °C).....	94
Figura 63. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) Etapa 2 de a) Imagen general depósitos de splats y aglomerados b) Imagen general traslape de splats, c) formación de splat con otro de menor tamaño y d) formación de splat con otro de menor tamaño en el límite.	96
Figura 64. Imagen SEM traslape de 8 splats.	96
Figura 65. Análisis de respuesta: Ancho de traza. a) Espacio experimental. b) Velocidad y temperatura condiciones (C1-C8). c) Respuesta grupo de baja temperatura y velocidad. d) Respuesta grupo de alta temperatura y velocidad....	97
Figura 66. Análisis de respuesta: Área de splats. a) Espacio experimental. b) Velocidad y temperatura condiciones (C1-C8). c) Respuesta grupo de baja temperatura y velocidad. d) Respuesta grupo de alta temperatura y velocidad....	98
Figura 67. Análisis de respuesta: Área de partículas no fundidas de TiO ₂ . a) Espacio experimental. b) Velocidad y temperatura condiciones (C1-C8). c) Respuesta grupo de baja temperatura y velocidad. d) Respuesta grupo de alta temperatura y velocidad.	99
Figura 68. Influencia de los parámetros de entrada en las respuestas medidas: a) Influencia de SOD. b) Influencia de PFR. c) Influencia de F/O y d) Influencia del tamaño de partícula.....	101
Figura 69. Patrón de difracción de rayos X representativo de los recubrimientos fabricados con polvos de tamaño de partícula sin filtrar (Etapa1).....	103
Figura 70. Porcentaje de fases presentes en los recubrimientos de la Etapa 1. Identificación realizada por medio del método Rietveld.	104
Figura 71. Rugosidad de recubrimientos Etapa 1. Sustrato granallado (antes del depósito) y sustrato con recubrimiento (después del depósito).....	105

Figura 72. Microscopía Electrónica de Barrido superficies de recubrimiento (izquierda) y cabeza tornillo plano (derecha), posterior a la prueba de adherencia con sistema P.A.T de una muestra de recubrimiento fabricado en la Etapa 1.....	106
Figura 73. Vista sección transversal en SEM recubrimientos fabricados en la Etapa 1 montados en resina 1. Struers y 2. Genérica.	107
Figura 74. Vista sección transversal en SEM de recubrimientos fabricados alta temperatura y velocidad con polvo sin filtrar (Etapa1).	108
Figura 75. Vista sección transversal en SEM de recubrimientos fabricados baja temperatura y velocidad con polvo sin filtrar (Etapa1).	109
Figura 76. Identificación elemental por WDS en sección transversal de recubrimiento fabricado con tamaño de partícula sin filtrar (Etapa1) y con capa de aluminio crecida por deposición catódica.	109
Figura 77. Patrón de difracción de rayos X representativo de los recubrimientos fabricados con polvos de tamaño de partícula filtrado (Etapa2).....	110
Figura 78. Porcentaje de fases presentes en los recubrimientos de la Etapa 2. Identificación realizada por medio del método Rietveld.	111
Figura 79. Rugosidad de recubrimientos Etapa 2. Sustrato granallado (antes del depósito) y sustrato con recubrimiento (después del depósito).....	112
Figura 80. Espesor recubrimientos fabricados con polvo filtrado (Etapa 2). Medición realizada con micrómetro.	114
Figura 81. Vista sección transversal en SEM de recubrimiento fabricado bajo la Condición 4 con polvo sin filtrar (Etapa2).	114

TABLAS

Tabla 1. Límites espacio experimental en los parámetros de trabajo HVOF: Revisión bibliográfica.....	44
Tabla 2. Límites espacio experimental reducido usados en la primer combinación de parámetros para la optimización de velocidad y temperatura.	45
Tabla 3. Porcentaje en peso de cromo, níquel y hierro del análisis EDS de los sustratos metálicos.....	63

Tabla 4. Flujos de gases utilizados para relaciones F/O = 0,14 y 0,26.....	64
Tabla 5. Energía de entrada debido a la combustión de propano para las relaciones F/O = 0,14 y 0,27.....	68
Tabla 6. Solución Global de la Optimización de respuesta múltiple.....	71
Tabla 7. Predicción de respuesta en la Optimización de respuesta múltiple.....	71
Tabla 8. Combinación valores de parámetros nuevo espacio experimental alrededor del punto óptimo en el análisis de la Tabla 7.....	73
Tabla 9. Valores de Er y H encontrados por análisis Weibull para los aglomerados y splats de titania y para el sustrato usado.....	84
Tabla 10. Cálculo del diámetro de una esfera a partir del volumen de un splat.....	88

ECUACIONES

Ecuación 1. Cálculo de la relación combustible/oxígeno γ para el proceso de rociado térmico HVOF	21
Ecuación 2. Cálculo de la temperatura en sistemas de pirometría de onda dual.	22
Ecuación 3. Cálculo teórico de la intensidad i de un patrón de difracción de rayos X	30
Ecuación 4. Reacción de combustión del propano en la cámara de la pistola DJ2700.....	41
Ecuación 5. Conversión de unidades SCFH a FMR para el O ₂	42
Ecuación 6. Conversión de unidades SCFH a FMR para el C ₃ H ₈	42
Ecuación 7. Conversión de unidades SCFH a FMR para el aire.	42
Ecuación 8. Conversión de unidades SCFH a FMR para el N ₂	42
Ecuación 9. Flujo de gases total	42
Ecuación 10. Cálculo de la energía de entrada en el proceso de rociado térmico HVOF [44].	68

DIAGRAMAS

Diagrama 1. Etapas en la aplicación del método de diseño de experimentos DoE	25
Diagrama 2. Flujograma en la aplicación del método de diseño de experimentos DoE. [51]	26
Diagrama 3. Etapas de la obtención del recubrimiento enlace TiO ₂ optimizado ...	43
Diagrama 4. Ruta de influencia de la relación F/O en el flujo del gas en la pistola DJ2700, velocidad y temperatura de las partículas y presión de la cámara de combustión.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS

NJR: Registro Nacional de Articulaciones, organización de Salud Pública en Reino Unido por sus siglas en inglés National Joint Registry.

HAp: Hidroxiapatita.

Rociado térmico HVOF: Rociado térmico por combustión de oxígeno por sus siglas en inglés High Velocity Oxygen Fuel.

TiO₂: Óxido de Titanio o titania.

BC: Recubrimiento enlace por sus siglas en inglés Bond Coat.

DRX: Difracción de Rayos X.

SEM: Microscopía Electrónica de Barrido por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy.

A-TiO₂: Fase Anatasa del Óxido de Titanio.

R-TiO₂: Fase Rutilo del Óxido de Titanio.

LDH: Lactato Deshidrogenasa.

MTT: (3- [4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-diphenyltetrazolium bromide).

C₃H₈: Propano.

F/O: Relación combustible Oxígeno/Combustible por sus siglas en inglés Fuel/Oxygen.

SOD: Distancia de Rociado por sus siglas en inglés Stand Off Distance.

PFR: Tasa de Alimentación de Polvos por sus siglas en inglés Powder Feed Rate.

γ = Símbolo con el que se representa la relación Combustible/Oxígeno (F/O).

DoE: Diseño de Experimentos por sus siglas en inglés Design of Experiments.

ANOVA: Análisis de varianza por sus siglas en inglés Analysis Of Variance.

EDS: Energía dispersiva de electrones dispersados por sus siglas en inglés Energy Dispersive Scattering.

RGB: Rojo, Verde y Azul por sus siglas en inglés Red, Green y Blue.

HSB: Tono, Saturación y Brillo por sus siglas en inglés Hue, Saturation and Brightness.

FMR: Medida de flujometro por sus siglas en inglés Flujometer Read.

SCFH: Pies Cúbicos Estándar por Hora por sus siglas en inglés Standard Cubic Feet per Hour.

LED: Diodo emisor de luz por sus siglas en inglés Light Emitter Diode.

Er: Modulo de elasticidad.

H: Dureza por su siglas en inglés Hardness.

P.A.T: Medidor de precisión para adherencia por sus siglas en inglés Precision Adhesion Tester.

Splat: Geometría en forma de disco adquirida por las partículas proyectadas mediante rociado térmico posterior al impacto y enfriamiento con el sustrato a recubrir.

Splashing: Perdida de la geometría en forma de disco buscada en las partículas proyectadas mediante rociado térmico posterior al impacto y enfriamiento con el sustrato a recubrir, que cusan salpicaduras del material a depositar.

C1: Condición o combinación de parámetros de proyección térmica HVOF 1

C2: Condición o combinación de parámetros de proyección térmica HVOF 2

C3: Condición o combinación de parámetros de proyección térmica HVOF 3

C4: Condición o combinación de parámetros de proyección térmica HVOF 4

C5: Condición o combinación de parámetros de proyección térmica HVOF 5

C6: Condición o combinación de parámetros de proyección térmica HVOF 6

C7: Condición o combinación de parámetros de proyección térmica HVOF 7

C8: Condición o combinación de parámetros de proyección térmica HVOF 8

WDS: Wavelength Dispersive Scattering

RESUMEN

A pesar de las prominentes ventajas que tienen los recubrimientos de hidroxiapatita (HAp) fabricados mediante rociado térmico HVOF para aplicaciones biomédicas, estos presentan pobres propiedades mecánicas y baja adherencia sobre superficies metálicas. Debido a lo anterior, se ha propuesto la combinación de la HAp con otros compuestos como Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 or TiO_2 . De estas alternativas, el TiO_2 muestra mejores propiedades biocompatibles que otros óxidos cuando es usado como recubrimiento enlace (BC) para la HAp. Por otra parte, el BC de TiO_2 aumenta las propiedades mecánicas y adherencia de la HAp como recubrimiento superior (TC). Dada la alta influencia de la formación de splats en las propiedades del sistema de recubrimiento TiO_2/HAp , es imperativo estudiar las primeras etapas de depósito del BC. El presente trabajo estudia las propiedades mecánicas de los splats depositados, su distribución y su influencia en la construcción del recubrimiento. Imágenes de microscopio óptico revelaron dos tipos de partículas sobre los sustratos metálicos, partículas de formas irregulares y splats. Las primeras, son conglomerados o partículas no fundidas de TiO_2 con pobres propiedades mecánicas y pobre adherencia. Lo anterior se demostró realizando mediciones locales de propiedades mecánicas por nanoindentación. Se utilizaron ajustes mediante el método de Oliver-Phar y Weibull para inferir dichas propiedades. El ajuste fue realizado sobre las curvas de carga-profundidad obtenidas de las pruebas de nanoindentación. De igual manera, se realizó un análisis de la distribución de splats haciendo uso del procesamiento de imágenes digitales obtenidas por microscopía óptica. En este análisis, los píxeles de color pertenecientes a los splats fueron agrupados y medidos en el software *imageJ*® así como la distribución de las partículas de forma irregular.

El ancho de la traza dejado por el paso de la pistola aumentó con la disminución de tamaño de partícula del polvo precursor. Se llevó a cabo la selección de las condiciones de depósito en el análisis de splats en dos etapas haciendo uso del método DoE con el software *Minitab*®. Una primera etapa usando TiO_2 con una distribución de tamaño de $-100 \mu\text{m} +10 \mu\text{m}$ y una segunda con una distribución de tamaño de $-25 \mu\text{m} +5 \mu\text{m}$. Posteriormente se realizó una optimización de respuesta múltiple en el DoE. Finalmente, se usaron estos resultados como criterios de optimización de los parámetros de rociado para fabricar y estudiar recubrimientos enlace de TiO_2 a utilizar en sistemas TiO_2/HAp para aplicaciones biomédicas.

ABSTRACT

Notwithstanding the prominent advantages of hydroxiapatite (HAp) coatings obtained by HVOF thermal spray process for biomedical applications, these coatings exhibit poor mechanical properties and low adherence to metallic surfaces. Therefore, other compounds as Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 or TiO_2 in combination with HAp have been proposed. Among these alternatives, TiO_2 displays better biocompatible properties as a bond-coat (BC) for HAp coatings than other oxides. Moreover, TiO_2 bond coat enhances adherence, and mechanical properties of the HAp top-coat (TC). Given the strong influence of splat formation on the properties of TiO_2 /HAp system, it is imperative to study the first stages of TiO_2 (BC) deposition. The present work is concerned with the mechanical properties and spatial distribution of TiO_2 splats deposited by HVOF on stainless steel substrate and its influence in the coating build up. Optical microscopy images reveal two kinds of TiO_2 particles, splat and irregular shaped deposits. Irregular-shaped deposits are conglomerate of particles with irregular geometry, poor adhesion and poor mechanical properties as demonstrated by measuring local mechanical properties by nanoindentation. Oliver-Pharr curve fitting and Weibull method are utilized to infer the mechanical properties of splat and irregular-shaped deposits from load-depth of penetration curves obtained from nanoindentation tests. In addition, splats spatial distribution analysis was made using processed optical images. In this analysis, the colored pixels belonging to the splats were grouped and measured on the imageJ® software. Also, Irregular-shaped deposits distribution were studied.

The width of the trace that the gun leaves at his pass, was increased by decreasing the particule size distribution. The selection of the thermal spray conditions for TiO_2 splats analysis, were carried out through the DoE method using the MiniTab® software in two stages. A first one using feedstock powder with a size distribution of $-100 \mu\text{m} +10 \mu\text{m}$ and a second one with a size distribution of $-25 \mu\text{m} +5 \mu\text{m}$. Thereafter, a multiple response optimization in the DoE was applied. Finally, these results were used as optimization criteria for deposition parameters and study of TiO_2 coatings as bond coat used in the TiO_2 /HAp obtained by HVOF for biomedical applications.

CAPÍTULO 1. PRELIMINARES

1. INTRODUCCIÓN

Las tendencias globales de uso de prótesis de cadera en reemplazos totales de dicha articulación, han tenido un crecimiento exponencial en las últimas décadas [1]. Muestra de ello son datos estadísticos obtenidos por organizaciones pertinentes como National Joint Registry (NJR), que registró un aumento de 63167 procedimientos de reemplazo total de cadera en el 2006 a 86488 en el 2012 y 62556 procedimientos de reemplazo total de rodilla en el 2006 a 90842 en el 2012 solo para Inglaterra, Gales y el Norte de Irlanda. De este grupo, para el año 2012, 1040 reemplazos totales de cadera, en Inglaterra, Gales y el Norte de Irlanda necesitaron una segunda intervención para solucionar problemas de infecciones, fijación o artroplastias [1]. Para Suramérica se proyecta que el 12 % de la población serán posibles pacientes sometidos a un reemplazo total de cadera en el 2030 [2] y necesitarán entonces una prótesis de buena calidad. En el caso de México, el Instituto Nacional de Enfermedades, reporta que el uso de prótesis de cadera ocupa el primer lugar en demanda de implantes y la mayoría de sus usuarios directos son pacientes de más de 50 años. Según la OECD en el 2009 para México, 8 de cada 100000 habitantes necesitaron una prótesis de cadera. La empresa Mextrauma S.A. de C.V. que provee el 75 % en la demanda de estos implantes del país, refuerza la alta cifra reportando la necesidad de 3000 reemplazos de cadera al año. Sin embargo no todos los procedimientos en la implantación de estos dispositivos son exitosos.

Diversas son las causas de las complicaciones en el uso de implantes biomédicos. Específicamente en las que se presentan en el uso de prótesis de cadera, existe la influencia de factores postoperatorios, capacidad del sistema inmunológico del paciente, su edad, patologías previas, reacciones alérgicas, incompatibilidad biológica, propiedades mecánicas y estructurales de los implantes, materiales de fabricación, fijación de la prótesis, entre otros [3]. De los anteriores, es importante

estudiar aquellos factores que son externos al paciente y que se pueden controlar en su tecnología y fabricación, como lo son las propiedades mecánicas de los implantes, su biocompatibilidad y la fijación de estos al hueso. En el caso de los implantes metálicos, cuyo mayor uso está en el reemplazo o ayuda del tejido óseo, se necesitan materiales que soporten esfuerzos dependientes del área objetivo como esfuerzos de compresión o tensión [4]. De igual manera estos materiales no deben generar una respuesta indeseable en el huésped. Por lo tanto se han utilizado implantes metálicos recubiertos con materiales biocompatibles, otorgando esta propiedad a todo el implante. De esta manera el uso de biocerámicos como recubrimientos en implantes para el sistema musculo-esquelético se han utilizado buscando mejorar la compatibilidad con los medios biológicos en interacción con materiales metálicos [5]. Debido a su similitud con el hueso humano, desde el punto de vista estructural y químico, la hidroxiapatita (HAp) ha sido uno de esos cerámicos con los que se ha trabajado ampliamente como recubrimiento de sustratos metálicos [5], logrando obtener implantes con propiedades biocompatibles adecuadas para su aplicación. La HAp es un cerámico que cumple la compatibilidad con medios biológicos, es bioactivo e ideal como recubrimiento para la fabricación de implantes tales como las prótesis de cadera. A pesar de las notables ventajas de biocompatibilidad de la HAp, ésta presenta propiedades mecánicas pobres y poca adherencia con superficies metálicas. Para disminuir las desventajas citadas, se ha propuesto el uso de diferentes técnicas de depósito de material en superficies metálicas como las de proyección térmica: rociado por plasma atmosférico APS, rociado por plasma al vacío VPS [6], rociado térmico de alta velocidad por combustión de oxígeno HVOF [7][8][9] entre otras. Esta última técnica ofrece condiciones de depósito deseables en la obtención de recubrimientos de HAp, teniendo en cuenta que las temperaturas a las que se deposita el cerámico no degrada su estructura y por ende no modifica sus propiedades de compatibilidad biológica [10][11][12][13].

Otra propuesta para aumentar la adherencia y propiedades mecánicas de la HAp en implantes metálicos, es el uso de diferentes cerámicos con buenas propiedades mecánicas y a la vez biocompatibles como alúmina (Al_2O_3) [14] titania (TiO_2), entre

otros, en conjunto con el primero [15][16]. De este grupo de óxidos, el óxido de titanio también posee buenas propiedades mecánicas pero no es tan bioactivo como la hidroxiapatita y ha demostrado reducir los efectos adversos que pueden generar el uso de implantes metálicos. [17] [18] [19] [20]. Muestra de ello son estudios de formación de TiO_2 en prótesis de base titanio en los cuales se ha encontrado que este óxido no presenta reabsorción en el sistema. Lo anterior, permite considerar la titania como bionerte [17] y se suma a otras de sus ventajas presentadas en diversas investigaciones, las cuales demuestran su buen desempeño como recubrimiento de enlace (BC) entre implantes metálicos e HAp obtenido por diversos métodos [21] como el de proyección térmica [22].

Mediante la técnica de depósito mencionada, el TiO_2 como BC, aumenta la adherencia del recubrimiento bioactivo (HAp), reduciendo el riesgo de inestabilidad del implante debido a invasión de tejido conectivo al sustrato[23]. Así mismo, el BC, funciona como sello químico protegiendo al cuerpo implantando de la liberación de iones potencialmente citotóxicos debido al intercambio iónico del fluido biológico con el implante [24].

A pesar de las características encontradas en la fabricación de recubrimientos de TiO_2 de trabajos previos por rociado térmico por APS o VPS Se ha comprobado que la fabricación de estos por rociado térmico HVOF, aumenta la uniformidad microestructural y propiedades mecánicas como la dureza [25].

Es importante entender las primeras etapas del proceso de depósito del recubrimiento, mediante rociado térmico HVOF en cuanto a su estructura, microestructura y propiedades mecánicas que determinarán el desempeño de un sistema de recubrimiento TiO_2 /HAp. Para ello, se necesita conocer la dinámica de depósito específica del BC, en este caso la titania, sus propiedades y estructura, factores que representarán el desempeño que tendrá la capa de TiO_2 /HAp sobre sustratos metálicos utilizados en aplicaciones biomédicas.

En el presente trabajo se describe y evalúan las primeras etapas de depósito, propiedades y estructura de recubrimientos de TiO_2 como capa de enlace para el sistema TiO_2 /HAp sobre sustratos metálicos, depositados por rociado térmico de alta velocidad HVOF. La metodología utilizada está basada en diseño de

experimentos y mapas de proceso. Dicha evaluación se realizará a través de técnicas cuantitativas y cualitativas como microscopia óptica, microscopia electrónica (SEM), difracción de rayos X (DRX) y nanoindentación. De igual manera, cabe aclarar que este estudio hace parte de un proyecto de innovación y transferencia tecnológica en México entre el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N y la empresa privada MEXTRAUMA, empresa líder en fabricación y comercialización de prótesis de cadera en México en el marco de proyectos de estímulos a la innovación ofrecidos por el Consejo Nacional De Ciencia y Tecnología (CONACyT).

2. HIPÓTESIS

La fabricación por rociado térmico HVOF del recubrimiento enlace de titanía a ser usado en el sistema de recubrimiento TiO_2/HAp para aplicaciones biomédicas, posee características adecuadas y favorables. Es posible estudiar y entender las primeras etapas de fabricación de dicho recubrimiento aplicando el método de Diseño de experimentos (DoE), de tal manera que se permita conocer la influencia de los parámetros del proceso en sus características y garantizar la fabricación de un recubrimiento enlace (BC) uniforme y denso.

3. OBJETIVOS

5.1. General

- Estudiar las primeras etapas de fabricación del recubrimiento de TiO_2 como capa de enlace del sistema TiO_2/HAp sobre sustratos metálicos depositado por rociado térmico HVOF para aplicaciones biomédicas mediante el método de Diseño de Experimentos (DoE).

5.2. Específicos

- Analizar las respuestas de velocidad y temperatura de las partículas en vuelo en el estudio de las primeras etapas de obtención de recubrimientos de TiO_2 por rociado térmico HVOF
- Caracterizar las primeras etapas de fabricación del recubrimiento enlace de TiO_2 teniendo en cuenta la distribución y presencia de partículas fundidas y no fundidas así como sus propiedades mecánicas.
- Aplicar el método del diseño de experimentos para encontrar la combinación de parámetros que genere las mejores respuestas en la primera etapa de fabricación del recubrimiento de TiO_2 .
- Obtener recubrimientos de TiO_2 como capa de enlace del sistema TiO_2/HAp sobre sustratos metálicos fabricados por rociado térmico HVOF
- Conocer las propiedades estructurales y microestructurales del recubrimiento de TiO_2 como capa de enlace sobre sustratos metálicos tales como uniformidad, porcentaje de fase, empleando difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM).

CAPITULO 2. FUNDAMENTACIÓN

1. ANTECEDENTES

El diseño de la prótesis de cadera basado en un componente femoral y uno acetabular, utilizado en la actualidad, tuvo su invención en la década de 1970 y era implantado mediante artroplastia de baja fricción (procedimiento quirúrgico para introducir una prótesis de cadera metálica en el fémur del paciente para ser encajado en pelvis). A pesar de haber sido un diseño protésico y una técnica quirúrgica innovadores para la época, presentaba una alta tasa de desgaste, pobre estabilidad y fue utilizado aproximadamente hasta finales de los años 80's. Los diseños posteriores, presentaron cambios en las dimensiones geométricas e implementación de cementos, representado mejoras en adherencia, estabilidad, resistencia al desgaste y biocompatibilidad.

Desde 1980 se ha propuesto el uso de recubrimientos biocerámicos como la hidroxiapatita (HAp) a fin de mejorar la fijación y biocompatibilidad de prótesis metálicas como implantes dentales o reemplazos articulares [15]. Los resultados favorables obtenidos en el uso de la HAp como recubrimiento, abrieron paso a una continua investigación de los sistemas HAp/implante.

El método de proyección térmica, para la fabricación recubrimientos cerámicos, se dio a conocer como una excelente alternativa para depositar HAp sobre superficies metálicas, aumentando su adherencia y la duración de los dispositivos biomédicos implantados [26]. Alternativamente, con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento de HAp, se ha mezclado este biocerámico con nanotubos de carbono [27], ZrO_2 , Al_2O_3 [28] Ag, SiO_2 y TiO_2 [29]. También se han reportado configuraciones de HAp multicapa reforzados con titanía (TiO_2), donde la intercapa de enlace o recubrimiento enlace (BC por sus siglas en inglés Bond Coat) es una mezcla de HAp y titanía fabricado por la técnica de rociado térmico *Plasma Spray* [30]. Existen diversos estudios de mezclas de HAp con TiO_2 para aplicaciones biomédicas, como la fabricación de barras de HAp y TiO_2 y los estudios de

biocompatibilidad de recubrimientos de mezcla de HAp con TiO_2 por medio de procesos Sol-gel, los cuales hacen parte de los antecedentes en el estudio de capas de HAp en sustratos metálicos.

Se han publicado estudios realizados a recubrimientos micro y nano estructurados como mono-capas y multicapas de compuestos de TiO_2/HAp , fabricados por rociado térmico en los cuales se presentan buenas propiedades mecánicas [17] [31]. Además, existe una gran cantidad de publicaciones en torno al rociado térmico, donde se busca describir la fenomenología, propiedades y características, demostrando que la técnica es un área relativamente novedosa y de mucho interés investigativo en la obtención de recubrimientos [25]. Es de concluir entonces que la fabricación de sistemas BC/HAp sobre sustratos metálicos por rociado térmico, representa un amplio campo de estudio en la búsqueda de recubrimientos con un desempeño óptimo para implantes biomédicos como prótesis para reemplazo total de cadera.

Las investigaciones sobre los recubrimientos enlaces para sistemas BC/HAp fabricados por rociado térmico han sido propuestas desde comienzos de la década de 1990. Tal es el caso del uso de recubrimientos de metasilicato de calcio (Ca_2SiO_4) fabricados por rociado térmico de plasma atmosférico APS, mejorando la adherencia del fosfato de calcio (HAp) en un 25 %, así como el uso de zirconia y titania como capas enlace (BC's) para el mismo fin, mostrando un incremento en la adherencia interfaz del sistema Sustrato-BC-HAp metálico en un 100 % [23]. Sobre el uso de TiO_2 como capa de enlace, Hae-Won Kim et al 2003 demostró que la titania aumenta significativamente la adherencia de la HAp en sustratos de titanio (Ti) y explica que esto se debe a la afinidad química favorable del TiO_2 con la HAp y con el Ti al mismo tiempo. Igualmente, es bien conocido que la titania mezclada con alúmina como recubrimiento enlace, mejora la resistencia a la corrosión del implante metálico protegiendo el recubrimiento superior de HAp y el medio biológico de posibles liberaciones iónicas proveniente del implante [30].

En los antecedentes de la fabricación de la titania sobre sustratos metálicos, se encuentran diferentes técnicas, desde métodos sol-gel [32], hasta las más utilizadas recientemente como las de depósito por rociado térmico. Debido al bajo punto de

fusión del TiO_2 , se ha comprobado que la proyección térmica permite depositar fácilmente la titania en superficies deseadas, por medio de técnicas como rociado térmico por plasma atmosférico (APS), rociado térmico con oxi-acetileno o rociado térmico de alta velocidad por combustión de oxígeno (HVOF), obteniendo mayor uniformidad, densidad y eficiencia en el óxido proyectado [33].

No solo se conocen las bondades mecánicas del óxido de titanio como recubrimiento de enlace para HAp, sino que también se han descrito sus respuestas biológicas en el aumento de regeneración ósea y bioinercia en sistemas tan agresivos como el medio biológico [34]. Hasta la fecha, existen diversos estudios que han demostrado la compatibilidad ósea de los recubrimientos de TiO_2 sobre sustratos metálicos y su relación con factores tales como la hidrofilia, hidrofobicidad y rugosidad de la superficie. Aunque se han propuesto varias teorías que explican estas propiedades, la evidencia del efecto en la biocompatibilidad de la estructura como su fase anatasa (A- TiO_2) y la fase rutilo (R- TiO_2), no han sido totalmente concluyentes [35].

Pocos reportes han presentado pruebas de biocompatibilidad para sistemas de TiO_2 /HAp en sus publicaciones. Melero et. al. 2011 y 2014 caracterizaron el comportamiento biocompatible de recubrimientos de HAp con TiO_2 obtenidos por HVOF encontrando que dichos recubrimientos depositados por esta técnica, mejoran la funcionalidad de prótesis implantadas en humanos. Las anteriores referencias, han determinado la compatibilidad biológica de los recubrimientos a través de la evaluación de la morfología y la proliferación celular por microscopía electrónica de barrido, la viabilidad celular, por ensayos de tinción de calceína verde fluorescente [16], MTT y LDH [14] [27] y [36], la diferenciación celular por medición de la actividad alcalina fosfatasa, la adherencia bacteriana, la adherencia celular y la respuesta en fluido biológico simulado.

Es entonces imperante fabricar un recubrimiento de TiO_2 que cumpla con las propiedades de capa de enlace adecuadas para la HAp y que sea factible analizar su respuesta biológica, como sistema sustrato/BC/HAp, en trabajos futuros.

2. JUSTIFICACIÓN

Existe una gran demanda mundial de dispositivos para reemplazos totales de cadera: de 30 a 40 habitantes por cada 100,000 en promedio de cada país del continente asiático, de 53 a 93 en los países de Oceanía, 140 a 170 en los de Norteamérica y 118 a 135 en los de Europa, y continua incrementándose año tras año [2].

Se han obtenido mejoras en la vida útil de estos dispositivos, cementando el vástago femoral con polietileno, generando incrementos en la permanencia y duración de las prótesis implantadas. Las denominadas prótesis cementadas, se usan generalmente en pacientes de edad avanzada o con patologías en las cuales la regeneración ósea no es la adecuada. Sin embargo, el uso de prótesis de cadera, ha aumentado en pacientes jóvenes o con sistemas de correcta regeneración ósea. Por lo que el uso de implantes metálicos con recubrimientos porosos o no cementados, ha permitido aumentar en un 10 % [37] la permanencia de la prótesis posterior a un procedimiento de reemplazo total de cadera en este sector de la población.

Los recubrimientos porosos son en su mayoría, cerámicos bionertes y/o biocompatibles adheridos a superficies metálicas por diferentes procesos de alta velocidad y temperatura como las técnicas de rociado térmico, que se destacan debido a su efectividad. Haciendo uso de estas técnicas se han conseguido resultados muy favorables para fabricar recubrimientos con biocerámicos tales como la alúmina, zirconia, titania e hidroxiapatita en dispositivos metálicos a implantar. La HAp ha demostrado tener excelentes propiedades de bioactividad y biocompatibilidad, y su uso comercial como recubrimiento ha crecido en popularidad y aceptación tanto en pacientes que se favorecen en su uso, como especialistas que realizan los procedimientos quirúrgicos de estos dispositivos.

Se han propuesto numerosas soluciones para alargar la vida útil de implantes metálicos recubiertos con HAp, esto quiere decir, mejorar su uniformidad, propiedades mecánicas, biocompatibilidad y fijación en la interfaz. Aumentar la vida útil de estos dispositivos biomédicos es imprescindible e implica obtener una mayor

adherencia entre el material metálico y tejidos circundantes, disminuir el daño en tejidos cercanos y la osteólisis (muerte de células óseas) sin disminuir las propiedades mecánicas del sistema. Se debe entonces conseguir propiedades adecuadas del implante como un biomaterial que soporta esfuerzos propios del sistema musculo esquelético. En conclusión, es necesario conseguir mejores propiedades mecánicas del implante recubierto con HAp sin disminuir su biocompatibilidad. Para este fin, se han utilizado técnicas de proyección térmica en las cuales se ha usado HAp con otros biocerámicos como ZrO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 para obtener recubrimientos de larga duración [28].

Entre los recubrimientos biocerámicos, el de TiO_2 ha mostrado tener mayores efectos biocompatibles, ventajas mecánicas y mayor resistencia a la corrosión [30] [23]. Como BC, previene la corrosión del implante metálico y aumenta la adherencia de la HAp como capa superior [11][31]. Bajo condiciones fisiológicas, se ha demostrado que los recubrimientos de HAp disminuyen su adherencia debido a esfuerzos de tensión de 15 MPa a 5 MPa, mientras que en presencia del TiO_2 como capa de enlace, esta resistencia cambia desde un máximo de 52 a 21 MPa [38]. También aumenta la adherencia entre el sistema de recubrimiento y el tejido, ya que el óxido de titanio (titania) incrementa la interacción con el contenido proteínico del sistema biológico y el crecimiento de osteoblastos, debido su superficie rugosa e hidrofílica [35].

Además de favorecer la adherencia mecánica y biológica del recubrimiento de HAp a sustratos metálicos, la presencia del óxido de titanio como capa de enlace, promueve la formación de hidroxiapatita cristalina a partir de fosfatos de calcio amorfos. También, cabe mencionar que esta capa, favorece los procesos de recristalización en superficies de la hidroxiapatita, recristalización que se encuentra relacionada en la regeneración de tejido óseo [23].

De las diversas tecnologías de rociado térmico para depositar titanio sobre sustratos metálicos, el rociado térmico de alta velocidad por combustión de oxígeno (HVOF), es una de las más adecuadas en la fabricación de recubrimientos de TiO_2 . Conociendo que el punto de fusión de este óxido, (1855 °C) es de los más bajos entre los de los cerámicos usados en aplicaciones biomédicas, y su alta

conductividad térmica de 8,8 W/mK, lo hace un excelente candidato para ser usado como polvo precursor en la fabricación de recubrimientos por HVOF. De hecho, se han obtenido mayores contribuciones enlace metal-HAp al depositar titania por HVOF como capa intermedia del recubrimiento que en otras técnicas de rociado térmico. Igualmente, se consigue mayor una resistencia a la propagación de grietas y mayor resistencia al desgaste en todo el sistema de recubrimiento [17][16]. Adicionalmente, se ha demostrado que los recubrimientos de óxido de titanio fabricados por HVOF exhiben alta uniformidad en propiedades mecánicas y microestructura, alta eficiencia de depósito, densidad y baja porosidad sugiriendo que es una técnica más que apropiada para fabricar un recubrimiento enlace con este material [25].

En México, la industria que se dedica a la fabricación de dispositivos biomédicos metálicos tales como prótesis de cadera, rodilla u otras articulaciones, compra en el exterior el servicio de fabricación por rociado térmico de recubrimientos cerámicos para mejorar las propiedades biocompatibles de sus productos, dentro de éstos se encuentran los recubrimientos bicapa como el de TiO_2/HAp con HAp como capa superior. Este servicio genera elevados gastos a la industria mexicana pertinente y es realizado por técnicas de rociado térmico de muy alta temperatura en las cuales se reducen las propiedades biocompatibles del recubrimiento. Por las anteriores razones y como oportunidad de investigación en México, surgió un proyecto en colaboración con industria, en este caso la empresa MEXTRAUMA S.A. de C.V y los centros de investigación CINVESTAV Unidad Querétaro, CINVESTAV Unidad Zacatenco en el marco del Programa de Estímulos a la Innovación (PEI) ofrecido por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT). Como objetivo, el proyecto titulado "Desarrollo de recubrimientos de hidroxiapatita por rociado térmico para aplicaciones biomédicas" busca fabricar recubrimientos cerámicos de alta calidad usando TiO_2 como capa de enlace y de HAp como capa superior, por rociado térmico. Así se realizará una transferencia tecnológica a la industria de todo el proceso y evaluación de la fabricación de estos recubrimientos, instalando el conocimiento del proceso de fabricación del recubrimiento, disminuyendo los costos

de producción de la industria, y sumando conocimiento básico al desarrollo tecnológico del país.

El presente trabajo hace parte de una de las etapas del proyecto mencionado anteriormente. Así pues en esta investigación, se propone fabricar un recubrimiento optimizado de titania por rociado térmico HVOF como una capa de enlace entre el material metálico y el recubrimiento de HAp.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Biocompatibilidad, biomaterial y osteointegración

Un *biomaterial* se define como cualquier material o dispositivo usado para reemplazar una función o una parte del cuerpo de manera segura, confiable, económica y psicológicamente aceptable. Teniendo en cuenta este concepto, la *biocompatibilidad* es la habilidad de actuar de un material en un sistema sin causar una respuesta indeseable. Para el caso de los biomateriales usados en contacto con tejido óseo es deseable que estos, además de ser biocompatibles, permitan la formación de enlaces químicos entre el material y el tejido, en resumen, permita la *osteointegración* asegurando una fijación adecuada [39].

3.2. Hidroxiapatita y el hueso humano

La *HAp* es un fosfato de calcio que hace parte del grupo de estructuras hexagonales llamadas apatitas. Su fórmula química es $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y tiene una relación de Ca/P de 1.67 [3]. Tiene un alto grado de similitud con el componente mineral del tejido óseo en cuanto a su composición, a diferencia que este último tiene Na, K, Mg y CO_3^{2-} en bajas cantidades. Debido a esta semejanza, la HAp se usa en aplicaciones biomédicas donde desarrolla enlaces con el hueso biológico, muestra propiedades de osteoconducción y es estable al ser reabsorbido por el medio biológico. Sus aplicaciones van, desde sistemas de entrega de fármacos hasta

recubrimientos de implantes, logrando aumentar la biocompatibilidad de estos últimos de manera considerable [40][41].

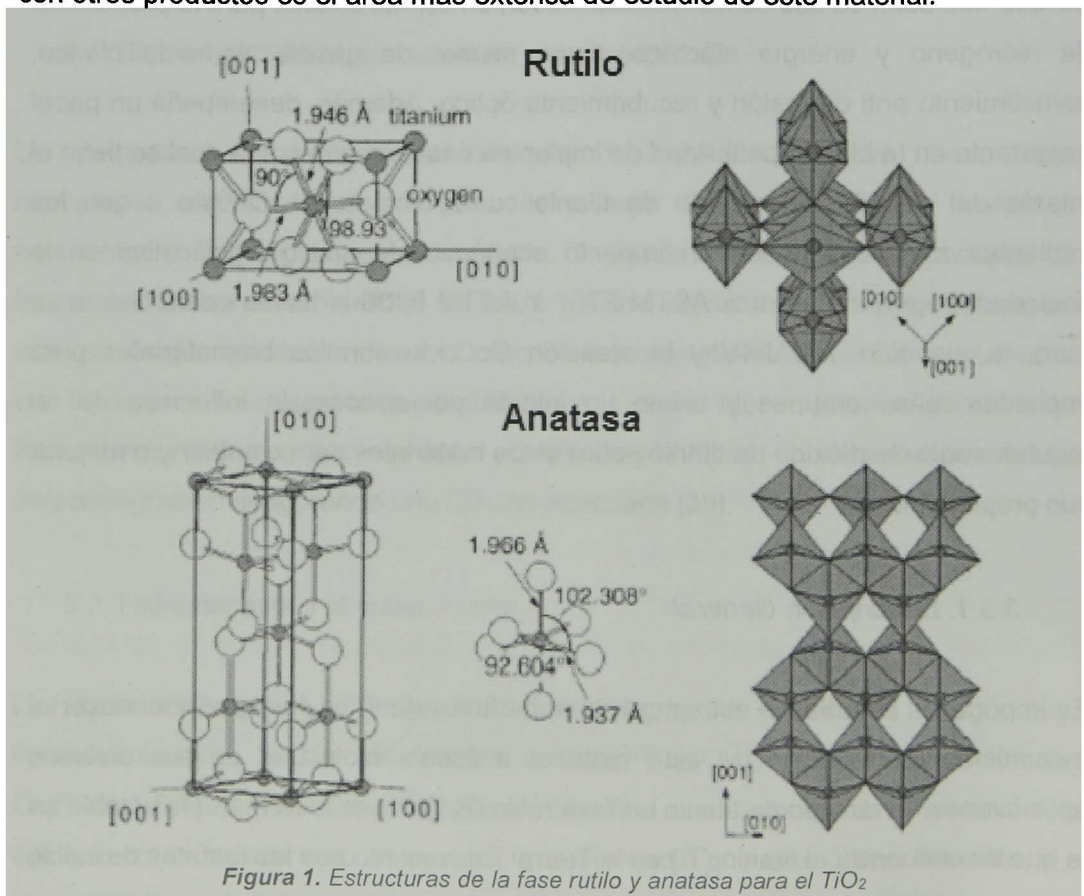
3.3. Titania

El dióxido de titanio es un cerámico que puede adoptar diferentes estructuras cristalográficas como el rutilo, la anatasa y la brookita, entre otras fases de transición. Este material es reconocido por su amplia gama de aplicaciones, entre las que destacan su uso como fotocatalizador, en celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, como sensor de gases, pigmento blanco, revestimiento anti corrosión y recubrimiento óptico. Además, desempeña un papel importante en la biocompatibilidad de implantes óseos, razón por la cual se tiene el interés del estudio del dióxido de titanio como biomaterial. Debido a que los implantes metálicos tienen un impacto económico y clínico significativo en la sociedad, según las normas ASTM F767 Y ASTM F136 el titanio comercialmente puro, la aleación Ti-6Al-4V y la aleación CoCrMo son los biomateriales para implantes más comunes y existe un interés por conocer la influencia de un recubrimiento de dióxido de titanio sobre estos materiales para cambiar y/o mejorar sus propiedades.

3.3.1. Descripción General

Es importante estudiar la estructura de superficies de TiO_2 para poder conocer el mecanismo de reacción de este material a escala molecular en sus diversas aplicaciones. El dióxido de titanio en fase rutilo (R- TiO_2) es la forma más estable en la que se encuentra el titanio (Ti) en la Tierra. En conjunto con los fosfatos de calcio y los iones de calcio, los compuestos de apatita similares al hueso pueden ser crecidos sobre la superficie de TiO_2 para activar la adhesión celular y el crecimiento óseo, por lo tanto el TiO_2 posee excelente biocompatibilidad y con ello es clasificado como un material biocompatible.

En cuanto a su estructura, las fases más comunes de anatasa y rutilo (ver *Figura 1*) muestran diferencias en el tamaño de celda, es por esto que se pueden generar diferencias químicas entre las dos fases y sus aplicaciones. Cabe resaltar que en cada fase, los tamaños de celdas cambian con el proceso de síntesis que se utilice en la obtención del óxido. Debido a que la anatasa es una fase metaestable, se transforma en rutilo a temperaturas relativamente bajas en comparación a la temperatura de transición, así como también depende de las impurezas y el tamaño del cristal. La adsorción de moléculas y átomos, y su disociación o reacción con otros productos es el área más extensa de estudio de este material.



Las estructuras del rutilo y la anatasa tienen un arreglo cristalino comúnmente conocido, dado que pertenecen a la misma estructura pero con diferentes arreglos espaciales, esto es, un grupo de TiO_6 , donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones)

situados en las esquinas de un octaedro distorsionado. Cada fase se caracteriza por una distorsión en particular del octaedro.

Tanto la anatasa como el rutilo en sus estructuras tienen seis átomos por celda unitaria y todos los átomos del mismo elemento son equivalentes en su simetría. La anatasa en particular tiene una estructura tetragonal centrada en el cuerpo, por lo que su estructura se representa por dos celdas unitarias. La estructura del rutilo tiene un empaquetamiento más denso que la anatasa. Como referencia, la densidad de la anatasa es de 3.830 g cm^{-3} y la del rutilo es 4.240 g cm^{-3} , por lo que es aquí donde se puede observar que el rutilo es más compacto y al menos 10% más denso que la anatasa. Se dice que la diferencia de volumen que tiene la anatasa con respecto al rutilo se debe a las vacancias, estos espacios afectan propiedades como la compresibilidad y la constante dieléctrica [42].

3.3.2. *Titania como biomaterial*

La biocompatibilidad es la capacidad de no provocar una respuesta fisiológica negativa. Un requisito esencial para que materiales artificiales muestren bioactividad es la formación de una capa de apatita en la superficie cuando estos son sometidos a ambientes corporales. Los materiales utilizados deben ser examinados y verificados antes de su uso en el organismo de acuerdo a las normas internacionales. La titania, además de poseer propiedades bactericidas, tiene aplicaciones en los biomateriales metálicos con adecuadas resistencias y tenacidad a la fractura. En conjunto con estos metales, el óxido de titanio se usa clínicamente para aplicaciones biomédicas en condiciones de carga tales como articulaciones artificiales y raíces de dientes artificiales en búsqueda de mejorar las propiedades de biocompatibilidad en aplicaciones biomédicas. El TiO_2 se usa generalmente para la fabricación de reemplazos de tejido duro incluyendo implantes dentales, placas para hueso y articulaciones artificiales de cadera.

3.4. Proyección térmica por HVOF

La *proyección térmica o rociado térmico* es un proceso de fabricación de recubrimientos donde se proyecta rápidamente el material a depositar sobre una superficie deseada, aumentando para ello, su energía térmica y cinética a su paso por la pluma. Por una parte el calentamiento del material a depositar, permite transformar su estado de sólido a fundido (líquido) o semi-fundido [43]. Por otra parte, se aumenta la velocidad de las partículas a altos valores debido a las altas presiones producidas debido a la combustión de la mezcla y de gases utilizados [44]. Uno de los procesos que utiliza esta técnica, es el de *alta velocidad por combustión de oxígeno o HVOF* por sus siglas en inglés (*High Velocity Oxygen-Fuel*). El principio usado en la proyección térmica por HVOF es el mismo explicado anteriormente, con la particularidad que este utiliza en su mayoría polvos como material precursor [33], maneja un rango de temperatura de 2300°C a 3000°C [34] y altas velocidades, alrededor de 1350 m/s. Las características descritas, hacen de este proceso uno de los ideales para depositar material por rociado térmico a bajas temperaturas y altas velocidades.

De las diversas tecnologías que utilizan el principio del sistema HVOF, la tecnología *Diamond Jet 2700 HVOF* es de las más usadas debido a su alto desempeño como método de fabricación de recubrimientos [7]. En esta tecnología se controlan diversos parámetros entre los que destacan los flujos de oxígeno, combustible, nitrógeno y aire comprimido, la tasa de alimentación de los polvos, la velocidad de depósito, la distancia de rociado, entre otros, obteniendo diferentes características en los recubrimientos finales. El funcionamiento de este proceso se muestra en la *Figura 2* **Figura 2:** se alcanzan altas temperaturas alrededor del polvo a proyectar debido a la combustión de los gases en la cámara de la pistola. El material se derrite parcialmente y es proyectado velozmente, debido a las altas presiones de combustión, a través de un chorro de elevada energía térmica o pluma para colisionar en los sustratos donde se deposita y se empieza a fabricar el recubrimiento deseado.

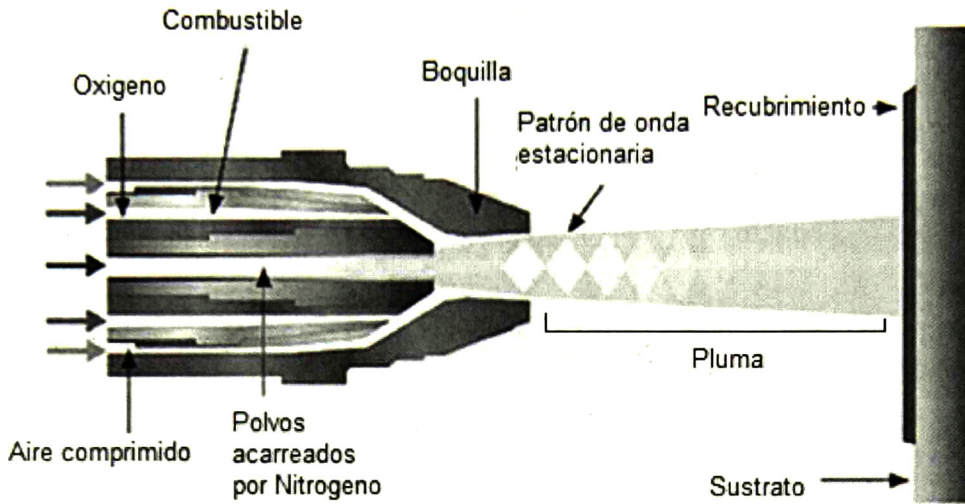


Figura 2. Esquema principio de funcionamiento del sistema HVOF Thermal Spray and Multiphase Flow Laboratories Université de Concordia Disponible en: <http://www.fst.nl/hvof-high-velocity-oxygen-fuel/>

Controlando los parámetros de depósito se logran controlar factores como la porosidad, uniformidad de los recubrimientos, estructura del material depositado, densidad, espesor, esfuerzos residuales, entre otros. Debido a la complejidad del proceso en la fabricación de recubrimientos por esta técnica, es necesario entender y estudiar las primeras etapas de depósito del material. Estas etapas están representadas por la dinámica de las partículas en vuelo que impactan el sustrato y la forma como se adhieren a este. Las partículas que arriban con alta energía y colisionan en el sustrato, cambian su geometría debido al impacto y su estado físico, solidificándose y formando estructuras con la geometría de un disco (ver *Figura 3*). Estas estructuras se conocen como splats y su forma, estructura, tamaño, uniformidad y adherencia, determinarán las propiedades del recubrimiento que es básicamente fabricado por el traslape y arreglo de diversos splats. Una buena geometría de estos generará un recubrimiento más uniforme. De no obtener una partícula adherida con una geometría y temperatura adecuadas, pueden ocurrir diferentes fenómenos como poros y partículas no fundidas adheridas sin una correcta cohesión (ver *Figura 4*). En la *Figura 5* se representan los periféricos y gases que permiten controlar los parámetros de depósito en la fabricación de recubrimientos por rociado térmico HVOF.

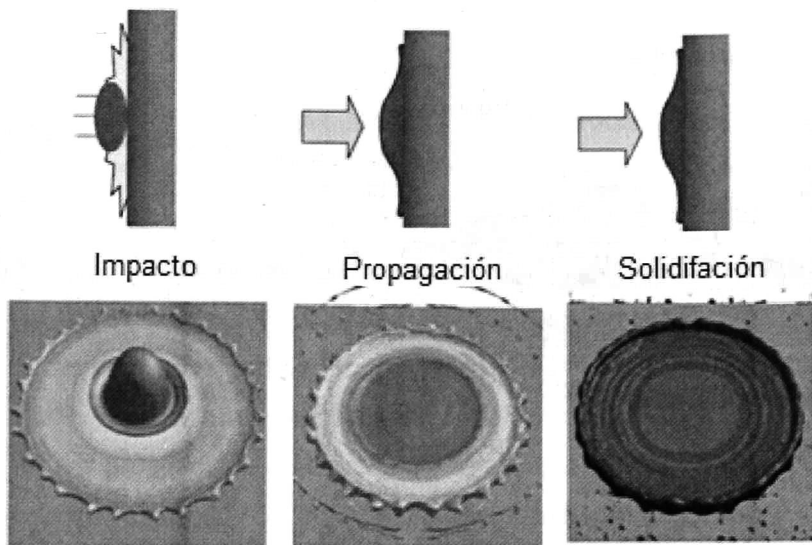


Figura 3. Dinámica de las partículas fundidas o semi-fundidas al impacto con el sustrato. K. [Yang et. al. 2013, Sai Gu et. al. 2008]

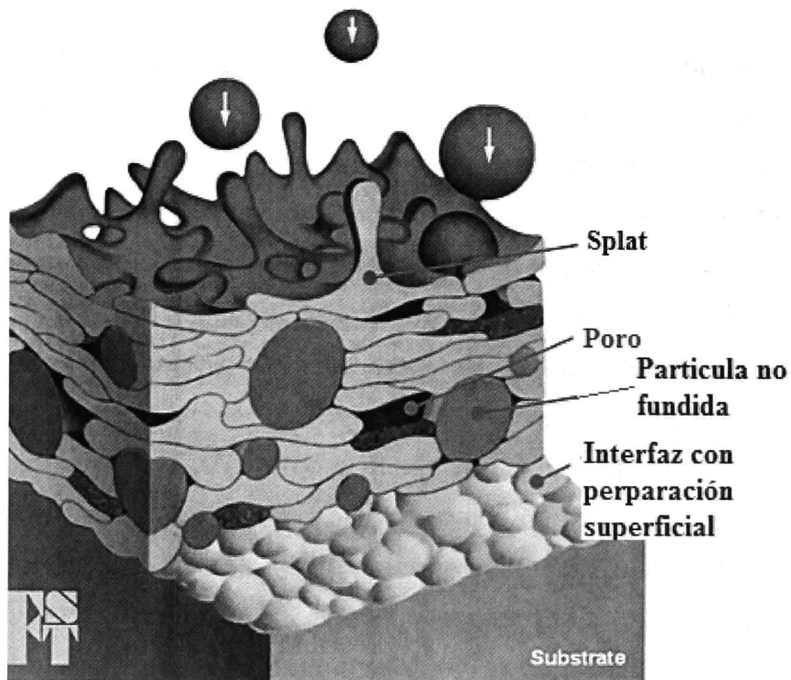


Figura 4. Vista transversal del esquema de construcción para recubrimientos por rociado térmico. [Flame Spray Technologies]

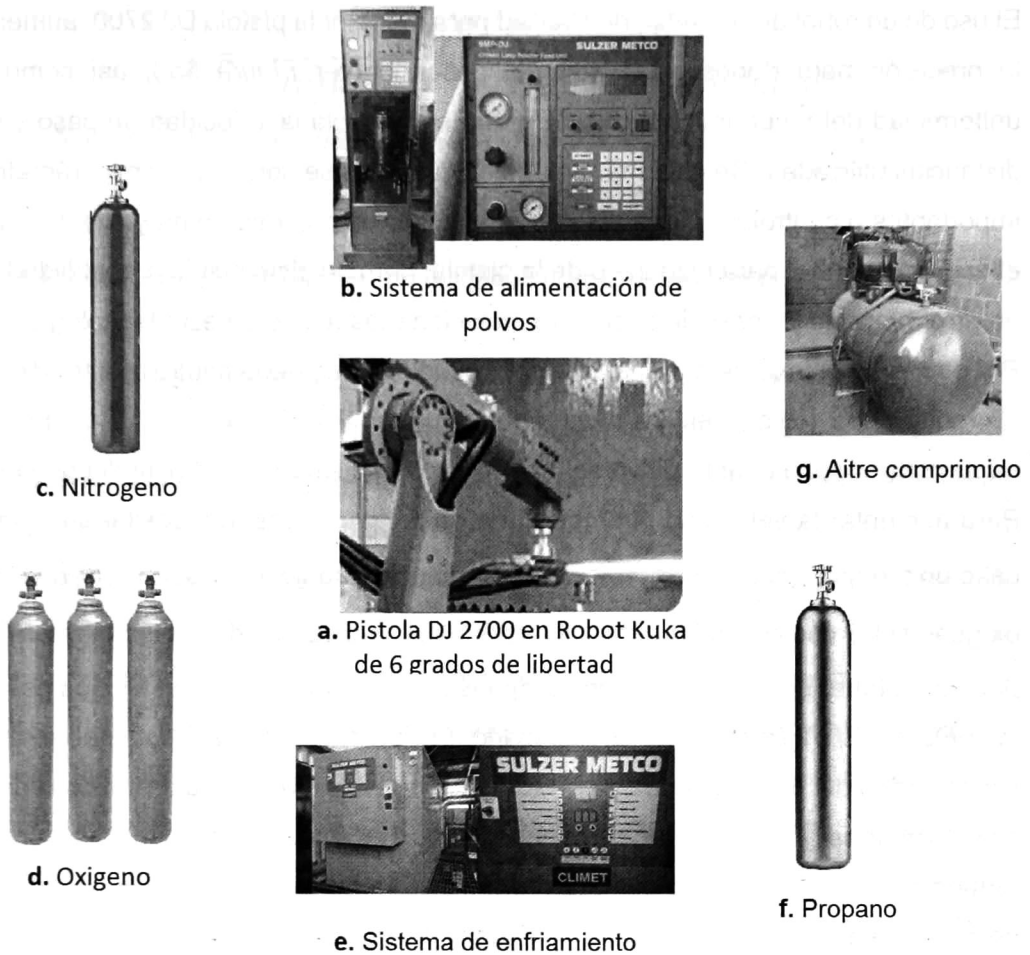


Figura 5. Esquema del sistema HVOF DJ 2700 y periféricos.

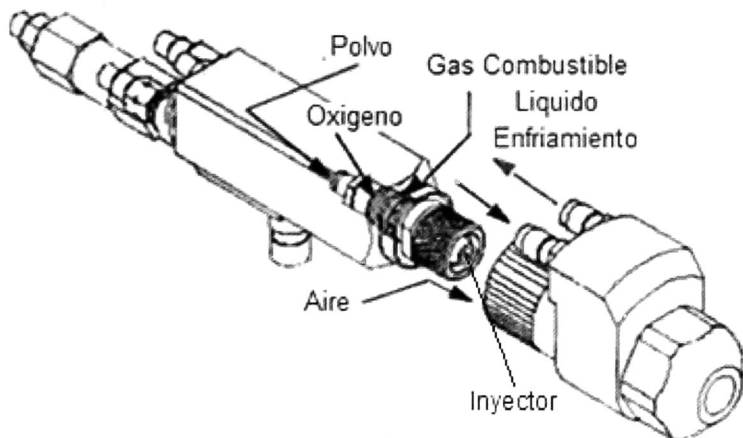


Figura 6. Esquemático de la pistola DJ9W de la serie DJ 2700.

El uso de un robot de 6 grados de libertad para manejar la pistola DJ 2700, aumenta la precisión para depositar el material deseado (ver *Figura 5a.*), así como la uniformidad del recubrimiento debido a que se controla la velocidad de paso y las distancias utilizadas. De esta manera, estas variables se convierten en parámetros importantes a controlar. Cabe resaltar que, al ser un proceso de muy alta energía, el uso de un robot para el manejo de la pistola, permite disminuir la probabilidad de un error humano y por ende accidentes relacionados al uso de esta tecnología.

Por otro lado, la tasa de material que es proyectado se puede controlar a través del alimentador de polvos y el flujo de nitrógeno que requiere (ver *Figura 5b, c*), de esta manera se conoce cuanto polvo se proyecta y así mismo la eficiencia del proceso. Para aumentar la velocidad y temperatura de las partículas a depositar se lleva a cabo un proceso de combustión, en el caso de este trabajo, de propano (C_3H_8) con oxígeno (O_2) como comburente. Diversos valores de velocidad y temperatura se pueden obtener por medio del control de las presiones y flujos de estos dos gases. (Ver *Figura 5d, f*). Por último, es necesario un sistema de enfriamiento que evite la solidificación del polvo a depositar en el inyector de la pistola, el cual impide el paso de más material y daños en los componentes, por las altas temperaturas del proceso termodinámico dentro de la cámara (ver *Figura 6*). Se utiliza entonces un sistema de enfriamiento por convección de agua o un líquido refrigerante en los alrededores de la cámara de combustión. De esta manera las altas temperaturas estarán solo en la pluma del proceso por donde viaja el material a alta velocidad y no afectaran la integridad de la pistola.

Es importante conocer las características energéticas de la llama generada en el proceso. La relación combustible/oxígeno (F/O) nos brinda cierta información de las temperaturas que se pueden alcanzar y es relevante conocer si esta es rica en combustible o comburente para explicar los fenómenos relacionados a la química del proceso. El cálculo de la relación estequiométrica de estos reactivos en el proceso de rociado térmico se muestra en la *Ecuación 1*, donde se tiene en cuenta los gases usados y el oxígeno presente en el ambiente, el cual representa el 21 % del volumen del aire [45].

$$\gamma = \frac{\text{Flujo de combustible}}{\text{Flujo de } O_2 + 0.21 \text{ Flujo del aire}}$$

Ecuación 1. Cálculo de la relación combustible/oxígeno y para el proceso de rociado térmico HVOF.

3.4.1. Medición de velocidad y de las partículas en vuelo en el sistema HVOF

Las condiciones de depósito de cierto material en una superficie por rociado térmico, establecerán las propiedades que tendrá el recubrimiento final. Estas condiciones se pueden relacionar con la energía del proceso, específicamente con la energía que tienen las partículas en vuelo y que puede ser clasificada en dos tipos. La primera es la energía térmica, la cual puede ser medida, analizada y optimizada a través de la medición de la temperatura del material a depositar. De esta manera, los procesos termodinámicos involucrados en el principio de operación del rociado térmico HVOF determinarán la temperatura de las partículas cuando estas se encuentren en la llama y por ende, su estado físico al impactar con la superficie a recubrir. La segunda energía está relacionada con la energía cinética, es decir, con la velocidad que tiene el material en vuelo y sobretodo con la velocidad con la que este impacta la superficie deseada. Es así, que el estado físico y la energía cinética de las partículas, relacionado a la temperatura y la velocidad, es un parámetro que se debe medir y evaluar para analizar, y dar explicación fiable a características y fenómenos que ocurren en la fabricación de recubrimientos por rociado térmico. Para estas técnicas se han desarrollado dispositivos que permiten evaluar dichos parámetros por medio de capturas y procesamiento de imagen, es decir, mediciones ópticas en el material a depositar en vuelo por medio de cámaras de alta velocidad y medidores de radiación.

3.4.1.1. Medición de temperatura por pirometría de longitud de onda dual

Se puede conocer la temperatura de un material si es posible medir la intensidad de la energía radiante que emite. Esta radiación dependerá de su naturaleza,

específicamente de su emisividad [46]. Debido a lo anterior, es posible medir la temperatura de las partículas en vuelo en sistemas de rociado térmico basados en diferentes técnicas de pirometría, donde la medición de la temperatura por pirometría de longitud de onda dual es una de las técnicas más precisas.

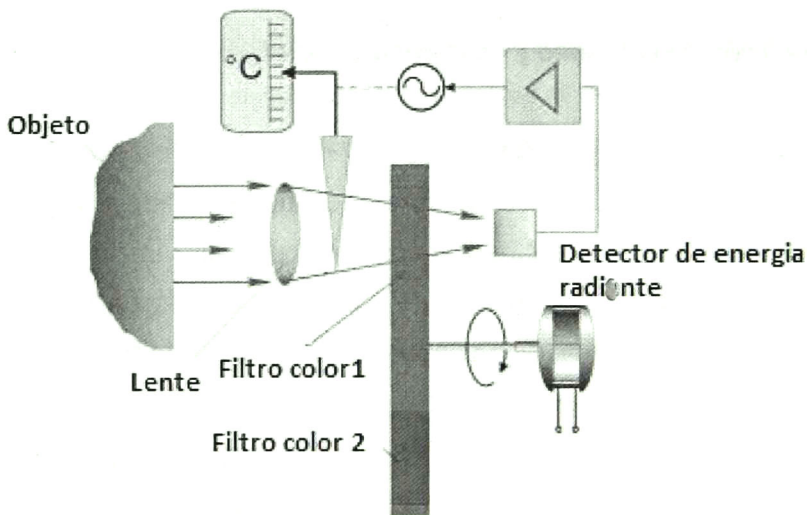


Figura 7. Esquema del funcionamiento de la pirometría de longitud de onda dual [47].

Esta técnica, captura dos diferentes longitudes de onda de una misma fuente de radiación. Esto se puede lograr a través de dos filtros de diferente color que, por medio de un disco giratorio o un filtro dual, permiten pasar dos diferentes longitudes de onda de un mismo cuerpo tal y como se muestra en la Figura 7. Un doble detector de energía, mide estas dos longitudes y por medio de la Ecuación 2 es posible determinar, con una muy buena aproximación, la temperatura de la fuente de emisión.

$$T = \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \frac{C_2}{\ln[R(\lambda_1/\lambda_2)^5]}$$

Ecuación 2. Cálculo de la temperatura en sistemas de pirometría de onda dual.

Donde C_2 es la segunda constante de radiación y R es la relación entre las intensidades de las emisiones filtradas que se pueden conocer por medio de la ley de Wein [48]. La pirometría de longitud de onda dual, es utilizada en los sistemas de medición de velocidad y temperatura Accura G3C y SprayWatch 2i empleados en el presente trabajo.

3.4.1.2. Medición de velocidad sistema Accura G3C

Este dispositivo de captura óptica dual, posicionado en dirección perpendicular a la pluma, diagnostica la velocidad de las partículas en vuelo en procesos de rociado térmico, midiendo dos puntos de emisión en el flujo de los polvos que pasan por la llama. De esta manera, es posible detectar dos señales de brillo y el tiempo que hay entre la aparición de ambas. A través de un análisis de correlación cruzada de las señales, se pueden calcular la velocidad que llevan dichas partículas midiendo la distancia entre las señales, señal A y B (ver *Figura 8*) y calculando el tiempo de retraso entre una señal y la otra [49].

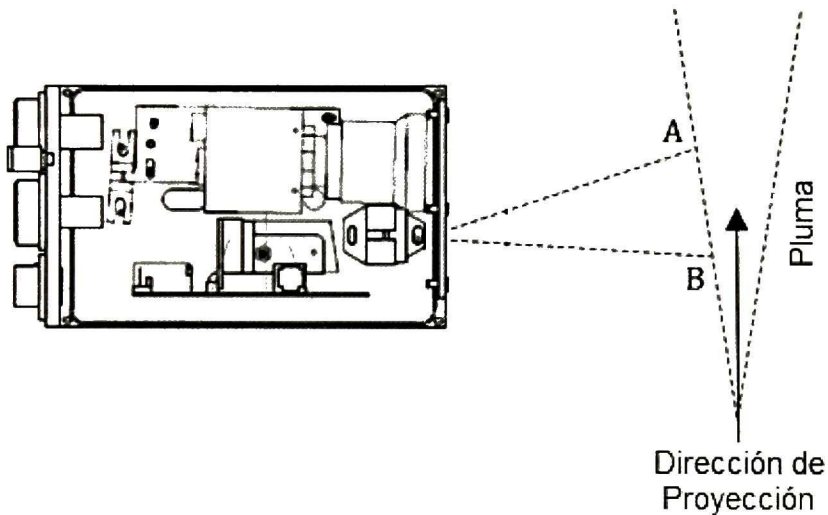


Figura 8. Configuración de la cámara para el diagnóstico de temperatura y velocidad de las partículas en vuelo.

3.4.1.3. Medición de velocidad sistema SprayWatch 2i.

Similar al sensor del Accura G3C, el sistema SprayWatch 2i es también un dispositivo de captura óptica, mide la temperatura de las partículas en vuelo de igual manera que el sistema anteriormente explicado, pero la forma de medir la velocidad varía en que se capturan imágenes de una partícula en vuelo a menores cuadros por segundo, lo que genera una imagen con una línea (Ver *Figura 9*) y no con un

punto como se espera al ver una fotografía de una partícula en la pluma a un tiempo t . El cálculo de la velocidad usa la longitud (L) de esta línea como la distancia recorrida y mide el tiempo que tomo la partícula en recorrer esta distancia [50].

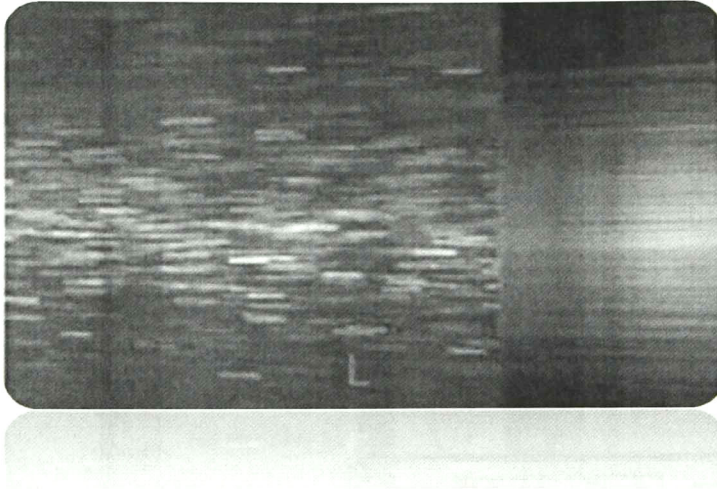


Figura 9. Imagen capturada por el sistema SprayWatch 2i que muestra el paso de las partículas como una línea de conocida longitud L .

3.5. Método del Diseño de Experimentos

En investigación científica y en general, experimentar, es cambiar las condiciones de un sistema o proceso analizado para medir el efecto de estos cambios en una propiedad o respuesta [51]. Generalmente dichas condiciones pueden abarcar un universo de posibilidades muy amplio y se deben analizar todas las respuestas propuestas acorde a los objetivos del experimento. Por ello es difícil identificar los factores o condiciones que proporcionan los valores correctos o deseados de respuesta basados en ensayo y error [52]. El método de diseño de experimentos (DoE por sus siglas en inglés), permite determinar la forma y las pruebas que se deben hacer en experimentación para obtener información analizable estadísticamente y proporcionar evidencia objetiva en la búsqueda de respuestas a preguntas planteadas en la investigación [51]. A diferencia de la experimentación por experiencia o intuición donde se realizan cambios deliberados en el proceso, el método de DoE, permite obtener respuestas no ambiguas de las preguntas de

mayor interés al mínimo costo. Lo anterior quiere decir cuantificar efectos, conocer las interacciones de las variables involucradas, modelar relaciones y medir errores experimentales en la investigación de la manera más eficiente, reduciendo el número de experimentos, materiales y métodos y tiempo de experimentación [53]. Básicamente, el método de diseño de experimentos es una aplicación del método científico de manera eficiente. Lo anterior hace este método uno de los más que adecuados en el análisis e investigación relacionado a procesos tan complejos y de tantas variables como lo es el rociado térmico HVOF usado en el presente trabajo, El *Diagrama 1* muestra las etapas en la aplicación del método de diseño experimentos. En la primera etapa se construye la estructura de todo el diseño.

Diagrama 1. Etapas en la aplicación del método de diseño de experimentos DoE





Diagrama 2. Flujograma en la aplicación del método de diseño de experimentos DoE. [52]

Se deberá entonces delimitar y entender el objeto de estudio (*definir el objetivo del diseño*) y de esta manera se pueden escoger las variables o factores y las respuestas a estudiar (Ver *Diagrama 2.*). Los factores, deben tener una influencia importante en las respuestas medibles.

Conociendo entonces dicha influencia, se deben seleccionar los niveles de cada factor o valores que tendrán las variables (variable controlable por el experimentador). Con esta información es posible proceder a la *asignación de experimentos*, conociendo cual será el mínimo número necesario de experimentos a realizar de manera eficiente. Ya que con la información obtenida hasta el momento es posible ejecutar los experimentos o pasar a la *operación de los experimentos*. Así se procede analizar y retroalimentar todo el diseño, buscando modificar las variables y/o estudiando la influencia de estas en el análisis (*incorporación del análisis*). Debido a que se están utilizando respuestas medibles, el análisis planteado, hace uso de métodos estadísticos inferenciales para conocer las diferencias o efectos de muestra. El Análisis de varianza (ANOVA por sus siglas en ingles), es la técnica central estadística en estos diseños [51] y es la que se empleará en parte del estudio del presente trabajo. Resumiendo, el método de DoE es el proceso de planear un experimento, de tal manera que, se pueda realizar de una forma sistemática y los datos sean tomados de manera significativa.

3.5.1. Diseño Factorial 2^k

Los diseños de experimentos se pueden clasificar según el objetivo para el cual van a ser aplicados. En esta investigación, se utilizará el método de diseño de experimentos para la optimización en la fabricación de recubrimientos por medio de

rociado térmico HVOF En la búsqueda de analizar los efectos de diferentes variables en una o más respuestas y optimizarlas, se emplean los diseños factoriales. Específicamente, los diseños factoriales 2^k , permiten conocer la mejor combinación de los valores de k parámetros para obtener las respuestas deseadas (optimización), analizando solo 2 niveles o valores del parámetro. De manera estadística se pueden predecir las posibles respuestas que generará el uso de diferentes valores entre los 2 niveles experimentados. En la *Figura 10* se muestra el *espacio experimental* que se construye en el caso de un diseño factorial 2^3 , es decir, un diseño de 3 factores con 2 niveles cada uno.

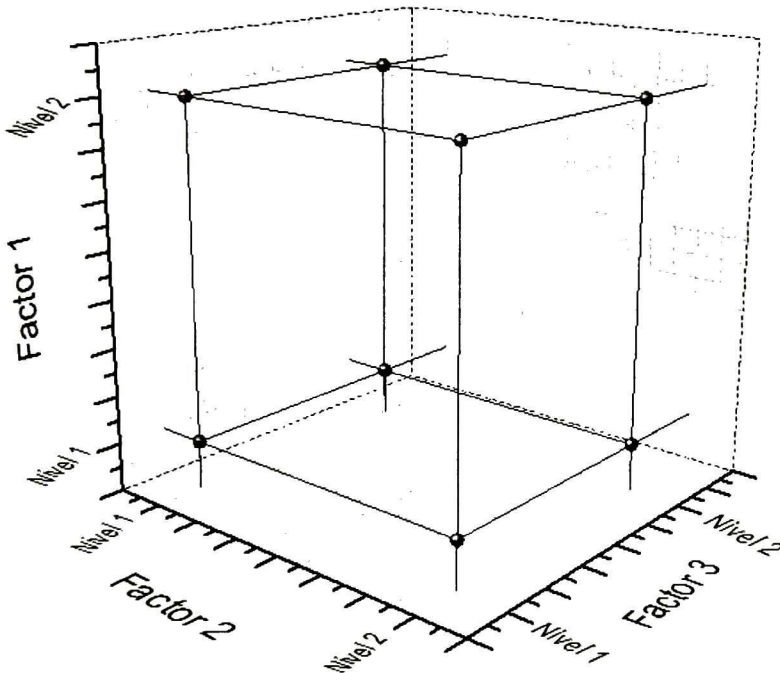


Figura 10. Diagrama del espacio experimental usando 3 factores con 2 niveles a estudiar.

Haciendo uso de análisis estadísticos y ocho combinaciones de los tres factores a utilizar (esquinas del cubo experimental), se puede predecir con una alta precisión, las respuestas obtenidas del alto número de combinaciones que hay dentro del espacio experimental. Lo anterior hace de este diseño, un diseño de experimentos

ideal para optimizar valores de variables de entrada y así conseguir respuestas deseadas.

3.5.2. Mapas de procesos

Los mapas de procesos son una herramienta que permite relacionar las variables de control con las aplicaciones donde se usan en diversos procesos. Para el caso del rociado térmico, es una serie de relaciones sistemáticas que permite conocer la dependencia entre las variables controlables y el recubrimiento final. Entre estos mapas, los de primer nivel brindan información de la primera relación que hay entre las variables controlables y el recubrimiento final en el proceso de rociado térmico: la influencia de los parámetros de entrada en el estado de energía térmica y cinética del material a depositar cuando este se encuentra en vuelo hacia la superficie deseada. Por ejemplo, se puede conocer influencia de la distancia de depósito (SOD) en la velocidad (energía cinética) y la temperatura (energía térmica) de las partículas en vuelo. Como el estado de las partículas en vuelo determinará propiedades (p.e. la porosidad, la densidad y la adherencia) del recubrimiento final, los mapas de procesos de primer orden darán a conocer al investigador la combinación de parámetros que brinda la energía deseada a las partículas en vuelo y por consiguiente la influencia deseada en las propiedades del recubrimiento. Como segunda instancia es posible hacer uso de mapas de procesos de segundo nivel, donde ya no se estudiará la influencia de los parámetros de entrada en una primera respuesta como la velocidad o la temperatura, sino en una respuesta de un nivel mayor como lo son las propiedades intrínsecas del recubrimiento construido. En conclusión, esta herramienta permite alcanzar niveles de optimización en el control del proceso de rociado térmico y en las propiedades del producto final.

3.6. Técnicas de caracterización de recubrimientos

3.6.1. Difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta (0.1 a 100 Å), producido por las transiciones de los electrones que se encuentran en orbitales en la coraza de átomos del blanco. La difracción de rayos X es una técnica utilizada para la caracterización de la superficie de los sólidos. Proporciona información cualitativa acerca de la cantidad de cristalinidad de la muestra analizada. Las partes básicas de un difractómetro de rayos X son: la fuente, un monocromador y/o una hendidura, un soporte de muestra de vidrio, un goniómetro y un detector. La fuente, comúnmente un tubo de rayos X, es la responsable de la colisión del haz de electrones con el objetivo de metal y la aceleración de los rayos X emitidos hacia la hendidura, que filtra sólo una parte de los rayos. El haz de rayos X incide en la muestra situada en el soporte de vidrio y un detector situado en un goniómetro, que gira de 0 a 90°, las capturas de la radiación dispersada. Un software especial se utiliza para comparar los resultados en una DRX y datos de la química de los minerales en una base de datos oficial.

Refinamiento por método de Rietveld

El método Rietveld, fue desarrollado por el holandés Hugo Rietveld en 1969. El método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X, utilizando el método de mínimos cuadrados. Los parámetros escogidos se ajustan en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico. El cálculo se basa en la intensidad total de cada uno de los puntos del difractograma. La intensidad a calcular en el punto i es dada por:

$$y_{ci} = \mu_m^{-1} [\Phi_{rsi} \sum_{\varphi} S_{\varphi} \sum_{h\varphi} J_{h\varphi} L_{p_{h\varphi}} |F_{h\varphi}|^2 G_{h\varphi i} P_h] + y_{bi}$$

Ecuación 3. Cálculo teórico de la intensidad i de un patrón de difracción de rayos X

Donde:

μ_m es el coeficiente de absorción de la mezcla.

Φ_{rsi} es la corrección por rugosidad superficial en el punto i .

S_{φ} es el factor de escala de la fase φ .

$J_{h\varphi}$ es la multiplicidad del plano hkl de la fase φ .

$L_{p_{h\varphi}}$ es el factor de polarización de Lorentz de la fase φ .

$F_{h\varphi}$ es el factor de estructura asociado al plano hkl de la fase φ .

$G_{h\varphi i}$ es la función de perfil de las líneas de difracción asociadas a los planos hkl de la fase φ .

P_h es el valor de la función de corrección por orientación preferencial del plano hkl .

Y_{bi} es la contribución de la radiación de fondo (background) en i .

La sumatoria en φ se refiere a la contribución de todas las fases que existan en la muestra a estudiar y la sumatoria en $h\varphi$ se refiere a la sumatoria del factor de estructura de la fase φ .

3.6.2. *Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS)*

El proceso de funcionamiento del SEM implica un haz de alta energía de los electrones que barren la superficie de un sólido. En consecuencia, las colisiones entre los electrones y las partículas en la superficie producen diferentes tipos de señales, observados por los diferentes tipos de detectores dentro de la cámara.

Los elementos básicos de la SEM son: una cámara de vacío y la bomba, los electrones canon, lentes microscópicas, bobinas de exploración y tres detectores diferentes de electrones secundarios, electrones Auger y la característica de rayos X del material.

En cuanto al análisis de EDS (espectrómetro de energía dispersiva), es una técnica utilizada para la caracterización química de la superficie de un sólido. El método consiste en la medición de los rayos X característicos producidos por transiciones electrónicas dentro de los átomos de la muestra.

3.6.3. *Procesamiento de imágenes y teoría de la imagen digital*

Matemáticamente se puede definir una imagen como una función de dos dimensiones $f(x,y)$, donde el par (x,y) representa un par de coordenadas espaciales y la amplitud o valor de f para cualquier (x,y) , la intensidad de la imagen en ese punto. En el caso de las imágenes digitales los valores de las coordenadas x,y y de f no son valores continuos, como en una imagen análoga, sino discretos (Ver *Figura 11*). Es decir, el par coordenado y la intensidad tienen valores finitos. Entonces, una imagen digital se compone de un número finito de elementos con una ubicación y valor particulares. A estos elementos se les denomina elementos de imagen o pixel.

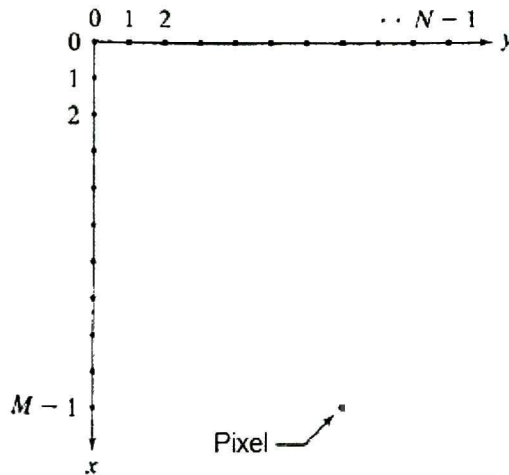


Figura 11. Representación de una imagen digital.

Los ordenadores digitales están entonces en capacidad de procesar imágenes digitales, debido a que usan el mismo lenguaje con el que estas últimas se describen. El procesamiento digital es básicamente la aplicación de operaciones matemáticas en el lenguaje digital o discreto a imágenes que pueden ser descritas como un arreglo matricial tal y como se muestra en la Figura 12. Es así como operando cada pixel en una imagen, esta puede ser procesada con el fin de ampliarla, reducirla, filtrarla, identificar valores específicos de intensidad, etcétera. En el caso de una imagen digital a color, generalmente es una combinación de 3 funciones que se rigen por intensidades de 3 colores: rojo, verde y azul (RVA) (Ver Figura 13). Estas imágenes digitales son denominadas imágenes RGB debido a sus siglas en inglés (Red, Green and Blue).

$$f(x, y) = \begin{bmatrix} f(0,0) & f(0,1) & & & \dots & f(0, N-1) \\ f(1,0) & f(1,1) & & & & f(1, N-1) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ f(M-1,0) & f(M-1,1) & & & & f(M-1, N-1) \end{bmatrix}$$

Figura 12. Representación matricial de una imagen digital.

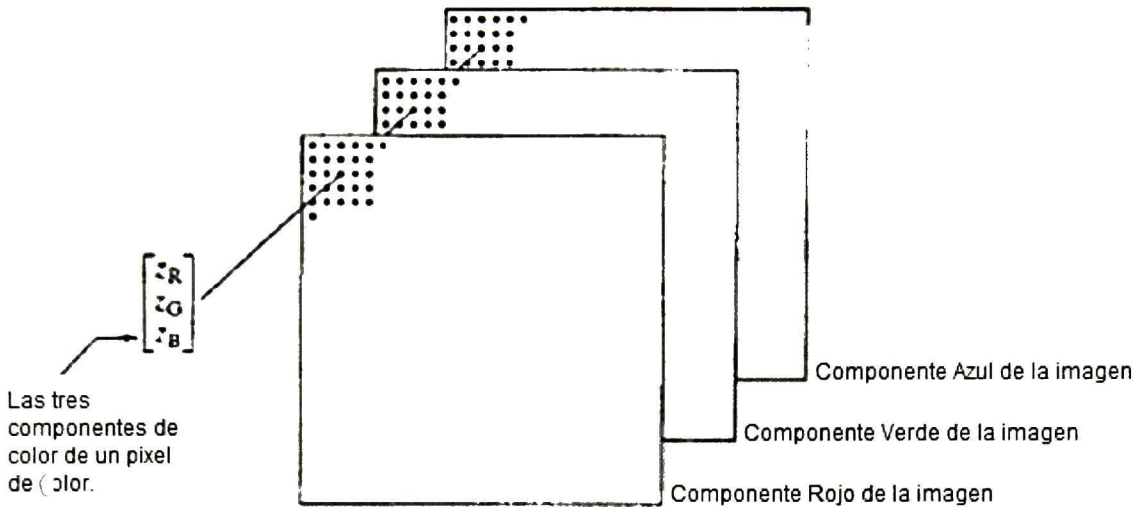


Figura 13. Representación de una imagen digital a color RGB.

Una de las herramientas que más brinda información en el procesamiento de imágenes digitales es el histograma de una imagen. El histograma es un arreglo de frecuencias que pueden ser relacionados a la frecuencia que tiene un valor i de pixel en la imagen. Dichos valores pueden representar la intensidad de los colores Rojo o Verde o Azul para histogramas del sistema RGB (de 0 a 255 cada uno) o el matiz, la saturación y el brillo, para histogramas del sistema HSB, por sus siglas en inglés (Hue, Saturation and Brightness) también de 0 a 255 cada uno. En la Figura 14 se muestran ejemplos de histogramas para los dos sistemas mencionados anteriormente. Por medio de ordenadores digitales y software de procesamiento digital de imágenes es posible filtrar estos histogramas para seleccionar valores específicos de color en la imagen y cuantificar el porcentaje de dichos valores en la imagen [54].

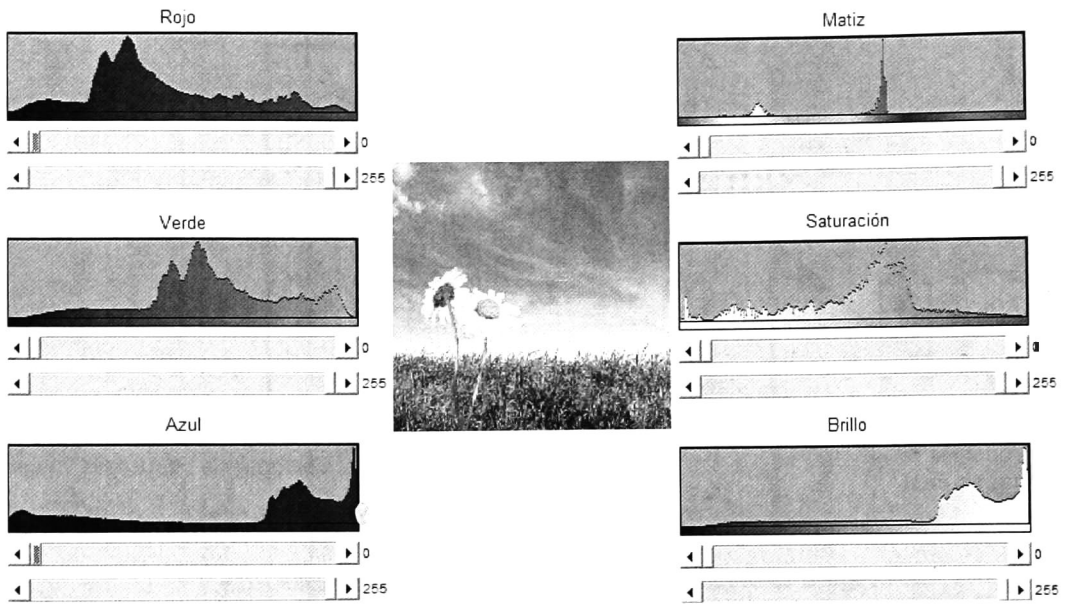


Figura 14. Histogramas RGB y HSB de una imagen a color.

CAPÍTULO 3. DETALLES EXPERIMENTALES

1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

El polvo precursor utilizado para la fabricación de los recubrimientos de óxido de titanio, fue TiO_2 Sulzer Metco 102, titania en polvo con una pureza de 99% para fabricación de recubrimientos por rociado térmico. Aunque para este proceso sería ideal trabajar con un polvo precursor cuya geometría de partícula sea esférica, como en otras presentaciones (p.e. Metco 6231a, Metco 6232b o Metco 6233c), el Metco 102 tiene una geometría irregular denominada fusionada y aplastada pero con menor rango de distribución de partícula (Ver *Figura 15*). La selección de este polvo como precursor de los recubrimientos a estudiar en el presente trabajo, se debe precisamente a que tiene una de las menores distribuciones nominales de tamaño de partícula, $-45 \mu\text{m} + 11 \mu\text{m}$ según su fabricante Oerlikon Metco. Se ha reportado que menores tamaños de partícula generan recubrimientos más densos, lo cual es deseable para recubrimientos enlace usados en aplicaciones biomédicas expuestas a sistemas agresivos como lo es el medio biológico [55].



Figura 15. Partículas del polvo TiO_2 Metco 102 obtenidas por el método de fusión y partición.

Con el objetivo de conocer las características estructurales del polvo precursor para fabricar los recubrimientos, se realizó la caracterización por medio de difracción de rayos X. Una cantidad de 100 mg del polvo Metco 102 se distribuyó uniformemente en el centro de un portaobjetos de vidrio, el cual se posicionó en el objetivo del difractómetro de rayos X Dmax2100 de Rigaku. La longitud de onda empleada en el análisis fue de 1.5406 Å correspondiente al blanco de Cu operado a 20 mA y 30kV y se hizo un barrido de 20° a 70° en 2θ. Es deseable conocer dicha información si se tiene en cuenta que las fases que puede presentar el TiO₂, definen tanto propiedades mecánicas como propiedades en aplicaciones biomédicas como biocompatibilidad o actividad antibacteriana [42]. Posterior al depósito por rociado térmico HVOF. debido a la exposición a altas temperaturas por la reacción de combustión, es posible explicar el cambio en la estructura del material, la distribución de fases en el recubrimiento y predecir posibles cambios en su desempeño como BC.

El tamaño de las partículas en los polvos adquiridos se midió por medio de SEM. Una pequeña cantidad de la muestra se tomó usando la punta de un palillo de madera del recipiente que contenía el polvo. Esta cantidad se distribuyó uniformemente en un pedazo de cinta de carbono de doble cara que previamente se pegó a un portamuestras del equipo Jeol y el polvo que no se adhirió a la cinta se removió con aire comprimido. El anterior procedimiento se repitió una vez más para poder tener datos representativos en el análisis estadístico: 2 muestras con suficiente titania a las cuales se le tomaron cuatro micrografías por cada una. Se recubrió el polvo pegado al portamuestras con grafito durante 1 minuto para aumentar su conductividad eléctrica y por ende para mejorar la calidad de las imágenes. Seguido a la captura de las imágenes, se midió el ancho y largo de cada partícula en las imágenes obtenidas con ayuda del software *ImageJ*®, asumiendo que las partículas tienen una forma indefinida donde estos valores cambian constantemente de una a otra (Ver *Figura 16.*)

Para presentar los valores obtenidos, se agruparon estadísticamente los datos en gráficas de frecuencia acumulada versus tamaño de partícula en aras de representar la distribución del tamaño en la titania adquirida. La información que se

encuentra en estas gráficas, arrojan una visión global de la distribución de tamaño de partícula global.

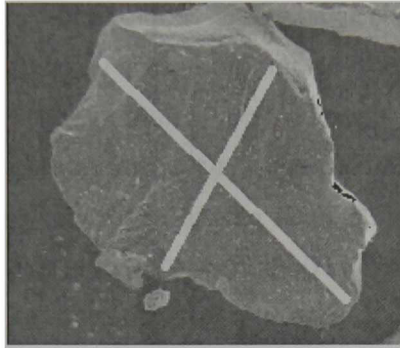


Figura 16. Longitudes medidas en las partículas irregulares del polvo Metco 102 para su caracterización en el tamaño de partícula.

2. CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATOS METÁLICOS

Se desconocía la composición química de los sustratos metálicos en los que se depositaría el BC, por lo cual fue necesario hacer una identificación cualitativa de estos mediante análisis EDS. Para obtener datos estadísticamente confiables se realizó la medición en 5 puntos del sustrato.

3. ESPACIO EXPERIMENTAL Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Los parámetros que se pueden modificar en el estudio de la fabricación de recubrimientos por rociado térmico HVOF y que tendrán una influencia en las características del recubrimiento final son diversos. Desde factores geométricos de la pistola como la forma de la boquilla, geometría y tamaño de los polvos a usar, hasta parámetros del proceso como flujo y densidad de combustible y oxígeno o el número de pasadas de la pistola al depositar el polvo deseado [56]. La interacción entre las partículas a depositar de los polvos precursores con la llama de alta velocidad y temperatura del sistema HVOF, influye directamente en la formación del recubrimiento. Dicha interacción derrite las partículas en vuelo a alta velocidad, que al colisionar con el sustrato objetivo, se esparcen y enfrían formando discos (splats)

solidificados y adheridos. El recubrimiento deseado será entonces aquel cuya estructura sea uno con buena cohesión inter-splats, donde se aumente la adherencia, densidad y se trasladen las propiedades mecánicas del material a depositar al recubrimiento [57]. La temperatura y velocidad de las partículas en la llama determinarán la formación de splats y en consecuencia diversas características del recubrimiento, algunas mencionadas anteriormente. Es por eso que la distancia de rociado (SOD), la relación combustible oxígeno (F/O) y la tasa de alimentación de polvos (PFR), parámetros determinantes de las anteriores características enlistadas [58], fueron los parámetros de estudio en este trabajo. SOD permitió aumentar o disminuir el tiempo de permanencia en la llama de las partículas a depositar. De manera similar, la F/O determinó la temperatura de la llama en ese tiempo de permanencia de los polvos precursores. Por último, la PFR estableció la cantidad de material que intercambiaba energía con la temperatura y velocidad de la llama en todo el recorrido antes de colisionar con el sustrato. Basados en los parámetros escogidos, se propuso el método de diseño de experimentos (DoE) con el objetivo de optimizar respuestas deseadas de cada etapa en la fabricación del recubrimiento. En el presente trabajo se utilizó un diseño factorial 2^k , donde k representa el número de variables y 2 los niveles a proponer. De esta manera, se trabajó con 3 variables (SOD, F/O y PFR) y de cada variable se estudió un nivel o valor alto, un nivel bajo, su relación entre ellas y con las respuestas deseadas. De este diseño se estableció un espacio experimental inicial (Ver *Figura 17*). En este espacio se propusieron 8 condiciones iniciales de trabajo, resultado de la combinación de los tres factores y los dos niveles de cada uno. Adicionalmente, y como resultado de la experimentación realizada en la fase inicial de este trabajo, se decidió incluir otra variable en la ejecución de las etapas de obtención del recubrimiento, la distribución de tamaño de partícula, considerando que esta podría tener gran efecto sobre las propiedades de las partículas en vuelo y finalmente sobre el recubrimiento; la inclusión de esta variable se ve reflejada en la ejecución de dos etapas que posteriormente se detallarán.

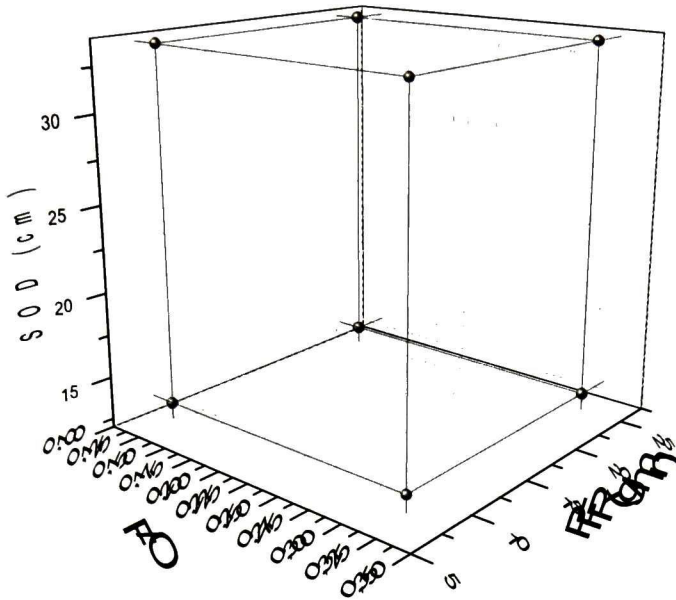


Figura 17. Espacio experimental inicial del diseño Factorial 2^3

4. CONFIGURACIÓN DEL SISTEMA HVOF

A continuación se explica brevemente la preparación en la configuración del sistema HVOF y sus periféricos, con el objetivo de dejar evidencia al lector y comprender la complejidad del proceso usado en este trabajo, de tal manera que se pueda realizar una evaluación más profunda en relación a la experimentación y los hallazgos de la misma.

4.1. Distribución partes del sistema HVOF y preparación para su uso

El proceso de rociado térmico HVOF se llevó a cabo en una cabina cerrada diseñada para reducir y atenuar los altos niveles de sonido producidos por el proceso, el riesgo de incendios a sus alrededores causado por cualquier incidente y para retirar, con un sistema de extracción, el polvo presente en la atmosfera, los

cuales debido a su química y tamaño representan riesgos toxicológicos agudos y crónicos a la salud de los operarios (ver Figura 18).

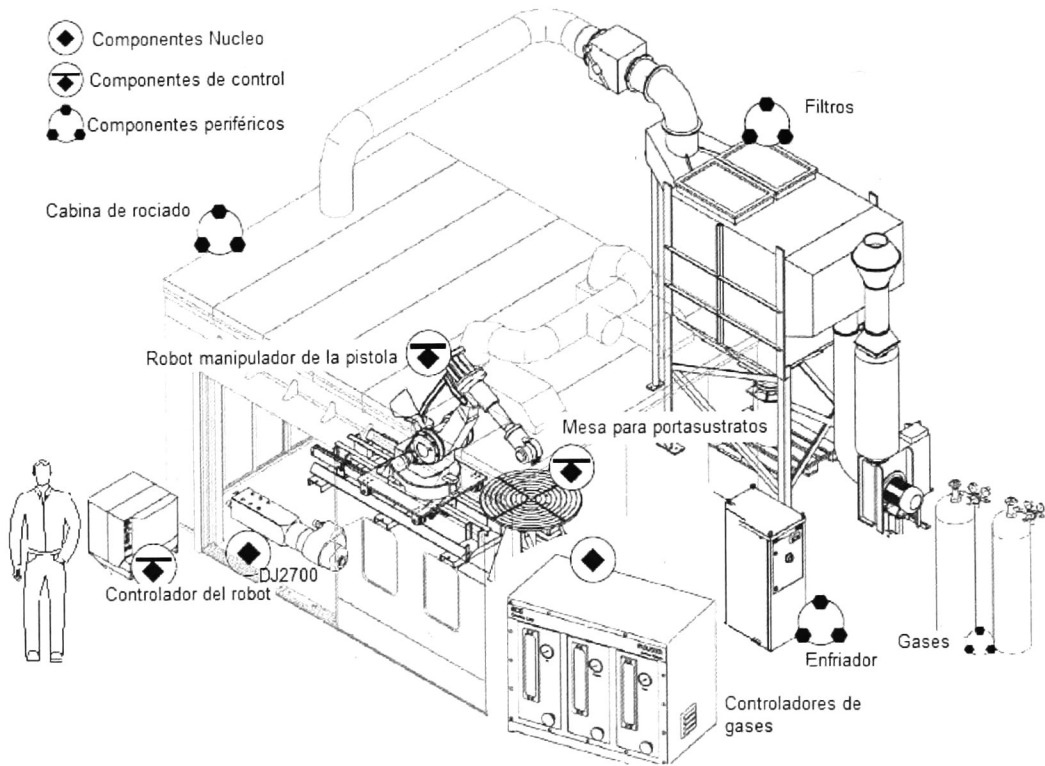


Figura 18. Configuración pistola HVOF DJ2700 y periféricos en cabina de proyección térmica [43].

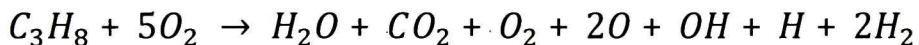
La pistola DJ2700 cuenta con un sistema de enfriamiento que permitió redistribuir agua o líquido refrigerante alrededor de la cámara de combustión, buscando proteger el material del cual está compuesta. El líquido utilizado fue refrigerante industrial a una temperatura de 15 °C.

En cada experimentación, se desarmaron y limpiaron minuciosamente las partes principales de la pistola DJ2700-DJ9W, asegurando que no hubiera polvos de otro material en su interior. Lo anterior también se hacía con los filtros y tolva del alimentador de polvos, manguera de alimentación de polvos a la pistola y el interior de la cabina en su totalidad. Se programó el robot de 6 grados de libertad para pasar la pistola perpendicularmente a la cara de los sustratos y recubrir toda la superficie. Igualmente, se verificó que las distancias entre el robot y los sustratos a recubrir sean las deseadas. Se presurizaron todos los gases a usar, revisando que el volumen del gas que cada uno contenga sea suficiente y reportando estos valores

para dar seguimiento a los gases disponibles y a los límites de seguridad. Por último se liberan las trampas de agua del aire comprimido y se configuran los sistemas de diagnóstico para evaluar la velocidad y temperatura de las partículas en vuelo afuera de la cabina. Con ayuda de tres operarios se maneja todo el proceso, uno adentro de la cabina para dar ignición al sistema y dos controlando los gases, controlando el robot y vigilando los estándares de seguridad que se deben cumplir.

4.2. Descripción química de la llama y cálculo del flujo de gases del sistema HVOF

La *Ecuación 4* muestra la reacción de combustión que permite el aumento de presión interna en la cámara de la pistola DJ2700, la transferencia de momento hacia las partículas y el aumento de su temperatura [59][45]. En este caso el combustible utilizado fue propano C_3H_8 con oxígeno industrial como comburente. Generalmente, la reacción de este tipo de hidrocarburos no es completa, es decir, los productos de la reacción exotérmica no son siempre agua y dióxido de carbono. Otros subproductos se encuentran presentes, posterior a la liberación de energía por el rompimiento de los enlaces carbono-carbono.



Ecuación 4. Reacción de combustión del propano en la cámara de la pistola DJ2700.

Teniendo en cuenta entonces la *Ecuación 4* la relación estequiometría combustible/oxígeno será de 1:5 (0.2), como se reporta en la bibliografía [9]. Es decir a una relación F/O = 0.2 se consumirá todo el oxígeno en función del combustible presente. Como todo el proceso de rociado se lleva a cabo usando también aire, se debe contar con el 21 % del oxígeno presente en este gas para los cálculos, tal y como se mencionó en la descripción de la *Ecuación 1*. Por otra parte, dado que el control de gases del sistema DJ2700 HVOF es análogo y se controla a través de medidas de flujómetro (FMR) desde 0 hasta 100, fue necesario hacer uso de las ecuaciones de conversión de gases de pies cuadrados estándar por hora (SCFH) a FMR para cada gas usado, entregadas por el fabricante: para aire, oxígeno, propano y nitrógeno (ver *ecuaciones 5, 6, 7 y 8*) entregadas por el

fabricante). Esta conversión busca conocer los valores FMR controlables, con los SCFH que reportan los manuales de usuario para el equipo de proyección HVOF y otras bibliografías consultadas.

$$SCFH_{O_2} = 4,314 FMR_{O_2} \times \sqrt{\frac{Presión_{O_2} + 14,7}{14,7}}$$

Ecuación 5. Conversión de unidades SCFH a FMR para el O₂.

$$SCFH_{C_3H_8} = 1,54138 FMR_{C_3H_8} \times \sqrt{\frac{Presión_{C_3H_8} + 14,7}{14,7}}$$

Ecuación 6. Conversión de unidades SCFH a FMR para el C₃H₈.

$$SCFH_{aire} = 15,793 FMR_{aire} \times \sqrt{\frac{Presión_{aire} + 14,7}{89,7}}$$

Ecuación 7. Conversión de unidades SCFH a FMR para el aire.

$$SCFH_{N_2} = 4,61067 FMR_{N_2} \times \sqrt{\frac{Presión_{N_2} + 14,7}{14,7}}$$

Ecuación 8. Conversión de unidades SCFH a FMR para el N₂.

Obteniendo esta información fue posible configurar los valores de γ deseados en función de los parámetros de flujo controlables y el flujo total utilizado (ver Ecuación 9)

$$\sum \text{flujo de gases} = \text{Flujo } N_2 + \text{Flujo } O_2 \\ + \text{Flujo aire} + \text{Flujo } C_3H_8$$

Ecuación 9. Flujo de gases total

5. PROCESO DE OBTENCIÓN DEL RECUBRIMIENTO.

Como se ha dicho anteriormente, la complejidad del proceso de rociado térmico HVOF y el alto número de parámetros que influyen en la fabricación de recubrimientos por esta técnica, exige que se diseñe un experimento con el mínimo número de combinación de parámetros a utilizar y datos cuantificables suficientes, que permitirán realizar un análisis confiable de la influencia de los mismos en el desempeño del recubrimiento. Se plantearon 4 etapas para obtener un recubrimiento enlace optimizado, en este caso un recubrimiento de TiO_2 . Primero, se buscó conocer la velocidad y temperatura con la que se estaban depositando las partículas de titania (mapas de proceso de primer orden). Seguido a esto, se realizó un depósito y análisis de splats, es decir, un análisis de las primeras etapas de fabricación del recubrimiento por rociado térmico HVOF usando dos tamaños de partícula de los polvos precursores de óxido de titanio (polvo sin filtrar y polvo filtrado para reducir su tamaño $-25 \mu\text{m} +5 \mu\text{m}$). Se diseñó un programa de robot para que este solo pasara una vez en frente de los sustratos dejando lo que se conoce como huella de la pistola. A continuación, se llevó a cabo la fabricación y análisis de los recubrimientos de titania con los dos tamaños de partículas estudiados. En cada etapa, la optimización se hizo mediante el método de diseño de experimentos teniendo en cuenta las respuestas que definen el desempeño deseado del recubrimiento. A continuación se expone la metodología detallada con las etapas de la obtención del recubrimiento enlace TiO_2 optimizado:



Diagrama 3. Etapas de la obtención del recubrimiento enlace TiO_2 optimizado

5.1. Medición de velocidad y temperatura de las partículas en vuelo

Para escoger el espacio experimental de partida en el diseño propuesto, se realizó revisión bibliográfica de los parámetros escogidos y utilizados en otros trabajos revisados para esta investigación. Aunque algunos de estos trabajos emplean otras pistolas de rociado y combustibles en sistemas HVOF, como la CH-2000 con propileno [60] o la Met Jet III con queroseno [61], es de tener en cuenta las temperaturas y velocidades alcanzadas en estas experimentaciones y los hallazgos obtenidos, tales como la relación proporcional de combustible y la aparición de diferentes fases en el recubrimiento final. Así mismo, en la revisión bibliográfica de otros trabajos que hacen uso de la misma pistola con la que se trabaja en el presente proyecto, Sultzer Metco DJ Gun 2700, se encontraron parámetros de trabajo convenientes relacionados a la distancia de rociado, tasa de alimentación de polvos y relación combustible oxígeno en la fabricación de recubrimientos de titania con características deseables como BC. Algunas de ellas son el mejoramiento en el contacto ínter splat y disminución de la porosidad (M. Gaona et. al 2008), alta densidad y mejoramiento en las propiedades mecánicas debido (R.S. Lima et. al. 2003, 2005 y 2006). Se construye el espacio experimental inicial basado en los manuales de usuario que brinda información de límites en los valores de los parámetros de funcionamiento del sistema HVOF Este manual presenta como límite superior de flujo de propano 200 SCFH (Standar Cubic Feet per Hour) a una presión de 90 psig y un flujo de oxígeno de 700 SCFH a una presión de 170 psig [62]. En la *Tabla 1* **Tabla 1.** Límites espacio experimental en los parámetros de trabajo HVOF: Revisión bibliográfica se presenta un resumen de los valores máximos y mínimos tenidos en cuenta como antecedentes de esta investigación.

Tabla 1. Límites espacio experimental en los parámetros de trabajo HVOF: Revisión bibliográfica

Parámetro	Nivel Bajo	Nivel Alto
SOD (cm)	13	33.6
F/O	0.12	0.32
PFR (g/min)	8	25

Es importante acotar que se redujeron estos límites teniendo en cuenta trabajos previo [59][63] y la experiencia en el manejo del sistema de rociado térmico por

HVOF en el grupo de Cerámicos Multifuncionales del CINVESTAV Unidad Querétaro y del Centro de Tecnología Avanzada CIATEQ. Los límites de trabajo para iniciar la optimización en esta etapa se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Límites espacio experimental reducido usados en la primer combinación de parámetros para la optimización de velocidad y temperatura.

Parámetro	Nivel Bajo	Nivel Alto
SOD (cm)	15	30
F/O	0.14	0.26
PFR (g/min)	12	24

Se midió la velocidad y temperatura de los polvos de TiO₂ en la llama usando dos instrumentos de diagnóstico: Spraywatch 2i y AccuraSpray G3C configurados con el sistema HVOF como se ve en la Figura 19.

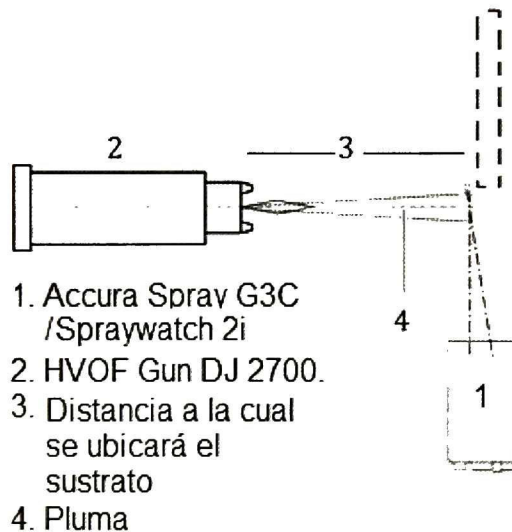


Figura 19. Configuración en la medición de velocidad y temperatura con los sistemas Spraywatch 2i y Accura Spray G3C

La medición fue realizada bajo las ocho condiciones posibles de la matriz experimental resultante de la combinación de los 3 parámetros y los dos niveles de cada uno (diseño factorial 2³) de la Tabla 3 como se muestra en la Figura 20.

Los sensores AccuraSpray y Spraywatch, se posicionaron a una distancia de enfoque adecuada entre el cabezal y la pluma (línea perpendicular a la distancia 3 de la *Figura 19*. Dicho enfoque se obtuvo basado en la nitidez con la que se refleja la luz LED que se puede activar en el cabezal del Accura, en cualquier superficie metálica alineada a la boquilla de la pistola y la nitidez de la imagen en el monitor del sistema 2i de Spraywatch. Las cámaras de los dos sistemas se ubicaron como se muestra en la imagen de la *Figura 21* para medir los parámetros con los dos sensores de manera contigua. En consecuencia, se puede afirmar que, cambiando solo la posición del eje vertical del robot, se midieron tanto velocidad como temperatura en las dos tecnologías bajo las mismas condiciones.

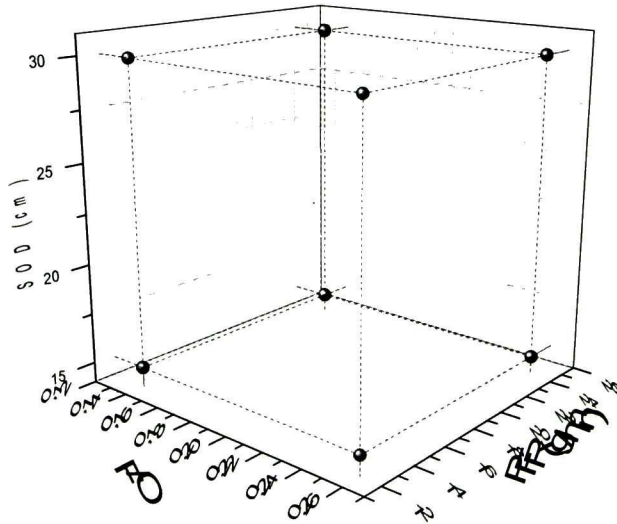


Figura 20. Espacio experimental analizado en la optimización de velocidad y temperatura:
Representación gráfica de la *Tabla 2*

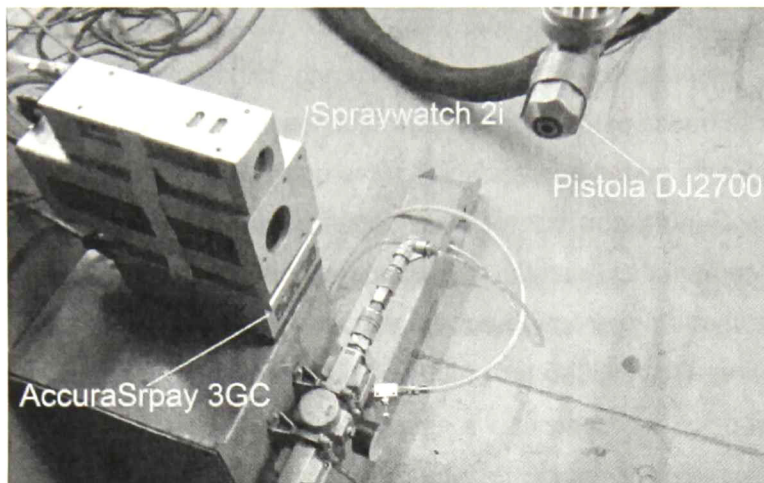


Figura 21. Configuración para diagnóstico simultáneo de los sistemas AccuraSpray G3C y SprayWatch 2i.

Como resultado de esta etapa, se generaron mapas de procesos donde se reportan mediciones de temperatura y velocidad de los polvos rociados bajo los 8 parámetros seleccionados, se analizaron las consecuencias en los cambios de los valores utilizados (de nivel bajo a nivel alto o viceversa) en cada parámetro y la optimización de estas mediciones. Respecto a esta última, se realizó una optimización de respuesta múltiple, donde se hicieron *cribados* (selección de parámetros según su valor estadístico p) de los parámetros de entrada basados en las respuestas deseadas, que fueron temperatura de 1800 °C y un valor de velocidad mínimo. La temperatura se escogió como un valor cercano a la temperatura de fusión de la titania 1855 °C [25] y la velocidad fue mínima si se tiene en cuenta que a altas velocidades finales los polvos depositados sobre sustratos, empiezan a generar efectos de erosión sobre partículas previamente adheridas. La mejor combinación, resultado de esta etapa, se usará para proponer 8 nuevos puntos en el espacio experimental alrededor del óptimo encontrado.

5.2. Fabricación de Splats TiO_2 Etapas I, II.

En este punto se busca estudiar las etapas iniciales de fabricación del recubrimiento mediante el análisis de las primeras partículas que impactaron el sustrato metálico en el proceso. Cuenta con dos etapas, debido a que se estudiaron los mismos espacios experimentales usando dos distribuciones de tamaño de partícula: la distribución de tamaño entregada por el fabricante y el filtrado realizado posterior a la revisión bibliográfica (+25 -5 μm).

5.2.1. Preparación Metalográfica de los sustratos

Se realizó una preparación metalográfica de 24 sustratos metálicos (2.5 x 2.5 cm) para obtener una superficie a un nivel de pulido espejo. Esto se hizo mediante pulido superficial con diferentes lijas empezando con tamaños de 800, 1200, 2400, 4000P y por último, en paño para preparación metalográfica con alúmina en suspensión líquida de tamaño de 0.1 μm . Se consiguió la superficie tipo espejo que se muestra en la *Figura 22*.

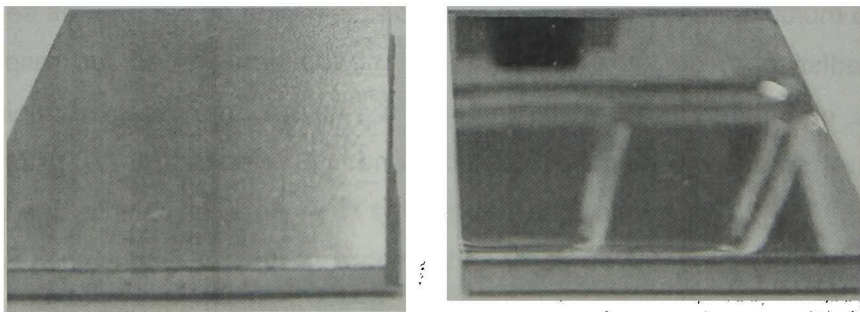


Figura 22. Apariencia de sustratos de 2.5 x 2.5 cm antes y después del pulido a espejo.

5.2.2. Depósito de Splats Etapas I y II

Se depositó una pasada de polvo de TiO_2 Metco 102, bajo las 8 condiciones alrededor del resultado de la optimización de la etapa anterior sobre los sustratos metálicos precalentados a 300 °C. Se tiene la hipótesis que el precalentamiento del

sustrato reduce efectos negativos debido a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica sustrato-splat, como la poca adherencia o fractura de los splats. Esto concuerda con análisis en la bibliografía donde se afirma que el precalentamiento permite generar splats más consistentes y con geometrías adecuadas en la fabricación de recubrimiento [9]. Lo anterior hace parte del análisis de la *temperatura de transición*, temperatura necesaria para la correcta formación de splats. A pesar de los buenos resultados obtenidos en esta etapa, la temperatura de transición para los sustratos y el óxido de titanio debe ser objeto de mayor estudio. El set de 8 condiciones se depositó 2 veces a una pasada para contar con una réplica y en sustratos sin precalentar buscando afirmar la hipótesis planteada, depositando el polvo a una pasada en 24 sustratos. El experimento réplica permite realizar los análisis estadísticos necesarios usados en el método de diseño de experimentos haciendo uso del software *Minitab*®.

5.2.3. Caracterización de Splats

Una primera optimización se llevó a cabo con el objetivo de conocer la mejor combinación de los parámetros de estudio de entrada en el experimento (F/O, PFR y SOD) en función de las primeras etapas de construcción del recubrimiento. Dicha optimización se centró en el análisis de las primeras partículas depositadas en el sustrato, su composición, morfología, propiedades y apariencia.

Se midió el ancho de la traza dejada por el paso de la pistola, medición que brinda información cualitativa de la cantidad de polvo que puede ser depositada bajo cierta condición, como dato cualitativo de la eficiencia en el proceso de depósito. En otras palabras, se considera que el ancho de la traza es proporcional a la eficiencia del depósito. Se usó un vernier digital midiendo el ancho de la banda más oscura en las muestras. Debido a que el ancho de la traza para depósitos de TiO_2 con una distribución de tamaño de partícula $-25 +5 \mu\text{m}$ (Etapa 2) es 4 mm, en promedio mayor a la dejada por el depósito de partículas con distribución de tamaño del fabricante, las imágenes que se analizaron en el numeral 6.5.4.1 fueron tomadas a 7 mm y 5 mm del centro respectivamente (ver *Figura 23*) buscando comparar

mediciones en lugares que se creen tienen una distribución de partículas adheridas muy similar.

Posteriormente, se tomaron fotografías de 18 imágenes por cada condición o combinación de parámetros sobre los sustratos metálicos, a través de microscopía óptica en las denominadas muestras de splats. Los aumentos usados fueron de 10X y 50X, en diferentes lugares de la traza de polvo rociado (*Figura 24*), buscando explorar con alto detalle el depósito de las partículas en el sustrato metálico, su forma tamaño y distribución.

Como análisis complementario, se tomaron imágenes de microscopía electrónica de barrido SEM con el objetivo de detallar los aspectos característicos de la formación de splats, como las grietas, la morfología de disco o *splat*, densidad del recubrimiento e interfaz con el sustrato metálico.

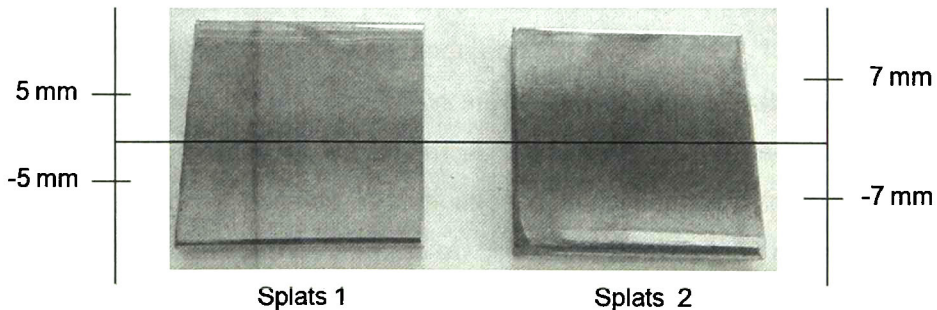


Figura 23. Apariencia de la traza en muestras de splats fabricadas con tamaños de partícula Splats Etapa 1: $-100 \mu\text{m} + 11 \mu\text{m}$ y Splats Etapa 2: $-25 \mu\text{m} + 5 \mu\text{m}$.

Las imágenes obtenidas a aumentos 10X en el microscopio óptico, fueron procesadas digitalmente para realizar una medición cuantitativa del porcentaje de pixeles pertenecientes a los splats observados y el de los pixeles del material no fundido. Fue posible identificar y discriminar estos pixeles haciendo uso del histograma de brillo de las imágenes, filtrándolos y contando el porcentaje que representan de la imagen, tanto splats como las hipotéticas partículas no fundidas.

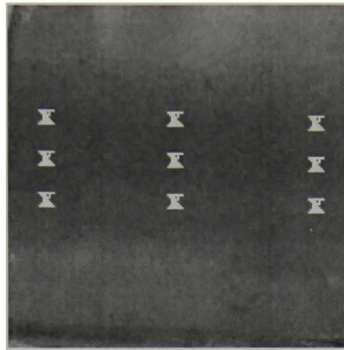


Figura 24. Zonas de captura de imágenes con microscopio óptico a aumentos de 10x y 50x.

Para discernir entre splats, y partículas no fundidas presentes en la traza, se llevó a cabo un estudio de nanoindentación. Este análisis se realizó en el equipo Hysitron Ubi 1, penetrando splats y partículas no fundidas encontradas en el sustrato con una punta Berkovich. Se analizaron 7 sectores en una muestra usando la función multi-carga de 5 segmentos que se muestra en la

Figura 25.

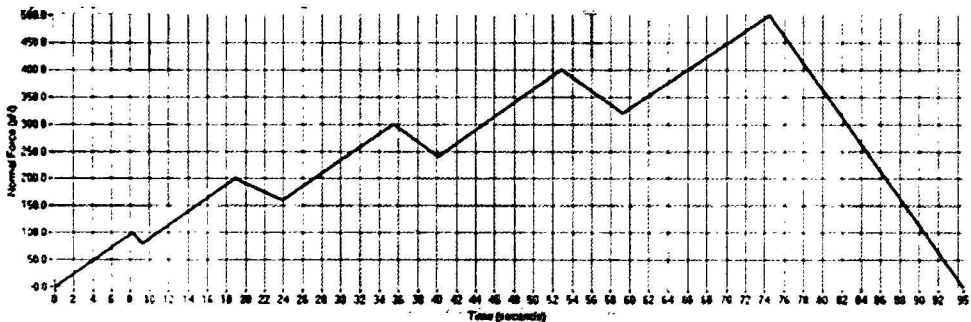


Figura 25. Función multi-carga empleada en el estudio de nanoindentación.

Con las curvas de Carga vs. Desplazamiento obtenidas, se empleó el método de Oliver y Pharr para conocer el módulo de elasticidad reducido (E_r) y la dureza (H) de los splats, sustrato y partículas no fundidas. Este método ha sido ampliamente aceptado en la caracterización de propiedades mecánicas en materiales a pequeñas escalas [58]. Lo anterior se debe a que las propiedades mecánicas pueden ser determinadas directamente de la medición de carga y desplazamiento sin necesitar la impresión de la indentación o estudiar la huella de la penetración. El análisis se facilita con un equipo de alta resolución como el usado en esta investigación. Las razones anteriores explican ampliamente por qué el método de Oliver y Pharr se ha convertido en la de primer uso en la determinación de

propiedades mecánicas en pequeñas estructuras como películas y recubrimientos delgados [58]. Contando con los datos de Er y H, se ejecutó un análisis Weibull de estas propiedades que organizó los datos en una distribución normal para así conocer la media de los datos y por consiguiente, un valor promedio de estas propiedades.

5.2.4. Optimización de respuesta múltiple Splats Etapas 1 y 2

Haciendo uso del método de diseño de experimentos y el software *Minitab*®, se estudió estadísticamente la mejor combinación de parámetros (SOD, PFR y F/O) que maximizará el porcentaje de pixeles pertenecientes a los splats, minimizará los pertenecientes a las partículas hipotéticamente no fundidas y maximizará el ancho de la traza. Respuestas que denotarían un posible alto desempeño del recubrimiento fabricado bajo esas condiciones.

5.3. Fabricación de recubrimientos de TiO₂. Etapas I y II

Posterior a la optimización de parámetros en el proceso de depósito de las primeras etapas en la fabricación de recubrimientos, se procedió a fabricar, analizar y optimizar los parámetros en la construcción del recubrimiento. Lo anterior significa, estudiar el mismo espacio experimental construido alrededor del óptimo, resultado de la primera optimización de temperatura y velocidad utilizado en el anterior análisis, aumentando el número de pasadas de la pistola en los sustratos. Las respuestas a estudiar en este experimento son: adherencia, rugosidad, espesor y microestructura como respuestas para alimentar el diseño de experimentos. El estudio de estas respuestas además de permitir identificar la relación entre los parámetros del sistema HVOF con el recubrimiento, permite conocer la influencia de las primeras etapas de depósito en el desempeño del mismo.

5.3.1. Preparación superficial de sustratos para recubrimientos

Sustratos planos con dimensiones de 12 cm x 2.5 cm x 0.3 mm se modificaron con una cortadora de disco de SiC, marcando ranuras de 2 mm a distancias de 2,5 cm entre cada una. Este pre-cortado se hizo con el fin de obtener 4 muestras por cada combinación de parámetros propuestos a analizar en el diseño experimental por un sustrato de 12 cm. Las ranuras hechas, permitieron que posterior al depósito del recubrimiento de óxido de titanio, se pudieran separar las 4 muestras de cada experimento de manera manual sin afectar la integridad del recubrimiento en cada superficie. Cada una de estas se destinó a un análisis particular como se muestra en la

Figura 26.

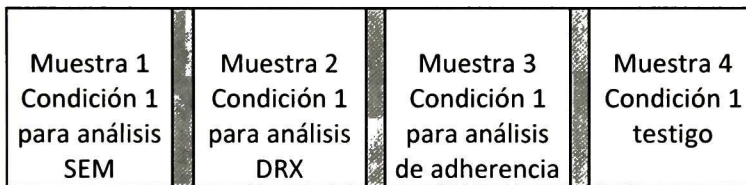


Figura 26. Esquemático de sustrato pre-cortado e para diferentes análisis.

Seguido al pre-cortado de los sustratos y con el objetivo de aumentar la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato metálico, se realizó tratamiento superficial cambiando la rugosidad, como se muestra en la *Figura 27*. Al tener una topografía irregular o de alta rugosidad, las partículas semi-fundidas o fundidas depositadas en la superficie deseada, aumentan su adherencia al aumentar los esfuerzos locales en la interacción partícula-metal, lo cual genera lo que se denomina enlace mecánico.

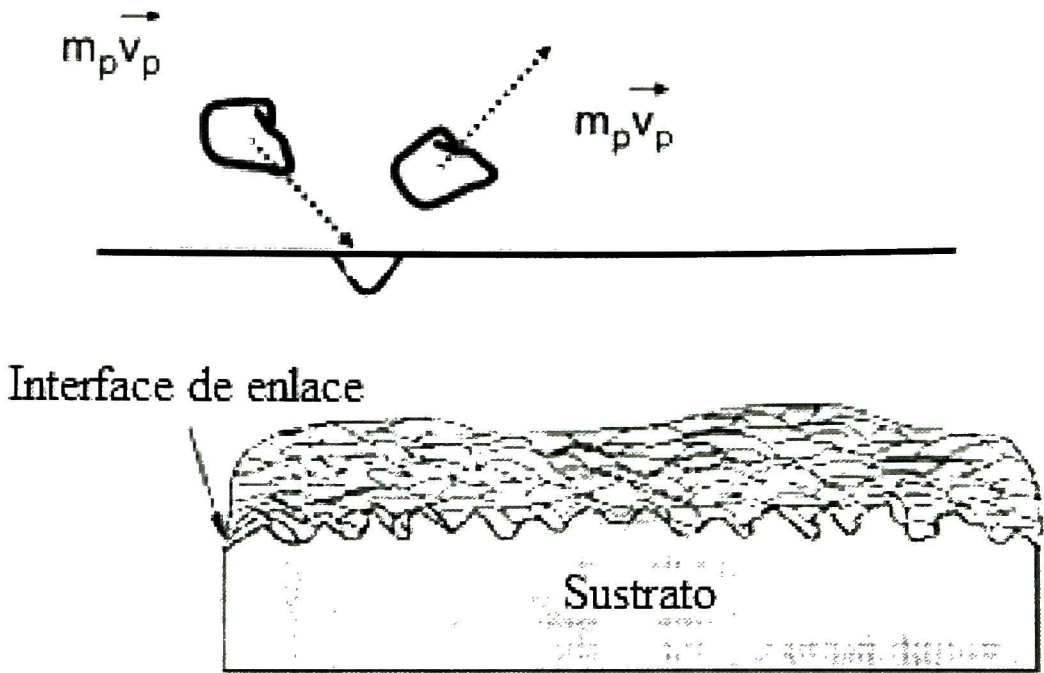


Figura 27. Tratamiento superficial por grit blasting para aumentar la rugosidad y el enlace mecánico del recubrimiento al sustrato [64].

Para este propósito se empleó un equipo de granallado para la preparación de superficies por chorro de aire, donde se expone la superficie de los sustratos a un chorro de alúmina, proveniente de un cilindro presurizado con aire comprimido, buscando modificar su rugosidad superficial. La alúmina usada presenta una granulometría ANSI G-20, usando una carga de 50 kg de alúmina para operar el sistema.

5.3.2. Depósito de recubrimientos Etapas I y II

Las 8 condiciones planteadas en el estudio de splats, fueron empleadas en la fabricación de recubrimientos de titania esta vez con un número de 10 pasadas por muestra. Basados en la revisión bibliográfica, se analizaron las respuestas de recubrimiento de enlace como la adherencia que se pretende maximizar, el espesor aproximado a 20 μm , la rugosidad similar a la del sustrato y el porcentaje de fases presentes. Ya que el recubrimiento será usado como capa de enlace, este debe

tener una alta adherencia al sustrato metálico asegurando la estabilidad mecánica del sistema TiO_2/HAp como recubrimiento. En cuanto a la rugosidad, se pretende tener valores similares a los del sustrato pre-tratado, y así permitir una buena adherencia mecánica con el recubrimiento superior de HAp.

5.3.3. Caracterización de recubrimientos

a. Identificación y Cuantificación de fases

Se llevó a cabo el análisis de fase de los recubrimientos mediante difracción de rayos X. El equipo usado fue el difractómetro de rayos X Dmax2100 de Rigaku. La longitud de onda empleada fue de 1.5406 \AA , correspondiente al blanco de Cu operado a 20 mA y 30kV y se realizó un barrido de 20° a 70° en 2θ [40]. Las muestras se posicionaron en el centro de la posición del detector en el que se emiten los rayos X. Con el refinamiento Rietveld de los difractogramas obtenidos para los recubrimientos se calculó el porcentaje de fases obtenido.

b. Rugosidad

Se utilizó el equipo MITUTOYO Surfest SJ-210 de tipo 4 mN, dispositivo que permite realizar mediciones de rugosidad en superficies planas. Haciendo uso del método de detección de inductancia diferencial, este dispositivo logra medir rugosidades en una longitud hasta de 17,5 mm a su paso. Mide en un rango en el eje Z o altura de $360 \mu\text{m}$ en promedio, específicamente desde $\sim -200 \mu\text{m}$ a $\sim +160 \mu\text{m}$ utilizando una fuerza muy pequeña de 4mN en la medición.

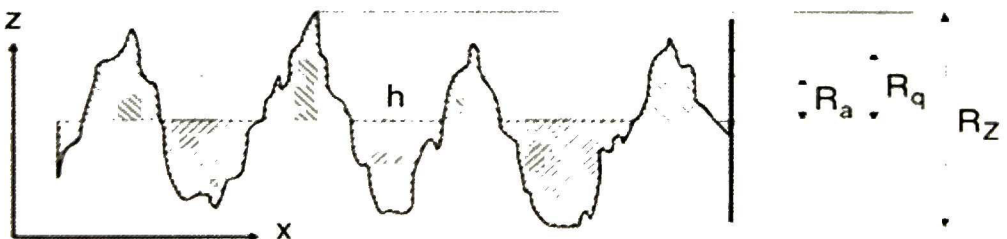


Figura 28. Diagrama de parámetros en medición de rugosidad (R_a , R_q y R_z).

En el uso de este dispositivo y el método de medición son aplicables diversos estándares entre los que cabe resaltar los ANSI y la norma ISO 4287-1997. Se tomaron 6 mediciones de los 8 recubrimientos fabricados cada uno con 8 combinaciones diferentes de parámetros de rociado térmico. En cada muestra se hicieron 2 grupos de mediciones con orientación horizontal y vertical, 3 en cada una. El resultado reportado fue el promedio de rugosidad Ra (ver *Figura 28*) y su desviación estándar.

c. Adherencia

La prueba de adherencia determina la fuerza de unión (fuerza de adhesión) que tiene un recubrimiento fabricado por rociado térmico, sobre un sustrato. Siguiendo la norma ASTM C633 se determina la fuerza de adhesión con un el equipo P.A.T, por sus siglas en inglés (Precisión adhesion tester) modelo GM04. Este sistema permite realizar la medición de adherencia bajo dicha norma de manera sencilla en sustratos de diversos tamaños como los usados en este trabajo.

Haciendo uso de pegante epóxico 3M (ver especificaciones en la norma ASTM C633) se pega un tornillo de cabeza plana, con dimensiones conocidas especificadas por el fabricante del equipo P.A.T., sobre la superficie del recubrimiento (ver *Figura 29d*). Se atornilla el anterior anclaje al adaptador mostrado en la *Figura 29a* como se muestra *Figura 29b* y este a su vez al cabezal *Figura 29c*, con ayuda de un adaptador de altura. Esto para que los 3 pistones del equipo retraigan el tornillo adherido de manera uniforme y se realice la medición deseada.

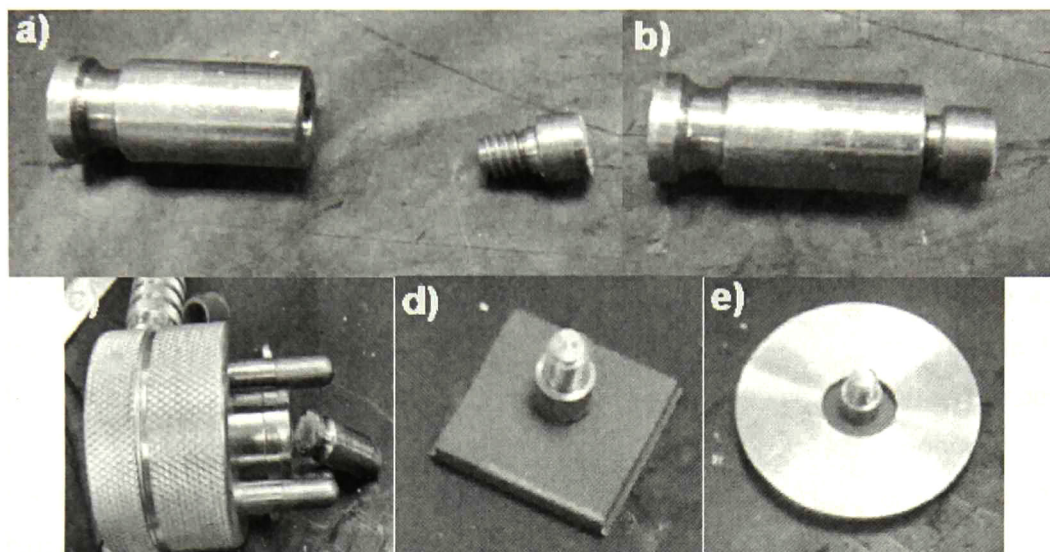


Figura 29. Metodología usada en la medición de adherencia con el sistema P.A.T. a) Acople cabezal equipo-tornillo. b) Acople y tornillo ensamblado. c) Acople ensamblado en cabezal. d) Tornillo de superficie plana adherido al recubrimiento. e) Adaptador de altura.

d. Espesor

Para conocer la estructura del recubrimiento, es necesario evidenciar la sección transversal de los recubrimientos por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). El espesor se midió con un micrómetro digital, antes y después de la fabricación del recubrimiento, sin embargo, conocer este espesor por medio de microscopía SEM permite medir espesores de manera más precisa. De igual manera, por medio de la exploración de la sección transversal, se puede conocer puntos importantes en la dinámica de crecimiento como la formación de recubrimientos densos o con poca rugosidad y la influencia en este último parámetro que tiene la morfología superficial del sustrato.

Para exponer la sección transversal del recubrimiento de manera confiable, es necesario montar las muestras en resina. Posteriormente se debe cortar una sección corta de este montaje y por último pulir la superficie expuesta a acabado tipo espejo. Se usaron dos tipos de resinas, una preparación de catalizador y polvo (resina Struers) (ver *Figura 30a*) y una resina genérica líquida (ver *Figura 30b*).

Usando los dos tipos de resina, se quiere conocer cuál de estas dos permitirá proteger con mayor eficacia el recubrimiento para la preparación metalográfica.

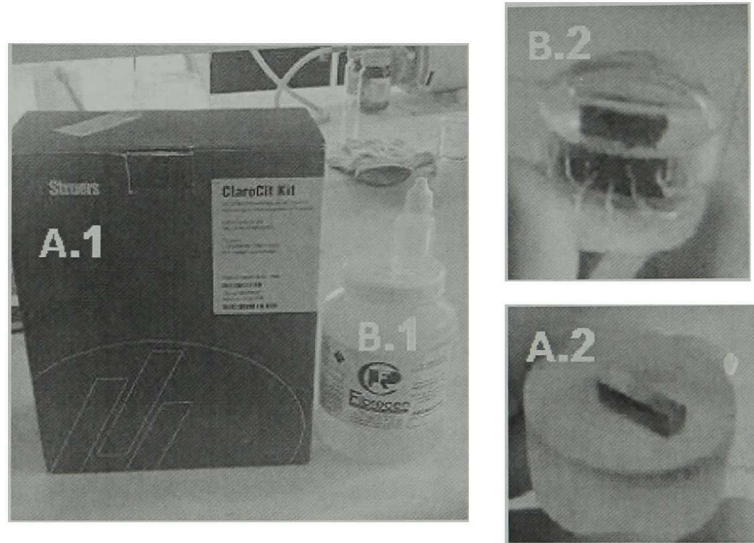


Figura 30. Resinas usadas en el montaje de los recubrimientos para ver su sección transversal.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. POLVOS DE TiO_2 SULZER METCO 102

Los análisis que se muestran a continuación, permitieron conocer las características morfológicas y estructurales del material a proyectar para la fabricación de los recubrimientos. Se identificó su estructura, tamaño y morfología. La importancia de la caracterización del polvo precursor, yace en que con esta información se pueden explicar características del proceso en cambios como la velocidad y temperatura de las partículas en vuelo, la eficiencia del proceso, la adherencia, el espesor, la biocompatibilidad, porosidad entre otros.

1.1. Propiedades estructurales

A continuación en la *Figura 31* se muestra el patrón de difracción proveniente del análisis DRX de los polvos Sulzer Metco 102. El fabricante no especifica la descripción estructural del TiO_2 .

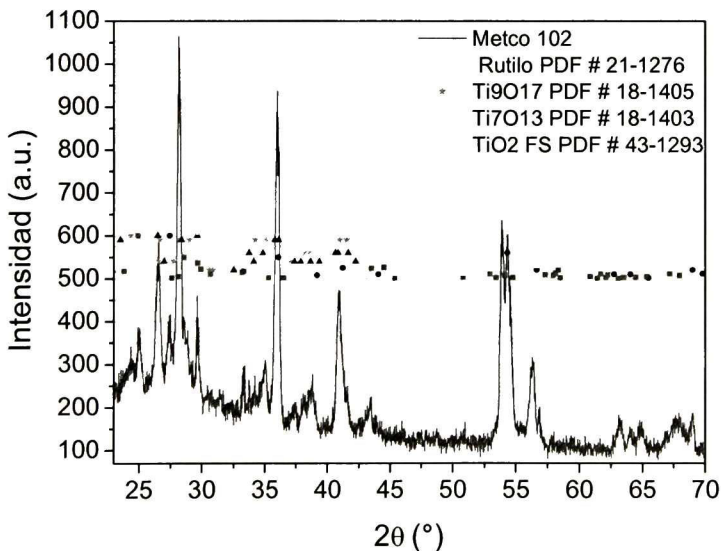


Figura 31. Patrón de difracción de rayos X polvos de TiO_2 sulzer Metco 102

En este patrón de difracción se muestra una mezcla de fases del óxido de titanio en todo el rango analizado ($20 - 70^\circ 2\theta$), caracterizándose la fase rutilo y un grupo de fases con estructura Ti_xO_{2x-1} llamadas fases Magneli. Se espera que la exposición a altas temperaturas en el proceso de rociado térmico, cambie estas fases permanentemente a otras más estables y deseadas como lo son la fase rutilo y anatasa. El análisis realizado concuerda con la descripción de este mismo polvo precursor reportado en la investigación de Tomaszek 2006 que se muestra en la *Figura 32*.

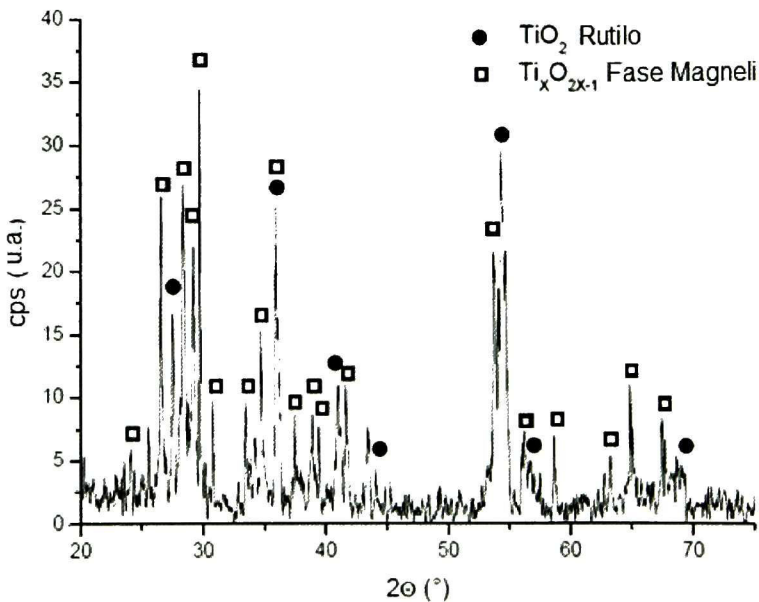


Figura 32. Patrón de difracción de rayos X polvos de TiO_2 sulzer Metco 102 Tomaszek 2006.

Es importante mencionar que la diversidad de fases presentes en el polvo precursor, dificulta una identificación estructural precisa del Metco 102. Sin embargo, la identificación que se realizó en el presente trabajo, es una buena aproximación y permite tener criterios de selección y análisis en posteriores caracterizaciones que se irán presentando en el desarrollo de la discusión de resultados.

1.2. Morfología y distribución de tamaño de partícula

La morfología del polvo precursor es irregular, con caras planas y esquinas pronunciadas en sus bordes. Esto se debe a que el proceso de fabricación de los polvos fue la denominada “Fused and crushed” donde se fusiona el material y se rompe en partículas muy pequeñas como se ve en la *Figura 33*.

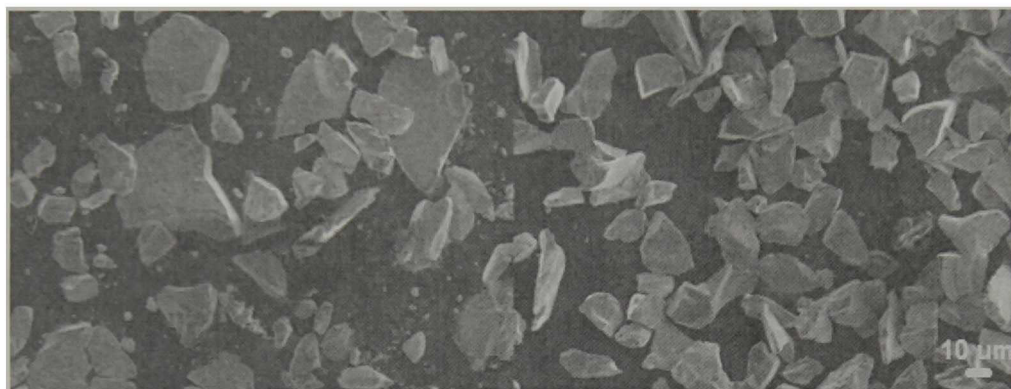


Figura 33. Micrografía SEM polvo de TiO₂ Metco 102.

A pesar que la hoja de especificaciones del óxido de titanio para rociado térmico Metco 102, presenta un valor de distribución nominal de tamaño de partícula $-45 +11 \mu\text{m}$, las micrografías muestran partículas con diámetros en la superficie de hasta $100 \mu\text{m}$, partículas muy grandes en comparación a lo reportado. Se cree que es necesario conocer la metodología de medición de las partículas del óxido que usa el proveedor, con el fin de entender la razón para que reporte tamaños tan diferentes a los que se evidencian en la *Figura 33*.

El diagrama de frecuencia acumulada en función del tamaño de partícula (ver *Figura 34*) representa la distribución del tamaño del Metco 102 tal como se adquirió del proveedor. Debido a la irregularidad del material, se reportan las medidas del ancho y largo de este, con el fin de mostrar con que distribución de tamaño se fabrica el recubrimiento. El tamaño del polvo precursor tendrá una fuerte influencia en la porosidad, espesor y adherencia de este último [65]. Conocer el tamaño de partícula a proyectar permitirá conocer y entender su influencia en las propiedades y en consecuencia, modificarlo en función de esta característica.

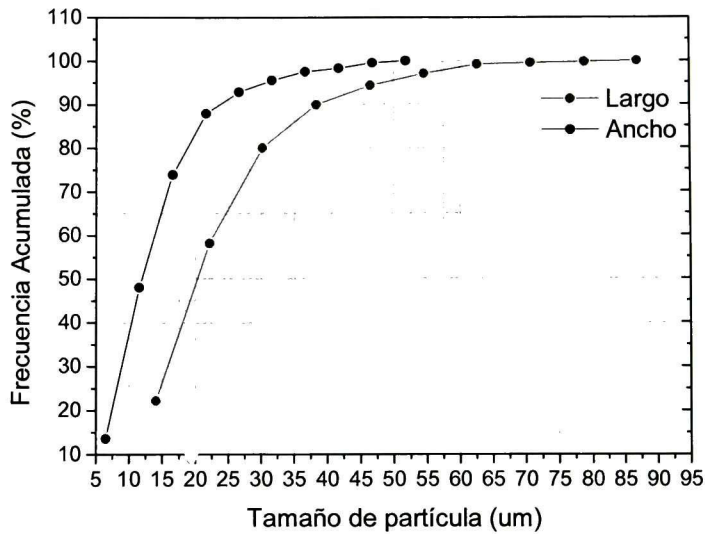


Figura 34. Frecuencia acumulada largo y ancho partículas de TiO₂ Metco 102.

Es de mencionar que en el proceso de optimización para la fabricación de la etapa 1 de las primeras etapas del depósito (fabricación de splats) y la etapa 1 de fabricación de recubrimientos, se utilizó este tamaño de partícula con la premisa de los valores reportados en la hoja de especificaciones entregadas por el proveedor (-45 +11 μm). Basados en la revisión bibliográfica [57][33], se decidió no filtrar el tamaño de partícula, pensando que el que se tenía era el adecuado. Sin embargo, la distribución de tamaño que reporta el fabricante no coincide con las mediciones realizadas por SEM encontrando que la distribución de tamaño del polvo real era de -100 +5 μm . Lo anterior, fue una oportunidad de investigación ya que nos permitió estudiar la influencia del tamaño de la partícula, que aunque ya ha sido reportado por otros autores [66], no se ha reportado explícitamente su influencia en las primeras etapas de depósito de TiO₂ por proyección térmica HVOF

2. SUSTRATOS METÁLICOS SS301

Las propiedades y el tipo de sustrato en el cual se fabricarán los recubrimientos, tendrán un importante papel en el desempeño del recubrimiento obtenido. Sus propiedades mecánicas, térmicas y su interacción con la titania, determinarán características de alta relevancia como adherencia, esfuerzos residuales, porosidad espesor entre otros. A partir de lo anterior se puede observar la relevancia de conocer el tipo de sustrato en el cual se depositará el óxido de titanio.

A continuación se presenta la Tabla 6, donde se resume el análisis EDS del sustrato metálico de porcentaje en peso de los elementos de cromo, níquel y hierro.

Tabla 3. Porcentaje en peso de cromo, níquel y hierro del análisis EDS de los sustratos metálicos

	Cr	Ni	Fe
	% Peso	% Peso	% Peso
J1	16.91	7.54	68.91
J2	16.43	7.66	68.61
J3	17.95	6.9	69.41
J4	16.83	7.86	69.47
J5	16.66	8.15	60.53
Promedio	16.956 ± 0.585	7.622 ± 0.464	67.386 ± 3.84

El alto porcentaje de hierro y la presencia de cromo y níquel permiten identificar que un posible acero inoxidable. En consecuencia, los porcentajes de Ni (7.622 % ± 0.464 %) y de Cr (16.956 % ± 0.585 %) dejan evidenciar el tipo de acero inoxidable, que mediante este análisis, se relaciona a un acero inoxidable del grupo austenítico 301 [67].

3. PROCESO DE OBTENCIÓN DEL RECUBRIMIENTO ENLACE TIO₂

3.1. Cálculo flujo de gases

Se fijaron las presiones del aire, propano y oxígeno en los valores de seguridad que reporta el fabricante del sistema HVOF DJ Gun 2700, 105 psi, 90 psi y 150 psi respectivamente. En cuanto al flujo del gas de arrastre de nitrógeno, se fijó en 28 FMR (432,13 SCFH) a una presión de 150 psi [68]. Conociendo estos datos y las Ecuaciones 4, 5, 6 y 7 fue posible proponer los valores en FMR que se configuran en los flujómetros del sistema de HVOF para obtener los primeros niveles de F/O propuestos en el espacio experimental inicial: 0.14 y 0.26. Cabe aclarar que debido a la alta influencia del flujo total de gases en la energía de la llama [69], se busca que este valor tenga un promedio muy cercano de 1330 SCFH para todas las condiciones de depósito. Los flujos utilizados se muestran en la *Tabla 4*.

Tabla 4. Flujos de gases utilizados para relaciones F/O = 0.14 y 0.26.

γ	Oxígeno FMR	Oxígeno SCFH	Propano FMR	Propano SCFH	Flujo Total SCFH
0.14	26	375.44	16	65.82	1329.48
0.26	20	332.12	25	111.07	1331.41

El valor $\gamma = 0.14$ se encuentra por debajo de la relación estequiometríca ($\gamma_{esteq.} = 0.2$). La llama del proceso es una llama rica en oxígeno y pobre en combustible, un extremo de ambiente oxidante del material a proyectar en el diseño de experimentos, esto es una ventaja ya que permite estudiar estadísticamente un espacio amplio de posibles relaciones F/O entre 0.14 a 0.2. En cuanto al el valor $\gamma = 0.26$ se encuentra por encima de la relación estequiométrica ($\gamma_{esteq.} = 0.2$). La llama del proceso es una llama pobre en oxígeno y rica en combustible, un extremo de ambiente reductor del material a proyectar en el diseño de experimentos, donde se permite estudiar estadísticamente un espacio amplio de posibles relaciones F/O entre 0.2 condición estequiométrica a 0.26. Es importante mencionar que no se

podieron mantener los flujos totales, con una pequeña variación de 200 SCFH constantes lo cual puede influenciar las medidas de velocidad y temperatura.

3.2. Mapas de proceso de primer orden

A pesar de que el Accuraspray G3C y el Spraywatch 2i son tecnologías distintas usadas en el diagnóstico de velocidad y temperatura para partículas en vuelo en rociado térmico, los resultados que estos arrojan deben ser congruentes con los rangos de velocidad y temperatura en la proyección térmica por HVOF. La Figura 35 muestra una primera exploración de los dos sistemas de diagnóstico con valores de parámetros SOD=15 cm, PFR= 9 g/min y F/O=0.2 en la medición de velocidad.

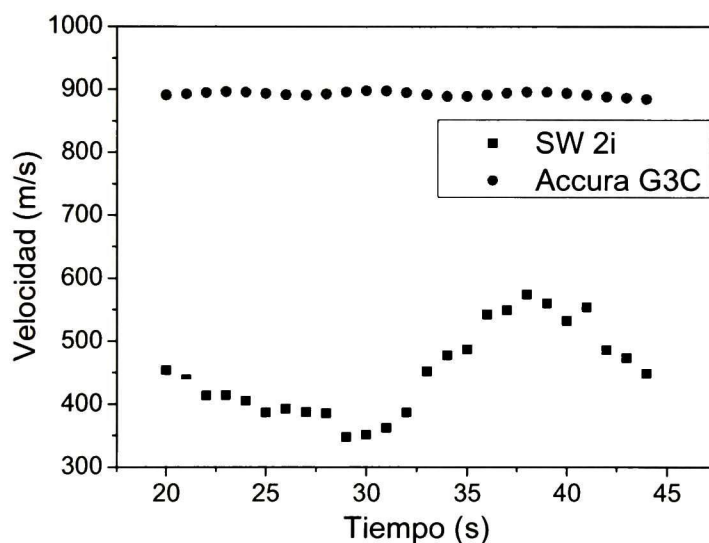


Figura 35. Medición de velocidad de las partículas en vuelo de TiO_2 con los sistemas AccuraSpray G3C y SprayWatch 2i. Condiciones: F/O= 0.2, PFR= 9 g/min y SOD 15 cm.

En comparación con la medición de velocidad del sistema Accura Spray G3C ($892 \pm 3,424$ m/s), el sistema SprayWatch 2i reportó mediciones de 450 ± 70.5 m/s, una desviación estándar mucho mayor. Los resultados obtenidos con el sistema Accura Spray G3C son congruentes con mediciones publicadas por diferentes autores en proyección térmica HVOF de titanía [57][7]. Específicamente en sistemas DJ2700 para proyección de TiO_2 , con distribución de tamaño de partícula $-38 +18 \mu m$ y a

valores SOD=18 cm, las velocidades encontradas alcanzan los 900 m/s [61]. Es de mencionar que las mediciones realizadas usando el Spraywatch 2i, fueron llevadas a cabo por el experto de la empresa proveedora de la tecnología, Oseir Ltda. De esta primera exploración y teniendo en cuenta lo anterior, se tomó la decisión de usar solo el sistema Accura Spray G3C en el diagnóstico y optimización para los objetivos del presente trabajo. De la medición de velocidad y temperatura de las 8 condiciones resultado de la combinación de parámetros presentadas Tabla 2, se obtuvo el siguiente mapa de procesos (ver Figura 36). Este mapa, además de presentar 8 valores de velocidad y temperatura de las partículas usando la primera combinación de parámetros (Tabla 2), muestra la influencia en el cambio de la tasa de alimentación de polvos (PFR) y de relación combustible oxígeno (F/O) para 2 grupos de muestras medidas a 15 y 30 cm. A mayores distancias, se puede evidenciar que se presentan menores valores de temperatura y velocidad de partícula.

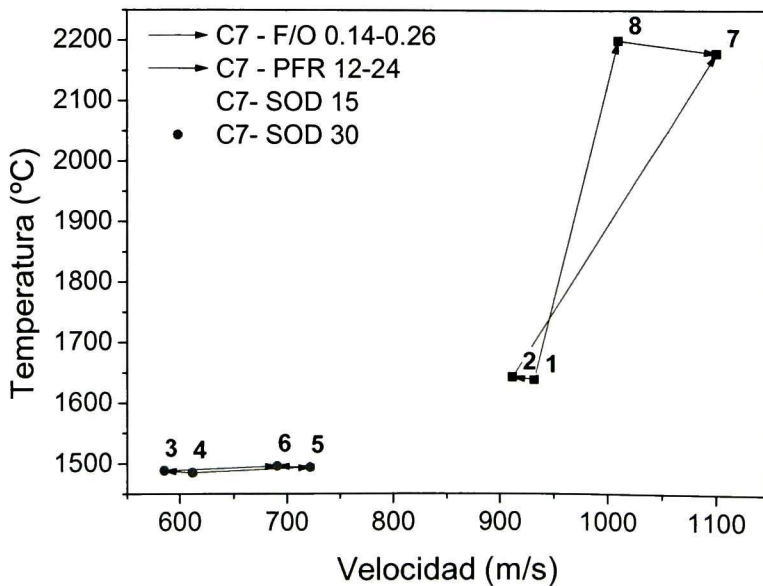


Figura 36. Mapa de procesos medición de velocidad y temperatura primera combinación de parámetros.

El decaimiento de la temperatura se debe a que el material en vuelo empieza a interactuar con una atmósfera cada vez más fría a medida que la pluma se aleja de

la boquilla de la pistola. En cuanto a la velocidad, la masa proyectada empieza a perder energía cinética debido a la fuerza ejercida por el aire contrario a su movimiento [45]. Las anteriores hipótesis se comprobaron experimentalmente cambiando las distancias de rociado al proyectar TiO_2 fijando variables como el PFR y la relación F/O. El análisis experimental se muestra en la *Figura 37* y se evidencia el cambio en temperatura y velocidad con caídas de $140\text{ }^\circ\text{C}$ y de 300 m/s .

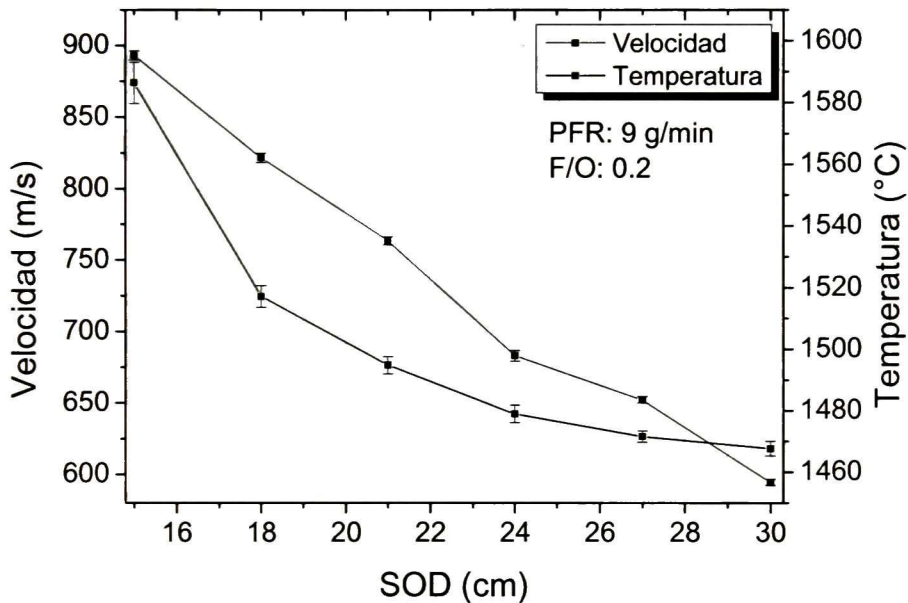


Figura 37. Medición de velocidad de las partículas en vuelo de TiO_2 con los sistemas AccuraSpray G3C y SprayWatch 2i. Condiciones: $F/O=0.2$, $PFR=9\text{ g/min}$ y $SOD\ 15\text{ cm}$, 18 cm , 21 cm , 24 cm , 27 cm y 30 cm .

Observando el mapa de procesos es posible evidenciar que hay cambios en T y V generados por variaciones en la química de la llama, los cuales pueden ser entendidos, mediante el análisis del fenómeno de combustión.

Posterior a la ignición de la mezcla de gases en la cámara de combustión, el material a depositar acelera en una distancia de 100 mm . La composición de esta mezcla, tiene una influencia relevante en la energía de ignición del proceso, el campo de flujo isentrópico interno, campo de flujo supersónico externo y por ende la temperatura de las partículas [70]. Haciendo uso de la *Ecuación 10* se define la energía de entrada E debido a la combustión de propano en el sistema. En dicha

expresión, ν representa la tasa de flujo del combustible, γ la relación F/O y $\gamma_{esteq.}$ la relación estequiométrica de F/O, que de la Ecuación 4 se puede determinar a un valor de 0.2 tal y como lo reportan otros autores [59][63][64] y ΔH_c el calor de combustión del propano cuyo valor es de 90 kJ/l.

$$E = \nu \times \frac{\gamma_{esteq.}}{\gamma} \times \Delta H_c$$

Ecuación 10. Cálculo de la energía de entrada en el proceso de rociado térmico HVOF [45].

La energía de entrada de las dos condiciones estudiadas se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 5. Energía de entrada debido a la combustión de propano para las relaciones F/O = 0.14 y 0.27.

Relación 0.14	66.57 kW
Relación 0.26	60.49 kW

A pesar de que la energía de entrada del proceso es mayor para la relación $\gamma=0.14$, los aumentos de velocidad y temperatura para las condiciones medidas a 15 cm y 30 se deben al aumento en combustible de la mezcla de gases utilizada. Tal y como reporta [70], la ruta de influencia de esta relación es indirecta y se explica mediante el siguiente diagrama:

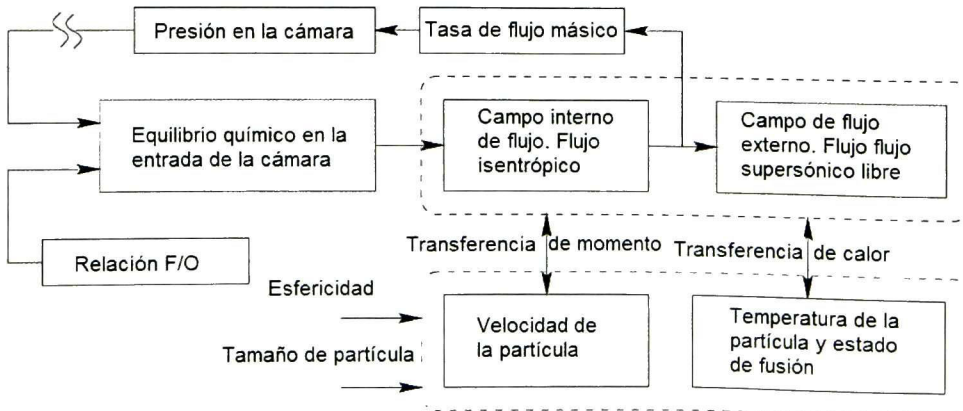


Diagrama 4. Ruta de influencia de la relación F/O en el flujo del gas en la pistola DJ2700, velocidad y temperatura de las partículas y presión de la cámara de combustión.

El equilibrio químico en la entrada de la cámara, será más rápido si la mezcla es pobre en combustible. Si el equilibrio es más tardado, la presión interna aumentará y la a vez aumentará el flujo interno isentrópico que permitirá aumentar la transferencia de momento hacia las partículas y como consecuencia la velocidad inicial de vuelo. La influencia del cambio del valor γ en la temperatura necesita un análisis más profundo y se pretende hacer un acercamiento preciso. En la presente investigación se utilizó propano como combustible. Para este combustible la *Figura 38* muestra el perfil de temperatura con relación al porcentaje de oxígeno en la combustión. Tanto la energía de entrada como la temperatura de la llama con esta mezcla son levemente mayores para la relación de combustible oxígeno de 0.14. Sin embargo, a cambiar esta relación a 0.26 las partículas aumentaron su temperatura. La hipótesis propuesta para dar explicación a este comportamiento, es que el combustible en exceso que no reaccionó con el oxígeno de la mezcla, reacciona con el oxígeno atmosférico, aumentando la temperatura de las partículas de titania en vuelo, cuyo valor de conductividad térmica es considerablemente alto (3307 W/mK a 1473 K)

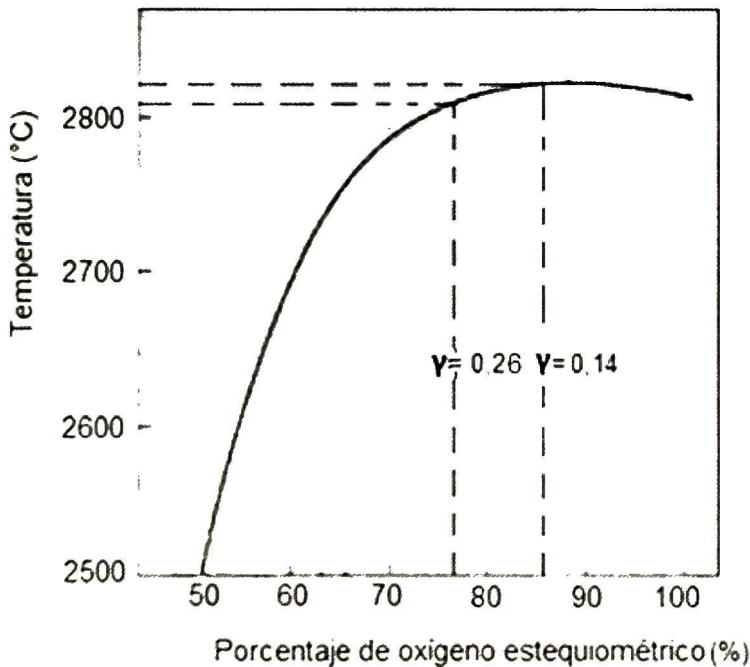


Figura 38. Temperatura del propano en función del porcentaje de O_2 en el proceso de combustión [64].

Dicha hipótesis también es planteada por M.N. Kahan. Y Thariq Shamir 2014 y en otras investigaciones se evidencia un efecto relacionado, como el trabajo de [45] donde especifica que la longitud y ancho de la llama aumentan proporcional a γ , exponiendo mayor material a la pluma. Otros autores, M. Gaona. et. al. 2008 [57] y R.S. Lima et. al. 2002 [25], tuvieron hallazgos similares. En sus trabajos de proyección de TiO_2 por HVOF, se aumentó la relación γ y se evidenció un aumento en la temperatura de las partículas proyectadas proporcional a dicha relación.

Por otro lado, se observa que a bajas temperaturas el aumento PFR disminuye la velocidad de las partículas. La razón por lo que esto ocurre, es que gran cantidad del material a proyectar no ha cambiado de estado a uno de semilíquido o líquido para sufrir deformaciones y además es mayor la cantidad de masa a la que se le transfiere momento disminuyendo la velocidad del material. En contraste con las bajas temperaturas, a altos valores, las partículas sufren una deformación ya que se encuentran muy cerca del punto de fusión de la titania y que las deja parcialmente líquidas. Se cree que esta deformación reduce la fricción con el aire y por eso el aumento en valores de PFR modifica considerablemente la velocidad media de todas las partículas en vuelo. El por qué aumenta la velocidad, es posible que sea debido a que la presión interna en la cámara de la pistola es mayor cuando hay más cantidad de materia a depositar a su paso. Es necesario un análisis más profundo sobre las ecuaciones que rigen este fenómeno y la dinámica que explica los comportamientos de la titania en relación a los parámetros de F/O, PFR y SOD.

Mediante el método de diseño de experimentos, se realizó una optimización de respuesta múltiple con el objetivo de conocer cuál era la mejor combinación de parámetros en la que se pudieran obtener valores de temperatura cercanos a la temperatura de fusión del óxido de titanio (a un valor específico de 1800 °C, 600 °C por debajo de la temperatura de fusión) y minimizar la velocidad de las partículas. Esta selección de respuestas objetivo, se hizo con el fin de conseguir parámetros cuya temperatura cambiará considerablemente el estado físico de las partículas, pero que la velocidad resultante, no tuviera efectos de erosión en el recubrimiento, en otras palabras un valor mínimo. En esta técnica de rociado, no es necesario que las partículas alcancen la temperatura de fusión, ya que las altas velocidades

alcanzadas en el proceso compensan en energía cinética la energía necesaria para la formación y adherencia de splats. La solución global de la optimización de respuesta múltiple presenta los valores de parámetros que se deben utilizar, según el método del diseño de experimentos aplicado en el uso del software Minitab®, para obtener una temperatura de 1880 °C y una velocidad mínima con esta combinación de parámetros (ver *Tabla 6*). De igual manera la *Tabla 7* nos presenta la deseabilidad de estas respuestas en la predicción de la optimización de respuesta múltiple. Dichas deseabilidades son valores óptimos para el análisis propuesto ya que la deseabilidad de valor 1 es la máxima deseabilidad alcanzada en el diseño de experimentos. En la *Figura 39* se muestra la reducción del espacio experimental, desde el espacio resultado de la revisión bibliográfica y recomendaciones del manual (cubo rojo), pasando por el azul con el que se realizó la optimización de velocidad y temperatura, hasta el verde, que es la combinación de parámetros a utilizar en las optimizaciones de splats y recubrimientos en las dos etapas. Dicha optimización se realizó con el método de diseños de experimentos y pretende encontrar la condición óptima para la fabricación del recubrimiento de titanio. Sin embargo hasta este punto dicha optimización solo se ha basado en respuestas deseadas de velocidad y temperatura de los polvos a lo largo de la llama del sistema HVOF

Tabla 6. Solución Global de la Optimización de respuesta múltiple

Factores	Valores
SOD	21.87
PFR	20.36
F/O	0.2398

Tabla 7. Predicción de respuesta en la Optimización de respuesta múltiple

Respuesta	Valor	Deseabilidad
Temperatura	1880°C	0.99976
Velocidad	871 m/s	1

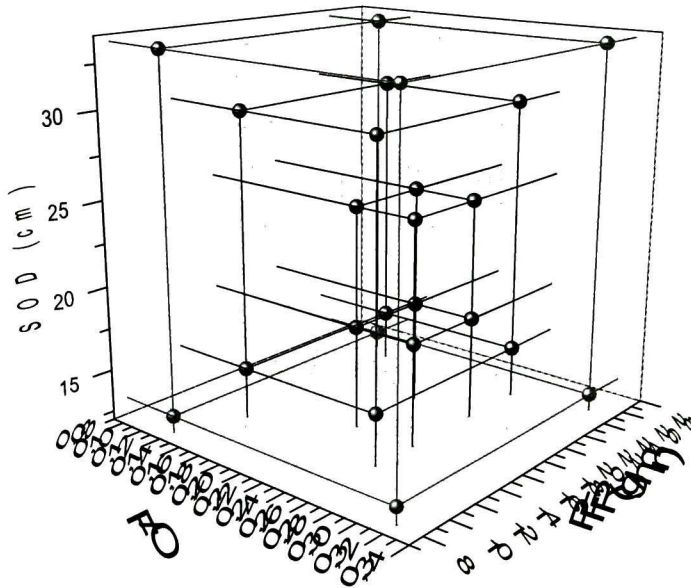


Figura 39. Reducción del espacio experimental el diseño propuesto mediante la optimización de respuesta múltiple.

3.3. Estudio de Splats TiO_2 Etapa I y II

3.3.1. Etapa I: Polvo sin filtrar (Tamaño de partícula $10\mu\text{m} \leq x \leq 100\mu\text{m}$)

Basados en el resultado de la etapa de medición y optimización velocidad/temperatura de partículas en vuelo de TiO_2 , se generó un nuevo espacio experimental alrededor del punto optimizado (ver *Tabla 6*). Este nuevo espacio experimental se presenta en la *Tabla 8* como resultado de la etapa anterior.

Estas condiciones reducen el primer espacio experimental permitiendo aproximarse a una condición o combinación de condiciones con niveles o valores límites más cercanos entre si bajo una metodología de optimización. Se midió y construyó un mapa de procesos de velocidad y temperatura con estas 8 condiciones para conocer cuál era el comportamiento de estas propiedades y los cambios que generaban la variación en los parámetros de estudio. El resultado se presenta en la *Figura 40* y *Figura 41*, el comportamiento de los cambios de velocidad y temperatura debido a los cambios en los parámetros de entrada (SOD, F/O y PFR) del diseño de

experimentos, se explica al igual que los que suceden en el mapa de procesos de la Figura 42.

Tabla 8. Combinación valores de parámetros nuevo espacio experimental alrededor del punto óptimo en el análisis de la Tabla 7.

	F/O	SOD (cm)	PFR (g/min)
C1	0.21	18	15
C2	0.21	25	15
C3	0.21	18	20
C4	0.21	25	20
C5	0.26	18	15
C6	0.26	25	15
C7	0.26	18	20
C8	0.26	25	20

Como es de esperar la reducción del espacio experimental propuesto en el análisis de velocidad y temperatura de las partículas, reduce también, el rango de valores para estas respuestas. La anterior afirmación, es evidencia experimental de la correcta y acertada selección en la tecnología y su desempeño en el diagnóstico de velocidad y temperatura de las partículas con el AccuraSpray G3C, así como del adecuado análisis realizado, ya que la variación de las respuestas se ajusta a lo predicho mediante el uso de herramientas estadísticas. Cabe resaltar que no se alcanzan velocidades tan altas como en *Figura 36*, sin embargo, esta vez los dos grupos de condiciones evaluados, se separan considerablemente en 100 m/s y 200 °C.

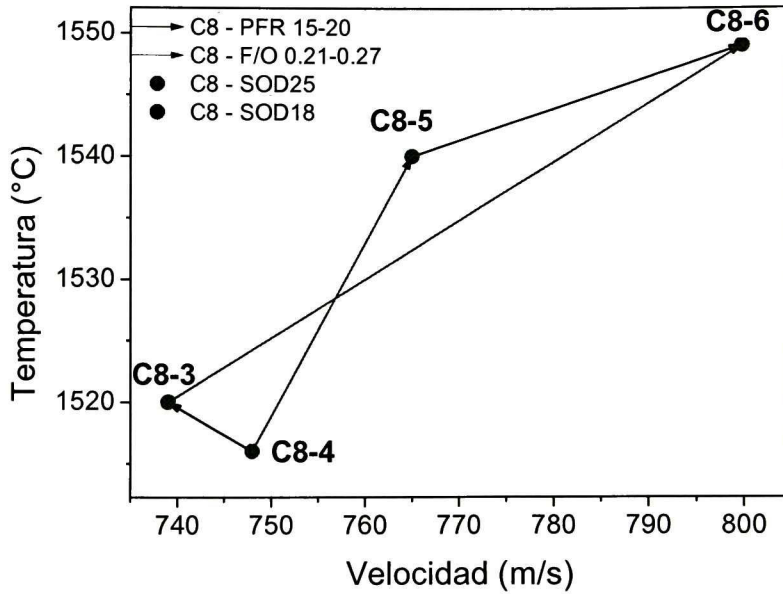


Figura 40. Mapa de procesos de velocidad y temperatura en la fabricación de splats. SOD = 25 cm.

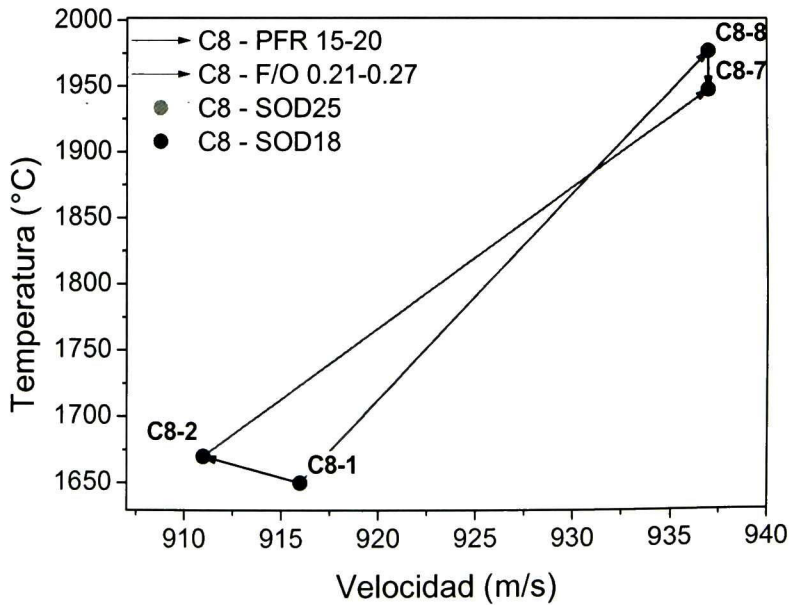


Figura 41. Mapa de procesos de velocidad y temperatura en la fabricación de splats. SOD = 18 cm.

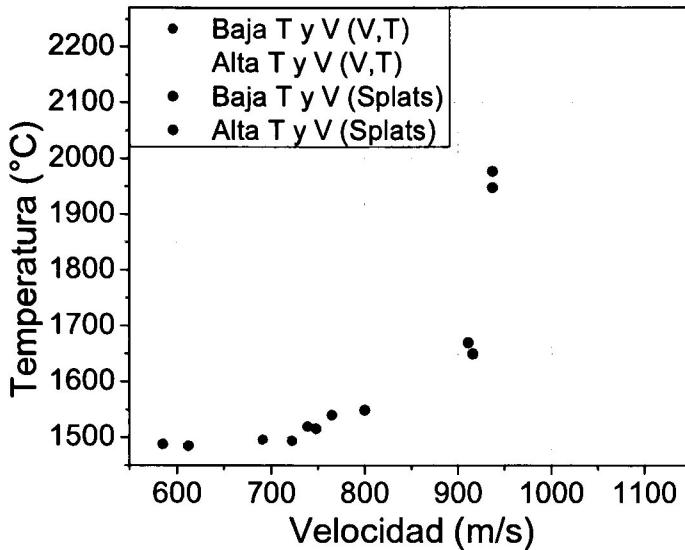


Figura 42. Mapas de procesos: primera optimización de velocidad y temperatura y medición de las mismas respuestas para la combinación de parámetros en la fabricación de splats.

a. Evaluación por microscopía óptica

La exploración de las muestras de splats por medio de microscopía óptica, permitió observar las primeras etapas de fabricación del recubrimiento tal como se ve en la *Figura 43* Esto abrió la posibilidad de estudiar imágenes digitales tomadas en el microscopio, procesarlas y llevar a cabo análisis cuantitativos de lo observado en las muestras.

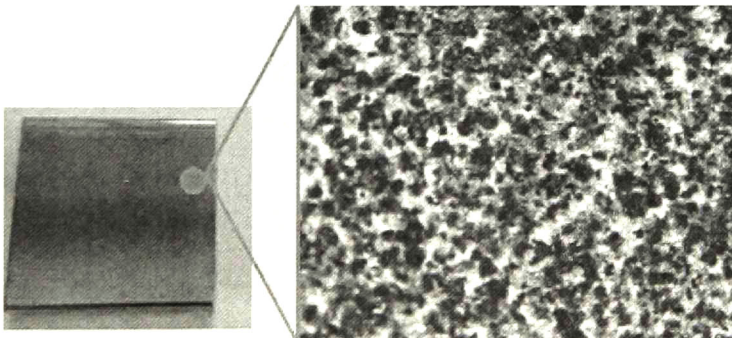


Figura 43. Apariencia de las muestras de splats vistas al microscopio óptico en límite del ancho de traza.

Se realizó entonces el análisis de splats de muestras fabricadas con distribución de tamaño sin filtrar, en dos grupos de condiciones según la distancia de rociado, que a su vez, representa dos subdivisiones en valores de velocidad y temperatura. Un primer grupo de splats rociados a 18 cm con altos valores de velocidad de las partículas en vuelo (910 m/s – 970 m/s) y un rango de temperatura de 1650 °C – 1990 °C. El segundo grupo, rociado a 25 cm, está formado por aquellas condiciones en las que las partículas de titanio en vuelo tiene una velocidad aproximada entre los 700 m/s – 800 m/s y valores bajos de temperatura (1500 °C – 1550 °C). Es evidente la influencia en temperatura a altas velocidades, del aumento de la relación F/O de 0.21 a 0.26, pasando de 1650 °C a los casi 2000 °C. Similarmente esta influencia es mayor en el aumento de velocidad del grupo de baja temperatura, aumentando las velocidades de 750 a 800 m/s aproximadamente. En cuanto al aumento de la tasa de alimentación de polvos, tiene un efecto significativo solo en el aumento de velocidad de 760 m/s a casi 800 m/s en splats fabricados a 25 cm.

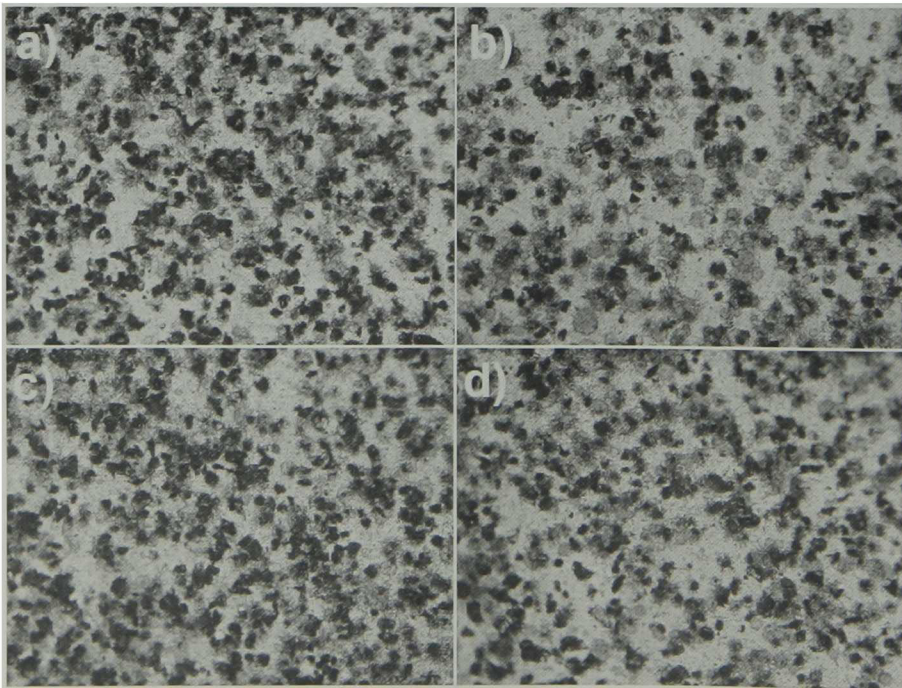


Figura 44. Imágenes de microscopía óptica 10x análisis splats Etapa 1 rociados bajo las condiciones a) 3, b) 4, c) 6 y d) 5. (SOD 25 cm, velocidad 700 m/s – 800 m/s y temperatura (1500 °C – 1550 °C)).

Las imágenes de microscopía óptica muestran la formación de splats en tornasol y aglomerados de titania que no formaron splats o no se fundieron en color negro. En la *Figura 44* y *Figura 45* se expone una muestra de las imágenes de microscopía óptica a 10x del grupo de baja velocidad y de alta velocidad respectivamente.

Al revisar las imágenes de microscopía óptica sin realizar ningún tipo de procesamiento, se puede concluir que las condiciones con relaciones de F/O e 0.21 (*Figura 44b*), *Figura 45a*) y *Figura 45b*)) presentan mayor formación de splats. De igual manera se presenta mayor presencia de los aglomerados negros, que se cree son aglomerados de titania no fundidos, en las condiciones con tasa de alimentación de polvos de 20 g/min (*Figura 44a*), *Figura 44b*), *Figura 45c*) y *Figura 45d*)).

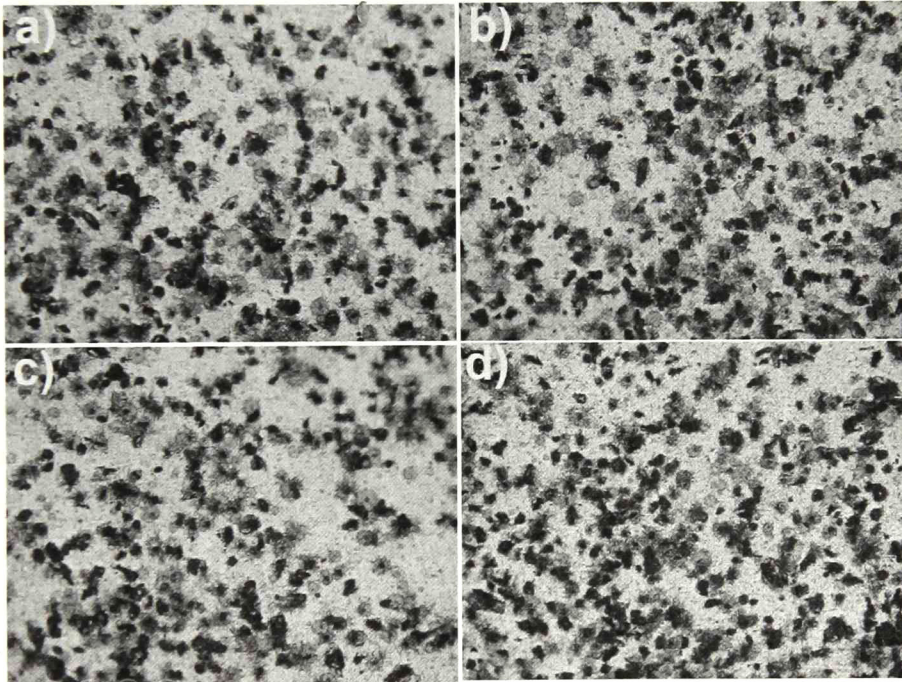


Figura 45. Imágenes de microscopía óptica 10x análisis splats Etapa 1 rociados bajo las condiciones a) 1, b) 2, c) 7 y d) 8. (SOD 18 cm, velocidad 910 m/s – 970 m/s y de temperatura de 1650 °C -1990 °C)

En la *Figura 46* y *Figura 47* se presenta una muestra de las imágenes de microscopía óptica a 50x del grupo de baja velocidad y de alta velocidad respectivamente. Estas imágenes permiten realizar un análisis cualitativo de los splats bajo las 8 condiciones de estudio y sus valores de velocidad y temperatura. Es de destacar que las condiciones en las que se utiliza una relación F/O de 0.26

se generan más splats con salpicaduras o efecto de "splashing", efecto no deseado en las primeras etapas de la fabricación de recubrimientos por rociado térmico ya que afectaría negativamente la adherencia y densidad del recubrimiento para la aplicación de estudio. Las condiciones de mayor energía, muestran valores altos de velocidad y temperatura, lo que permite relacionar el efecto de salpicadura a partículas derretidas a altas temperaturas que colisionan a alta velocidad con el sustrato objetivo.

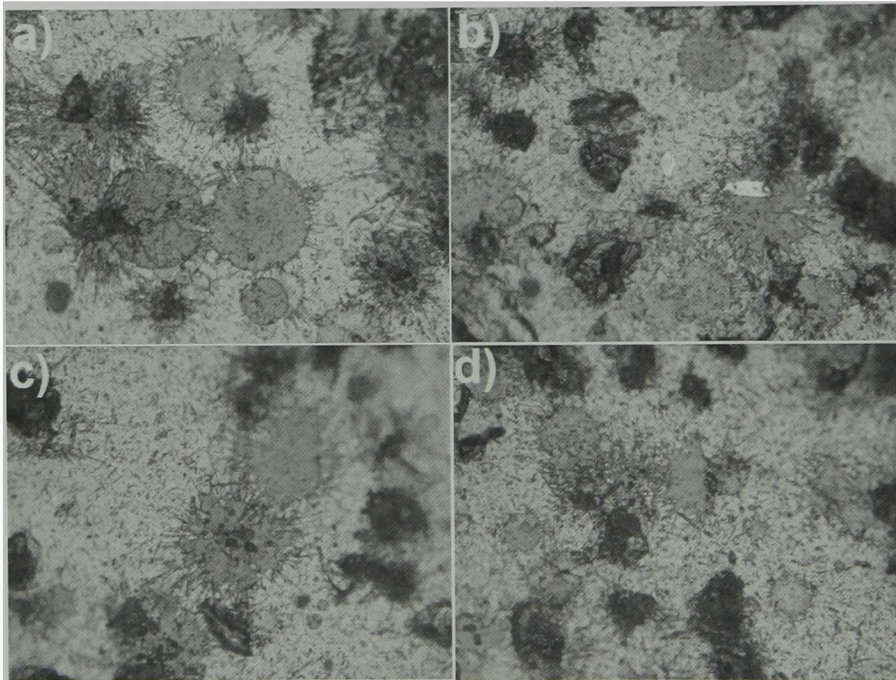


Figura 46. Imágenes de microscopía óptica 50x análisis splats Etapa 1 rociados bajo las condiciones a) 3, b) 4, c) 6 y d) 5. (SOD 25 cm, velocidad 700 m/s – 800 m/s y temperatura (1500 °C – 1550 °C)).

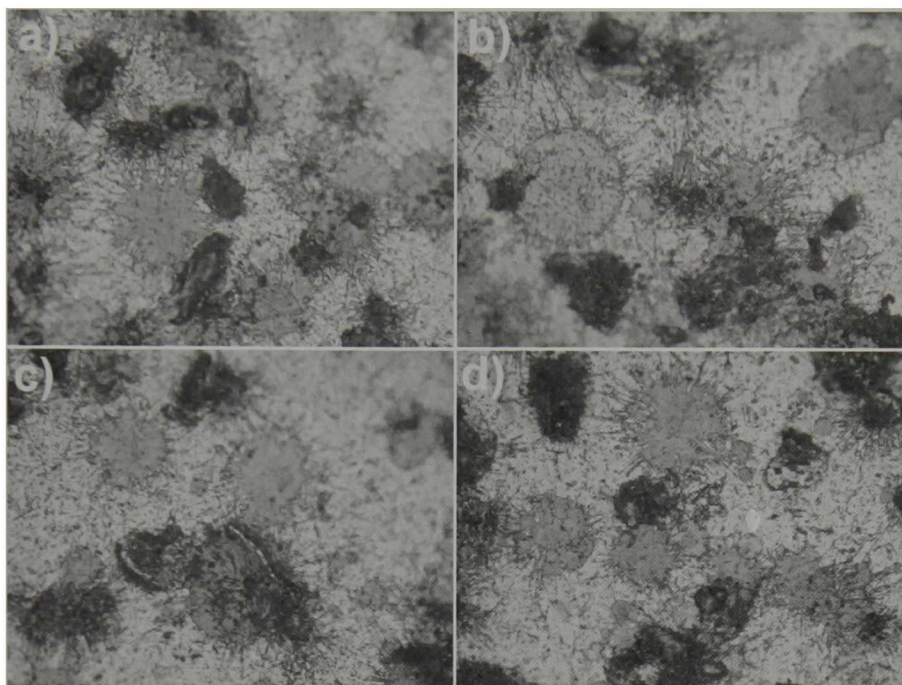


Figura 47. Imágenes de microscopía óptica 50x análisis splats Etapa 1 rociados bajo las condiciones a) 1, b) 2, c) 7 y d) 8. (SOD 18 cm, velocidad 910 m/s – 970 m/s y de temperatura de 1650 °C - 1990

b. Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Buscando conocer la morfología de lo encontrado en las imágenes de microscopía óptica, se presenta a continuación imágenes de microscopía electrónica de barrido, obtenidas empleando un detector de electrones secundarios con el cuál, gracias a las variaciones en el contraste de la imagen, es posible detectar cambios en la topografía de la superficie(ver *Figura 48*), lo que permiten discriminar los splats de otros hallazgos en la *Figura 44* *Figura 45*, *Figura 46* y *Figura 47*.

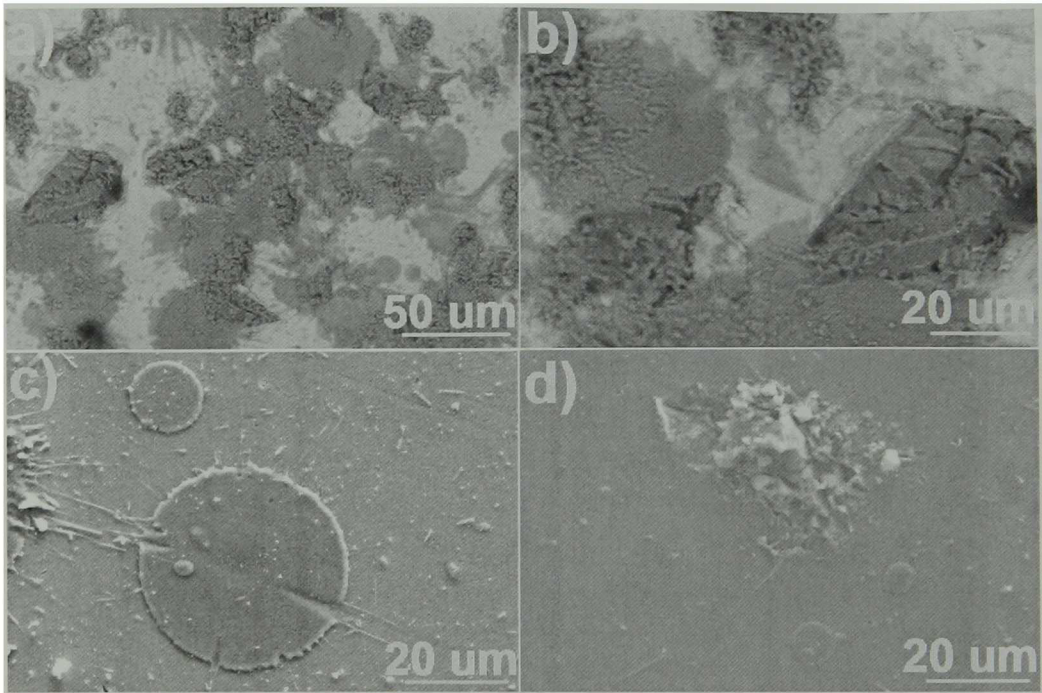


Figura 48. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) Etapa 1 de a) Imagen general depósitos de splats y aglomerados sin fundir de titania a 500x b) Imagen general depósitos de splats y aglomerados sin fundir de titania a 1200x, c) Splat en electrones secundarios a 1200x y d) aglomerado de TiO_2 en electrones secundarios a 1200x.

Las imágenes SEM, revelan las diferencias morfológicas entre los splats y los que se creen, son aglomerados de TiO_2 o partículas no fundidas, así como la distribución aleatoria en todo el sustrato (ver *Figura 48 a*). De la *Figura 48b* se puede ver que estos aglomerados no tienen una morfología uniforme ni una geometría definida, así como diferentes alturas en su cara superficial (ver *Figura 48d*). Por otro lado los splats encontrados como el que se muestra en la *Figura 48c*) presenta una geometría circular en diversos tamaños, confirmando entonces lo visto en las imágenes de microscopía óptica: La formación de splats y a su vez aglomerados de titania que no se fundieron en el proceso de rociado térmico.

c. Evaluación de propiedades mecánicas por nanoindentación

Para confirmar la hipótesis que las manchas negras en las imágenes de microscopía óptica y los objetos de morfología irregular en las de SEM, son aglomerados sin cohesión entre sí cuya energía cinética permitió que se adhirieran al sustrato

metálico, se estudiaron diversos splats y lo que al parecer es titania sin fundir en 5 zonas (ver *Figura 49*). De igual manera se hizo en puntos del sustrato en los que no se depositó material, con el objetivo de conocer la posible influencia de sus propiedades mecánicas en las mediciones nombradas anteriormente.

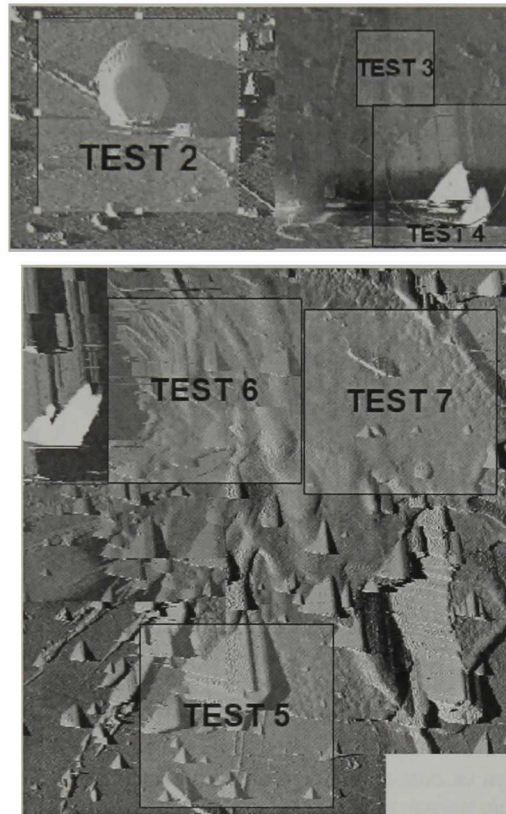


Figura 49. Imagen software Hysitron TriboView que muestra las áreas donde se obtuvieron curvas de carga vs. desplazamiento por indentación de 3 puntos en cada una: en Splat, en aglomerado y en sustrato.

Se obtuvieron 5 curvas de carga vs desplazamiento por cada medición. En la *Figura 50* se muestran algunas de estas curvas para indentaciones sobre splats, partículas no fundidas de titania y el sustrato. De esta imagen es importante destacar que se necesitaron 100uN para penetrar hasta 30 nm de estos las partículas no fundidas o aglomerados, mientras que con esta carga se penetraron los splats y el sustrato a 8 nm y 10 nm respectivamente. Lo anterior evidencia que estos objetos de irregular morfología es titania no fundida y mal cohesionada, a diferencia de los splats cuya morfología y cohesión evidencia ser hasta el momento la de un cerámico de alta dureza. Siendo el mismo material (óxido de titanio) el de los splats y el de los

aglomerados, este segundo es un fenómeno no deseado en las primeras etapas de fabricación de un recubrimiento por rociado térmico. Haciendo uso del método de Oliver y Pharr y con los resultados de éste, el análisis Weibull, (ver *Figura 51* y *Figura 52*) se determinó la dureza (H) y el módulo de elasticidad reducido (E_r) promedio del sustrato y la titanía como splat y como aglomerado.

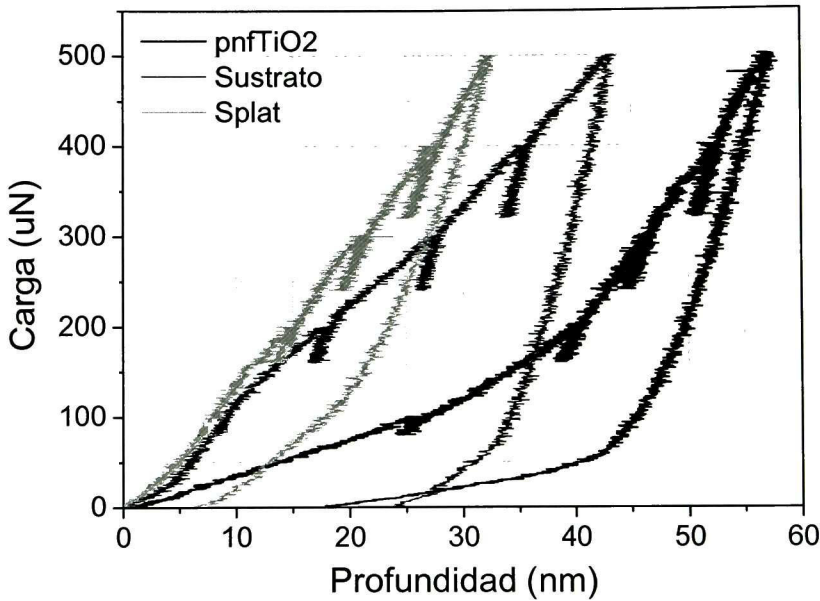


Figura 50. Curvas de carga vs desplazamiento en indentación multi-carga de splats de titanía, aglomerados de titanía y del sustrato metálico.

Llevando a cabo un ajuste lineal del factor Weibull (FW) en función del logaritmo natural de las propiedades mecánicas E_r y H y analizando este ajuste cuando $FW=0$, se puede encontrar la media de estas propiedades para los 3 objetos de estudio. En el caso de E_r y basados en la *Figura 51* podemos calcular esta propiedad promedio así:

$$FW = m[\ln(E_r)] + b$$

$$FW = 0$$

$$\ln(E_r) = -\frac{b}{m}$$

$E_r = e^{-b/m}$ Realizando este mismo análisis para la dureza y basados en la *Figura 51* se tiene que

$$FW = m[\ln(H)] + b$$

$$FW = 0$$

$$\ln(H) = -\frac{b}{m}$$

$$H = e^{-b/m}$$

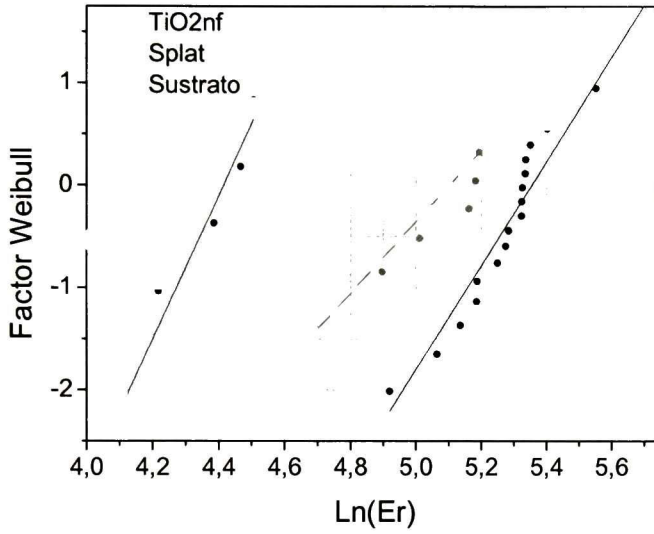


Figura 51. Análisis Weibull módulo de elasticidad reducido (E_r) de splats de titanio, aglomerados de titanio y del sustrato metálico

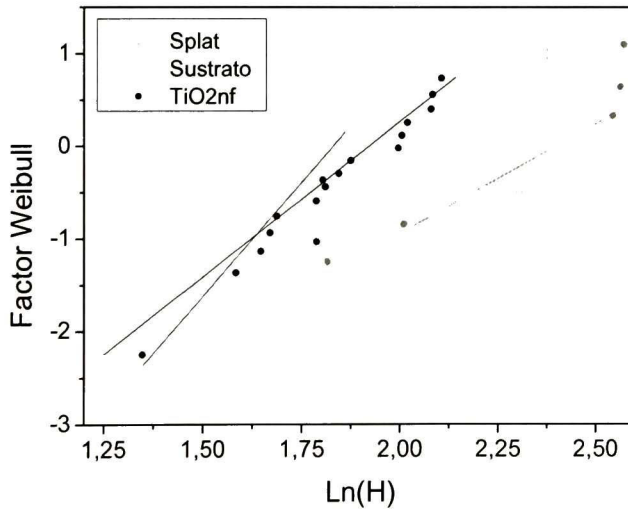


Figura 52. Análisis Weibull dureza (H) reducido de splats de titanio, aglomerados de titanio y del sustrato metálico.

En la *Tabla 9* se encuentran los resultados de este análisis

Tabla 9. Valores de E_r y H encontrados por análisis Weibull para los aglomerados y splats de titania y para el sustrato usado.

Propiedad/Objeto	Aglomerado TiO₂	Splat TiO₂	Sustrato
Er (GPa)	82.54	165.96	211.22
H (GPa)	6.22	10.99	6.82

En cuanto al E_r es mayor el valor del sustrato que el del splat de titania. Este resultado es congruente teniendo en cuenta que el sustrato es un metal y el splat un cerámico fundido más frágil. El valor encontrado en el óxido de titanio no fundido no es destacable ya que es un aglomerado sin cohesión, que falla irreversiblemente y cede ante una carga muy baja (Ver *Figura 50*). Además de que estos hallazgos son muy similares a algunos encontrados en estudios de propiedades mecánicas de recubrimientos de TiO₂ por rociado térmico [58], nos ayuda a determinar criterios de selección para la condición que deseamos sea la escogida como la óptima en las primeras etapas de fabricación recubrimiento. Es entonces de concluir que se buscará optimizar las 8 condiciones con el objetivo de obtener recubrimientos en cuyas primeras etapas exista la menor cantidad de titania no fundida y la mayor cantidad de splats.

d. Efecto del precalentamiento del sustrato en la eficiencia de depósito.

La *Figura 53* muestra la medición de la huella de la pistola o el ancho la traza de la pasada dejada por la pistola DJ2700. Se midió esta respuesta en las muestras en donde no se precalentó el sustrato, puntos azules de la gráfica. Se descartaron en el reporte las trazas por debajo de 9 mm ya que se consideran no relevantes para la presente investigación. Como se puede evidenciar, el precalentamiento del sustrato aumenta considerablemente la traza de depósito y por ende la eficiencia del proceso: más cantidad de material se adhiere a los sustratos que fueron precalentados. La máxima diferencia de esta respuesta es de 3 mm y cabe

mencionar que tanto el análisis de las muestras y su réplica tienen un comportamiento similar en cada condición. Más adelante se hará un análisis detallado en cuanto a la relación de la traza con los parámetros de depósito.

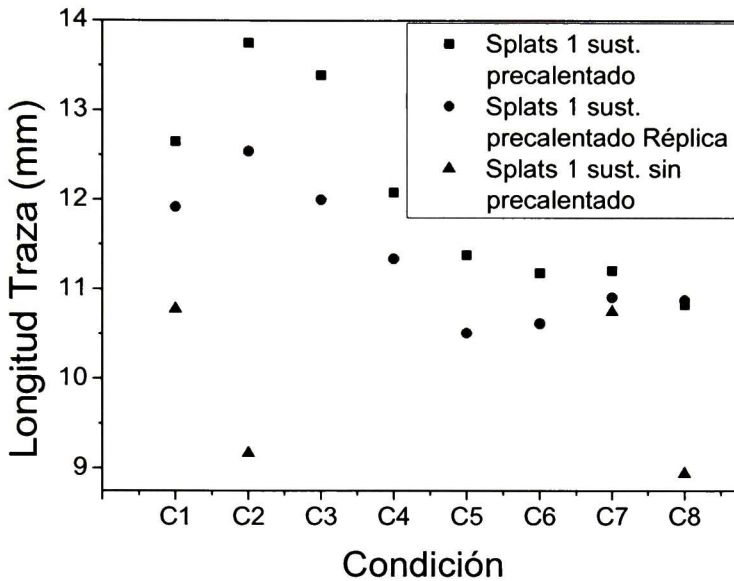


Figura 53. Longitud traza análisis splats en sustratos precalentados y sin precalentar.

c. Efecto del precalentamiento del sustrato en la formación de splats

De la cuantificación espacial de splats mostrada en la Figura 54 se demuestra que bajo todas las condiciones del diseño experimental en las cuales se analizaron las primeras etapas de fabricación del recubrimiento o, el depósito de splats, en las que se precalentó el sustrato a 300 °C, se adhieren más partículas que forman splats en comparación a los sustratos no precalentados. Condición por condición es evidente el aumento en formación de splats. Considerando los resultados obtenidos y los análisis realizados, fue posible detectar el efecto positivo del precalentamiento del sustrato, por lo que para etapas posteriores se fijará la temperatura del sustrato a 300°C.

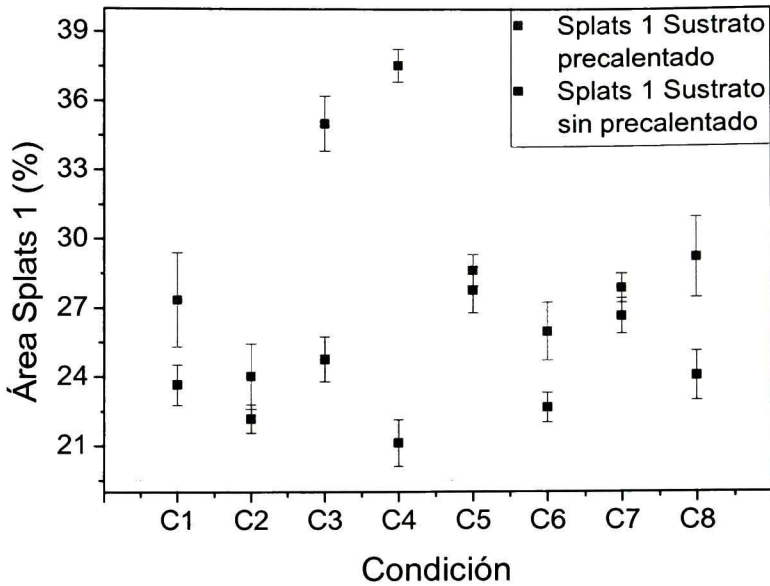


Figura 54. Porcentaje de splats en el procesamiento de imágenes.

Como parte del futuro trabajo para continuar la presente investigación, se debe optimizar la temperatura de precalentado del sustrato haciendo uso del mejor resultado obtenido de este trabajo, en función de las respuestas de ancho de traza, y porcentaje de splats encontrados en las muestras. Lo anterior propuesto es básicamente encontrar la temperatura de transición [71], para el óxido de titanio depositado por rociado térmico HVOF

3.3.2. Etapa II: Polvo filtrado (Tamaño de partícula $5\mu\text{m} \leq x \leq 25\mu\text{m}$)

Teniendo en cuenta los resultados del anterior análisis, depositando TiO_2 con un tamaño de partícula sin filtrar, se concluyó que se debía disminuir el tamaño de partícula del polvo precursor y hacer el mismo estudio. Llevar a cabo este mismo análisis con un tamaño de partícula diferente, permite reafirmar conclusiones hechas en el anterior apartado y explorar una segunda variable en la optimización, el tamaño de partícula. Seguido al análisis realizado por microscopía óptica, electrónica y de nanoindentación, se evidenció que había una formación de splats de diferentes tamaños. La hipótesis propuesta fue que grandes partículas a

proyectar de titania, no alcanzaban a tener transformaciones de estado a uno semilíquido o líquido. Debido a lo anterior, se realizó una exploración bibliográfica (ver *Figura 55*) para conocer los tamaños de partícula utilizados en la fabricación de recubrimientos de óxido de titanio por rociado térmico HVOF.

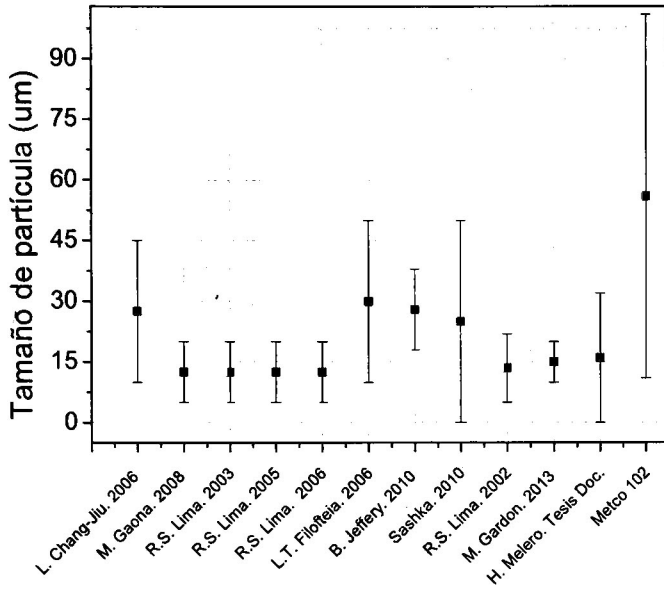


Figura 55. Resumen revisión bibliográfica tamaño de partícula en la fabricación de recubrimientos de TiO_2 por rociado térmico.

Una segunda hipótesis que se planteó, fue que era posible aproximarse al diámetro de partícula que había formado el splat, determinando su volumen, tomándolo como el de una esfera y con este valor determinar el diámetro de esa esfera (ver *Figura 56*) Por medio de nanoindentación se pudo determinar la altura y el diámetro de 8 splats y aproximar la geometría de un splat a un cilindro, El volumen calculado se igualo al de una esfera y se determinó el diámetro de la última.

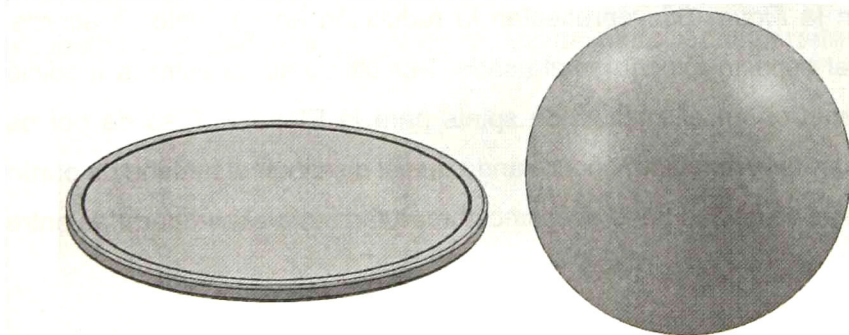


Figura 56. Hipótesis de una partícula esférica que forma un splat.

La Tabla 10 muestra las mediciones y cálculos realizados en la aproximación del diámetro de las partículas que formaron splats en la anterior etapa. Se parte de la hipótesis que los splats son perfectamente cilíndricos y las partículas en vuelo perfectamente esféricas. Con base a esta aproximación y a la revisión bibliográfica presentada arriba, se filtró el polvo Metco 102 haciendo uso de una malla de 25 μm .

Tabla 10. Cálculo del diámetro de una esfera a partir del volumen de un splat.

Splat					Esfera	
Splat	diámetro	radio	altura	volumen	Volumen	Radio
μm					μm	
S1	21,55	10,775	0,25	92,24826975	92,24827	4,6928991
S2	23,71	11,855	0,31	138,1042123	138,10421	5,7420314
S3	21,95	10,975	0,25	95,6584174	95,658417	4,7788533
S4	6,33	3,165	0,31	9,849832162	9,8498322	1,5334743
S5	6,293	3,1465	0,35	10,82360115	10,823601	1,6074889
S6	8,5151	4,25755	0,37	21,20636589	21,206366	2,2500658
S7	27,89	13,945	0,27	163,1117933	163,11179	6,2402901
S8	37,3	18,65	1,32	1446,714124	1446,7141	18,58461

La medición de las partículas filtradas se muestra en la *morfología irregular*.

Usando el mismo espacio experimental de parámetros con el que se fabricaron las 8 condiciones de la etapa 1, se fabricaron muestras de splats con distribución de partícula $-25 \mu\text{m} +5 \mu\text{m}$, a lo que se le denominó etapa 2. Como se realizó en la anterior etapa, se hizo una exploración y cuantificación por microscopía óptica de lo hallado en las imágenes. Las mediciones de velocidad y temperatura que se muestran en la Figura 58, representan la reducción en sus valores acorde a la reducción del espacio experimental usado. Por último se muestra la medición de dichos parámetros en el análisis de splats para la Etapa 2, (uso de polvos con tamaño de partícula reducido) encontrando que al disminuir el tamaño de partículas, las respuestas velocidad tiene el mismo comportamiento al compararlas entre sí.

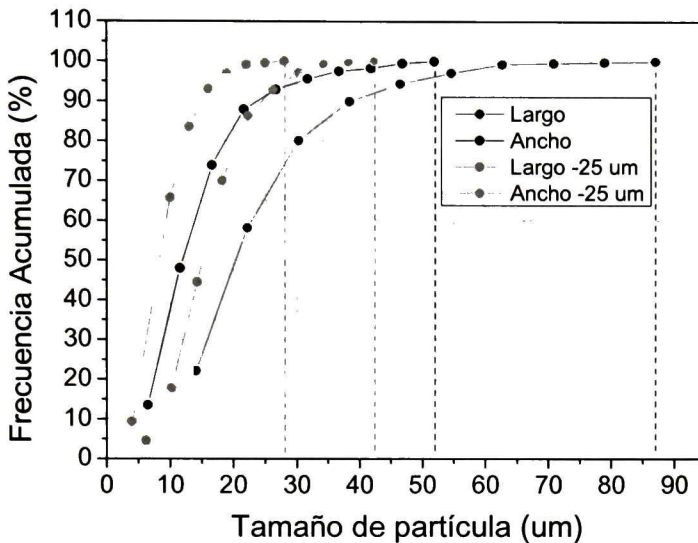


Figura 57. Esta gráfica de frecuencia acumulada en el tamaño de partícula muestra la considerable reducción del tamaño de partícula tanto en la medida del ancho como el largo de estas con morfología irregular.

Usando el mismo espacio experimental de parámetros con el que se fabricaron las 8 condiciones de la etapa 1, se fabricaron muestras de splats con distribución de partícula $-25 \mu\text{m} +5 \mu\text{m}$, a lo que se le denominó etapa 2. Como se realizó en la anterior etapa, se hizo una exploración y cuantificación por microscopía óptica de lo hallado en las imágenes. Las mediciones de velocidad y temperatura que se muestran en la Figura 58, representan la reducción en sus valores acorde a la reducción del espacio experimental usado. Por último se muestra la medición de dichos parámetros en el análisis de splats para la Etapa 2, (uso de polvos con tamaño de partícula reducido) encontrando que al disminuir el tamaño de partículas, las respuestas velocidad tiene el mismo comportamiento al compararlas entre sí.

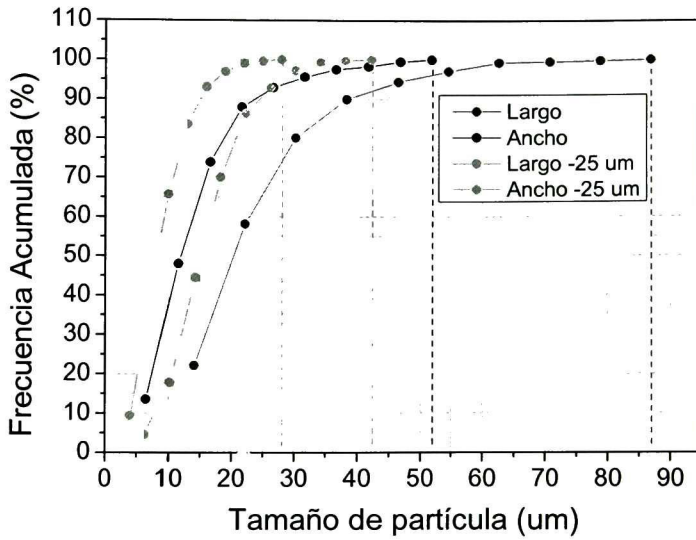


Figura 57. Frecuencia acumulada largo y ancho partículas de TiO2 Metco 102 filtrado < 25 µm y sin filtrar.

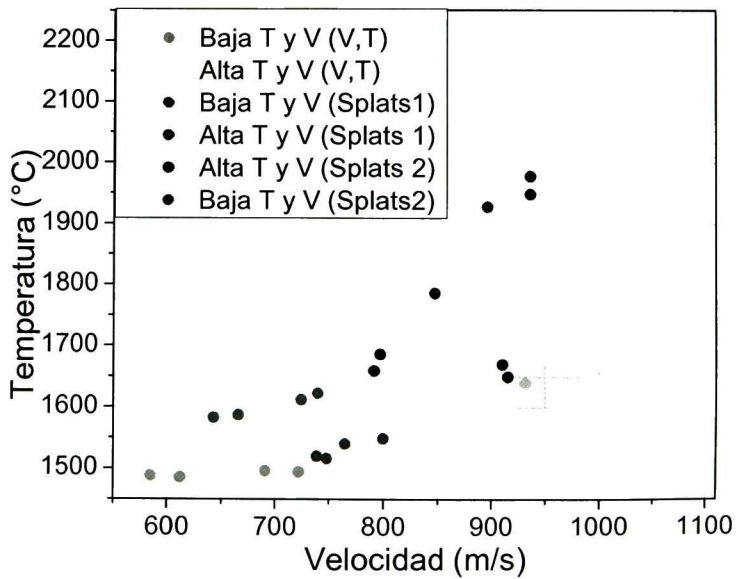


Figura 58. Medición de V y T en los 3 espacios experimentales estudiados.

a. Evaluación por microscopía óptica

Como es de esperarse, la reducción en el tamaño de partícula genera splats más pequeños. Es de recordar que debido al aumento en la traza esta medición se realizó a 2 mm más desde el del centro hacia el fin de la traza, que la que se llevó a cabo en la etapa 1. Se puede concluir entonces que se tiene una similar distribución de partículas adheridas a una mayor distancia del centro del sustrato, lo cual representa como resultado experimental la afirmación del aumento en la eficiencia de depósito. En estos aumentos, se tiene una imagen amplia de las partículas depositadas en el sustrato (ver *Figura 59* y *Figura 60*), por lo cual un análisis más objetivo se llevará a cabo en el procesamiento digital de las imágenes. De los primeros resultados, se empezó a discernir de la hipótesis que a menores tamaños de partícula se aumentaría el número de splats formados en el proceso.

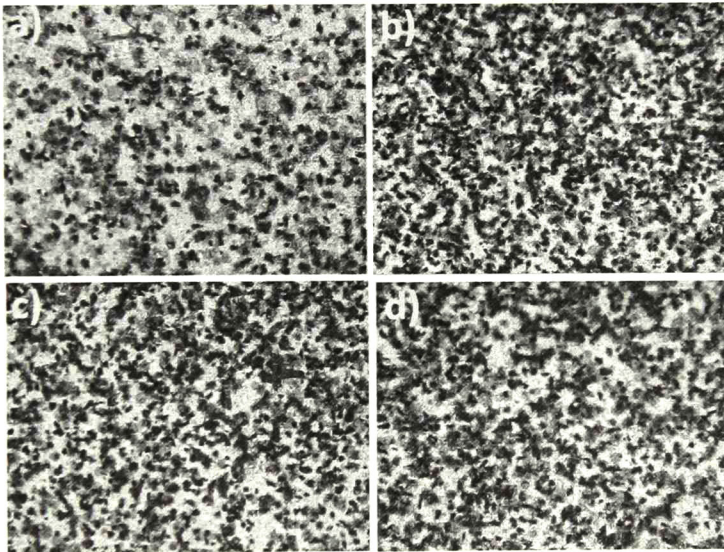


Figura 59. Imágenes de microscopía óptica 10x análisis splats Etapa 2 rociados bajo las condiciones a) 3, b) 4, c) 6 y d) 5. (SOD 25 cm, velocidad 700 m/s – 800 m/s y temperatura (1500 °C – 1550 °C).

Lo anterior se debe a que, a pesar de que se está disminuyendo el tamaño de partícula, no se está reduciendo la cantidad de masa en el tiempo que se encuentra expuesta a la pluma de la proyección térmica, es decir, la misma energía térmica sigue siendo expuesta a la misma cantidad de masa, parámetro controlable PFR.

Las condiciones de alta velocidad y temperatura, muestran en su traza, aumentos de cantidad de partículas depositadas en los sustratos en comparación a los de la etapa 1. El análisis de este aumento se va a explicar más a detalle en el estudio de las respuestas de las dos etapas en la fabricación, optimización y análisis de las primeras etapas de depósito del recubrimiento o splats.

Cualitativamente, a aumentos de 50x para la etapa 2, se puede evidenciar que se reducen, considerablemente, los fenómenos indeseados de salpicadura en splats para las condiciones de baja energía *Figura 61* Se puede considerar que las partículas pudieron cambiar su energía térmica o cinética pero su estado físico era el adecuado en lo que se busca, respecto a las primeras etapas de construcción para recubrimientos por rociado térmico.

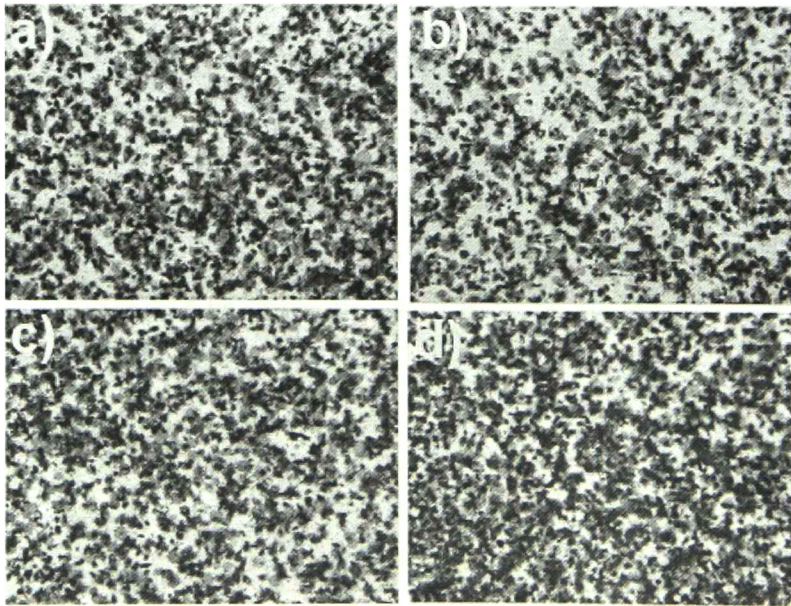


Figura 60. Imágenes de microscopía óptica 10x análisis splats Etapa 2 rociados bajo las condiciones a) 1, b) 2, c) 7 y d) 8. (SOD 18 cm, velocidad 910 m/s – 970 m/s y de temperatura de 1650 °C -1990 °C)

En comparación a la etapa 1 de estas imágenes, también es importante resaltar que se muestran mayores eventos de superposición o contacto inter-splat, un factor deseado teniendo en cuenta la dinámica de crecimiento del depósito recubrimiento y más aún, para la aplicación como recubrimiento enlace. Es de recordar, que al

augmentar el traslape de splats, se obtienen depósitos más densos y menos porosos, objetivo de la optimización del recubrimiento enlace de titania en el sistema TiO_2/HAp para aplicaciones biomédicas.

Las condiciones de alta velocidad y temperatura, muestran los mayores efectos de salpicadura que se han explorado en el trabajo, en lo que respecta al análisis de splats. Cualitativamente se pueden ir descartando estas condiciones en el depósito de la titania con distribución de tamaño de partícula $-25 \mu\text{m} +5 \mu\text{m}$, sin embargo, como no se quiere perder información en el diseño de experimentos para lograr un mayor entendimiento de los fenómenos involucrados en el proceso de rociado térmico HVOF, en la optimización de respuesta múltiple y en el estudio de la influencia de los factores estudiados, no se descarta ningún resultado.

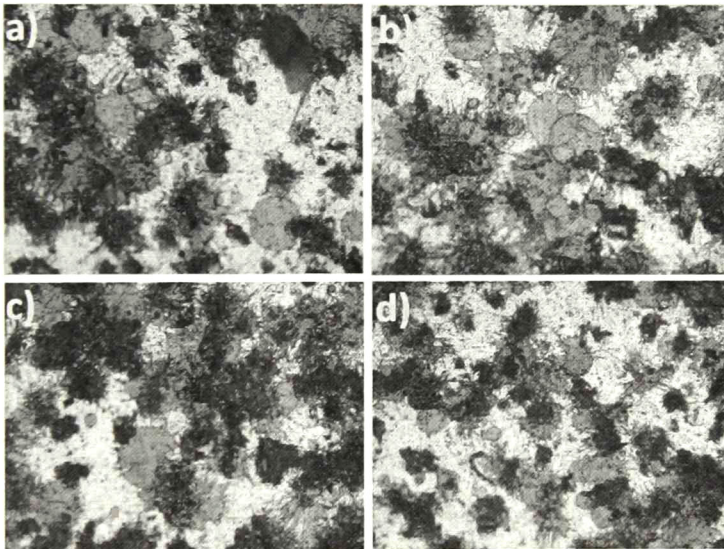


Figura 61. Imágenes de microscopía óptica 50x análisis splats Etapa 2 rociados bajo las condiciones a) 3, b) 4, c) 6 y d) 5. (SOD 25 cm, velocidad 700 m/s – 800 m/s y temperatura (1500 °C – 1550 °C)).

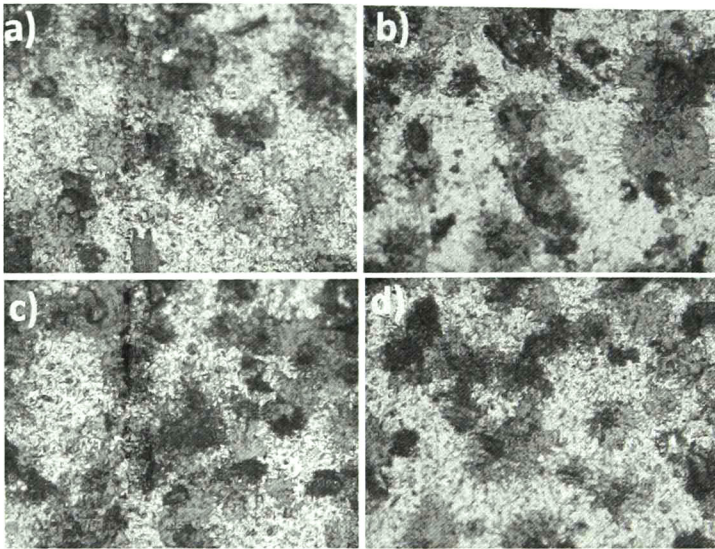


Figura 62. Imágenes de microscopía óptica 50x análisis splats Etapa 2 rociados bajo las condiciones a) 1, b) 2, c) 7 y d) 8. (SOD 18 cm, velocidad 910 m/s – 970 m/s y de temperatura de 1650 °C -1990 °C).

b. Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido en esta segunda etapa, muestran la formación de splats casi perfectos en su geometría en forma de disco en la superficie evaluada (ver *Figura 63a*). También, se puede notar con claridad el traslape de splats de similar tamaño (ver *Figura 63b*) o de diferente tamaño (ver *Figura 63c*). El que se presente este tipo de interacciones inter-splat, es evidencia de un deseado intercambio de energía entre la pluma y partículas en vuelo previas al depósito, en el rango de distribución del tamaño utilizado. En la *Figura 63c* se muestra un Splat de aproximadamente 20 μm de diámetro con una excelente geometría para su aplicación. Además, el tener otra de estas formas de disco en su superficie de diferente tamaño pero casi igual geometría, es prueba de que la primera es una partícula densa, que no fue afectada por el impacto de otras partículas de TiO_2 y cuya morfología expone las fronteras de grano generadas en el proceso de enfriamiento. Esta última característica, habla de una tasa de enfriamiento apropiada y por ende una adecuada selección de temperatura en el

precalentamiento del sustrato. No se da por supuesto que esta es la temperatura óptima pero que si es un valor cercano, evidenciado así mismo en la *Figura 63d*.

En comparación con los splats depositados en la etapa 1, las muestras fabricadas bajo la reducción de las partículas, etapa 2, muestra mayor número de fenómenos inter splat, es decir un depósito adecuado de partículas que impactaron en un estado semi-fundido y posteriormente se empezaron a traslapar para dar lugar a la formación del recubrimiento.

En esta segunda etapa los traslapes no se vieron aislados entre un par de partículas, por el contrario, se observaron traslapes de hasta 8 partículas que impactaron el sustrato y formaron splats como lo muestra la *Figura 64*. Igualmente, se pueden distinguir partículas cuya morfología demuestra que impactaron el recubrimiento sin estar en un estado líquido o semi-líquido. El área superficial de estos aglomerados es muy pequeño en comparación con los splats formados y se cree que al encontrarse en continuo incremento de la temperatura por el paso de la pluma, y el impacto de material en vuelo a alta energía del proceso, se adherirán al recubrimiento y se transformaran a partículas más adecuadas en la arquitectura de la estructura deseada. Es evidente como los límites visibles de los discos individuales, se deforman por encontrarse encima de más titania, pero esto no afecta ni la morfología ni la cohesión del material que paso a formar el traslape de TiO_2 . El material sufrió una deformación plástica sin romper su superficie y sin afectar a los splats sobre los que se encuentra.

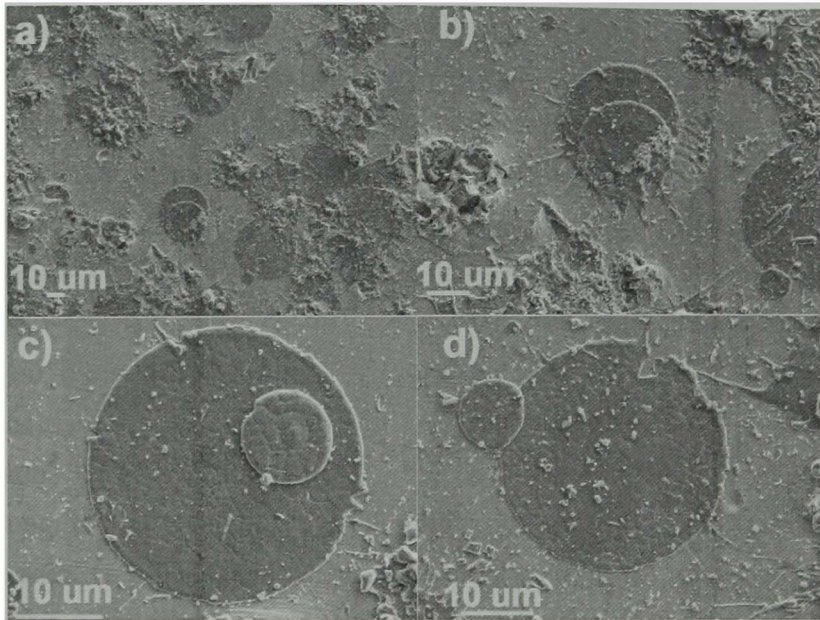


Figura 63. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) Etapa 2 de a) Imagen general depósitos de splats y aglomerados b) Imagen general traslape de splats, c) formación de splat con otro de menor tamaño y d) formación de splat con otro de menor tamaño en el límite.

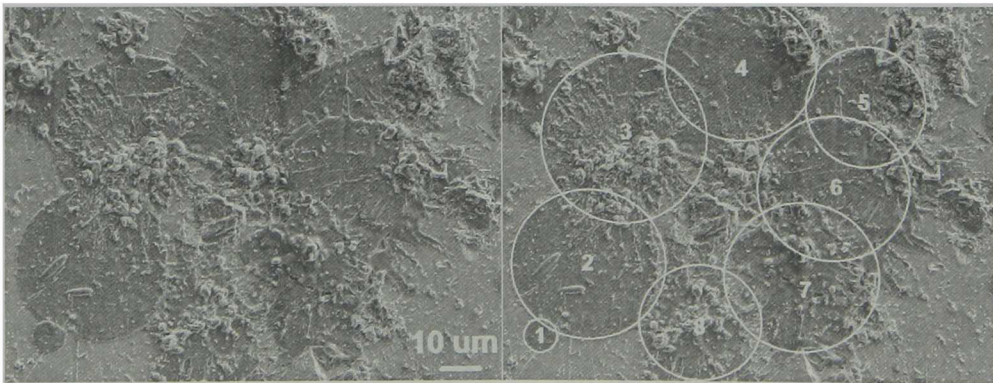


Figura 64. Imagen SEM traslape de 8 splats.

3.4. Análisis y Optimización de respuesta múltiple de splats Etapas I y II

En este inciso se pretende dar un panorama amplio al lector, en el cual, se relacionan los parámetros de entrada (PFR, SOD F/O) con las respuestas de primera optimización, velocidad y temperatura, porcentaje de splats, porcentaje de partícula no fundida y ancho de la traza al paso de la pistola o huella de la pluma en el proceso. Se busca pues describir la influencia de los parámetros controlados en las respuestas a analizar propuestas. Así pues, se muestran las gráficas con el espacio experimental y sus respuestas y primarias y posteriormente se analiza el comportamiento de la variable secundaria estudiada. La primera respuesta a estudiar es el ancho de la traza que deja el paso de la pluma a una pasada sobre los sustratos.

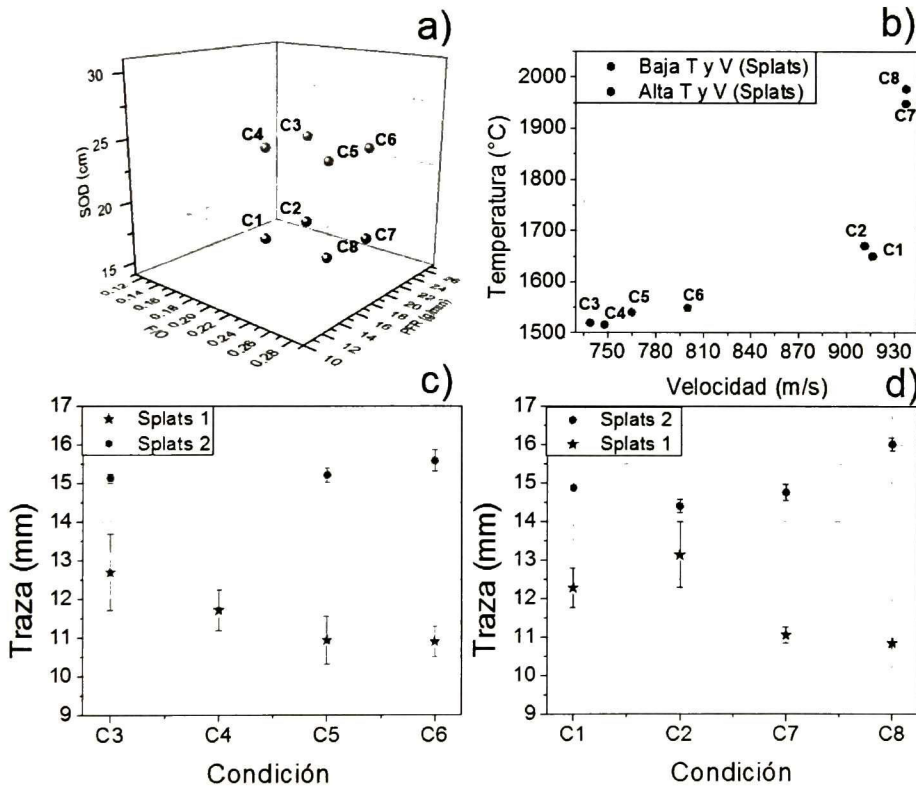


Figura 65. Análisis de respuesta: Ancho de traza. a) Espacio experimental. b) Velocidad y temperatura condiciones (C1-C8). c) Respuesta grupo de baja temperatura y velocidad. d) Respuesta grupo de alta temperatura y velocidad.

Este ancho brinda información de la cantidad de área que se pudo cubrir a un solo paso del proceso, o la cantidad de material que se pudo adherir en la proyección. Debido a lo anterior, es más eficiente aquella condición cuyo ancho de traza sea mayor. La evidencia experimental que más se destaca en esta medición, es que la disminución de distribución de tamaño de partícula, aumentó considerablemente el ancho de la traza en todas las condiciones. Tanto en las de alta temperatura como de baja temperatura (ver *Figura 65b*), la traza tiene un ancho promedio de casi 15,5 mm (ver *Figura 65c* *Figura 65d*). En cuanto a los splats de la Etapa 1, las variaciones de traza son mucho más notorias, debido, posiblemente, a la alta variación de tamaños de partículas que se encuentran en el polvo.

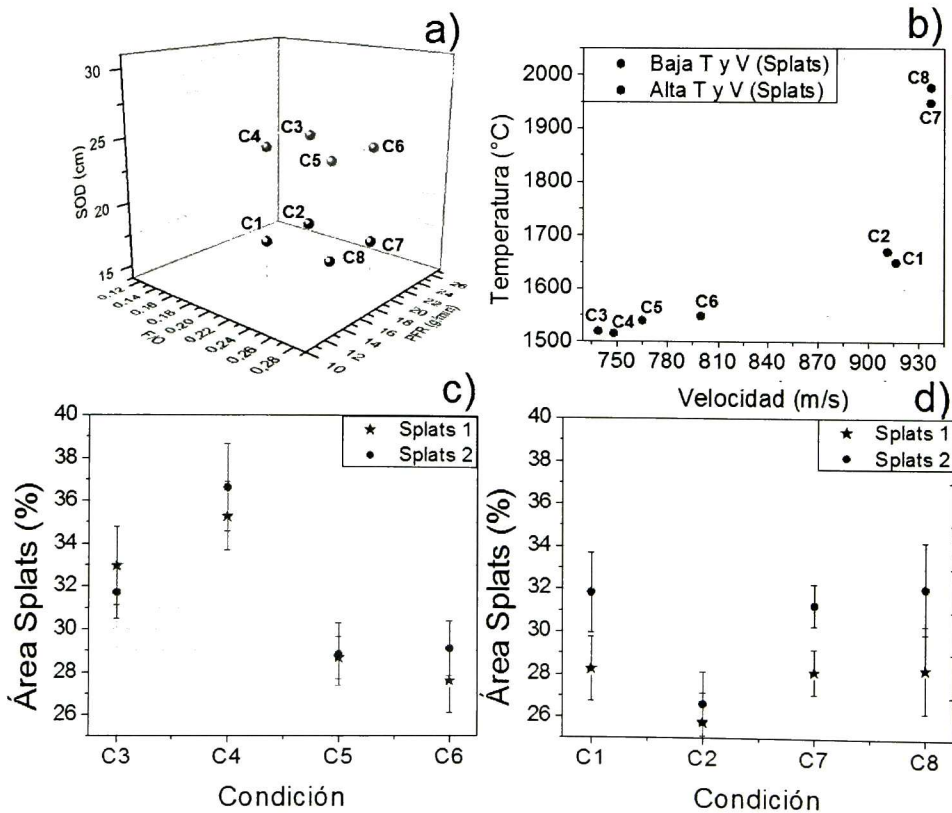


Figura 66. Análisis de respuesta: Área de splats. a) Espacio experimental. b) Velocidad y temperatura condiciones (C1-C8). c) Respuesta grupo de baja temperatura y velocidad. d) Respuesta grupo de alta temperatura y velocidad.

Son partículas muy grandes o muy pequeñas en interacción con la pluma, influyendo en la velocidad, temperatura y presión del sistema. Dicha aleatoriedad de tamaños de polvo hace que el ancho de la huella del proceso también sea más aleatoria alrededor de un promedio como lo es el de 13 mm (ver Figura 65c Figura 65d). Se podría afirmar que altas tazas de alimentación de polvos o PFR aumentarían la cantidad de polvo depositado en el sustrato.

Para el caso de los Etapa 1, el aumento en PFR, solo aumenta la traza a bajos valores de relación F/O. La combinación de velocidad y temperatura en los casos de C2 y C3 permitió una mejor adherencia con el sustrato para las partículas que en C6 Y C7, sea por la velocidad de impacto o por la interacción de temperatura entre el sustrato precalentado y el material en vuelo.

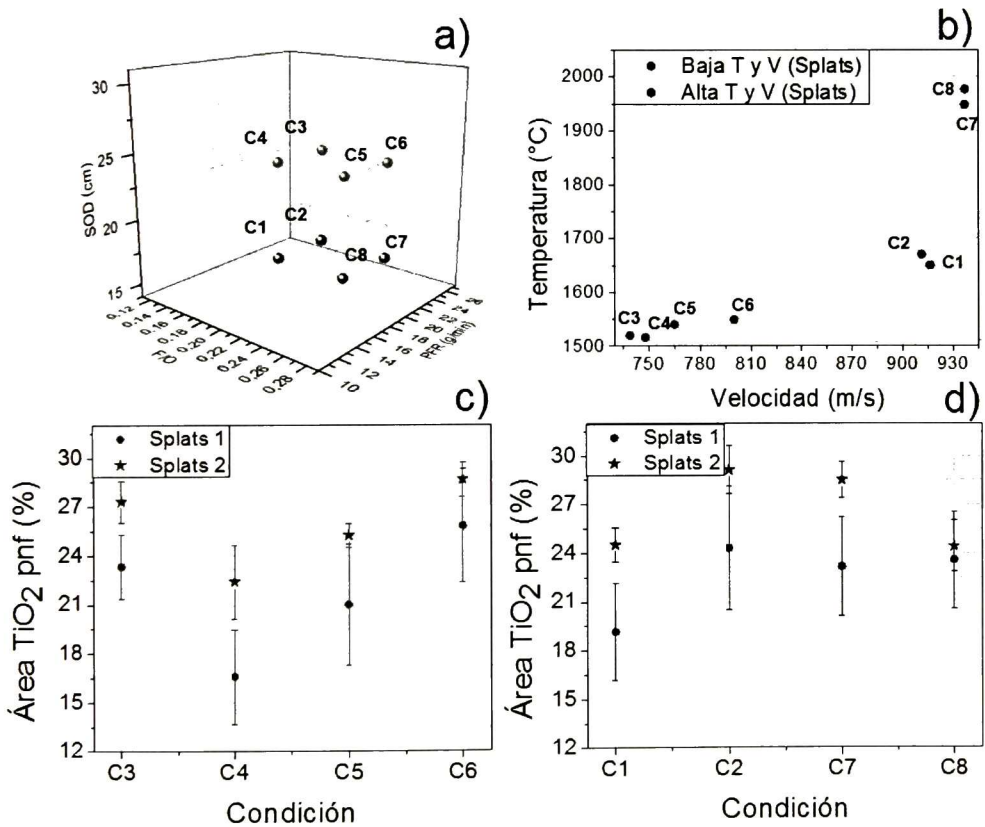


Figura 67. Análisis de respuesta: Área de partículas no fundidas de TiO₂. a) Espacio experimental. b) Velocidad y temperatura condiciones (C1-C8). c) Respuesta grupo de baja temperatura y velocidad. d) Respuesta grupo de alta temperatura y velocidad.

Se debe profundizar en este último análisis debido a que puede contener información relevante en el estudio del recubrimiento enlace de titania. Posteriormente, se pasó a analizar la influencia de los parámetros de entrada, la velocidad y la temperatura, en la cantidad de splats formados sobre la superficie del sustrato, los resultados se encuentran en las *Figura 66c* y *Figura 66d*.

Las condiciones C5 y C6, condiciones de baja velocidad y temperatura, alto valor de SOD y alto valor de relación F/O, presentaron los segundos valores más bajos en porcentaje de área de splats para este grupo, en las dos distribuciones de tamaño de partícula estudiados. Es de alta probabilidad que las mayores velocidades que dentro del grupo de baja V y T, las condiciones C5 y C6 son las que más alta velocidad poseen, por lo que es posible que debido a su permanencia en la llama las partículas no hayan alcanzado un estado semi-fundido. La *Figura 67c*, donde se observa mayor cantidad de partículas adheridas no fundidas de titania en C5 y C6 para las condiciones de baja temperatura y velocidad, demuestra esta afirmación. Esto, exceptuando la comparación con C3, una condición de menor velocidad pero mayor tasa de alimentación de polvos para la titania y por ende más materia en paso a la cual distribuir energía cinética y térmica.

Usando una similar combinación de parámetros a la empleada en C5 y C6 pero reduciendo la relación F/O, es evidente el aumento de splats en la muestra *Figura 66c*. De esta reducción, C3 y C4, la condición C4, con menor PFR, tiene la mayor cantidad de área ocupada por partículas semi-derretidas o derretidas. Tal como se mencionó antes, debido a que C4 cuenta con un valor SOD = 25 cm (valor alto), F/O = 0.21 (valor bajo) y PFR = 10 (valor bajo), son menos partículas en vuelo, con una mayor distancia a recorrer en la pluma (mayor tiempo de exposición), a una baja velocidad. El anterior estudio revela que la anterior combinación, genera la mayor cantidad de splats en el sustrato, en comparación a las otras condiciones del espacio experimental. La anterior tesis, se complementó con la optimización de respuesta múltiple cuyo resultado se presentará más adelante. De la *Figura 66d* se puede afirmar que la combinación de parámetros que más se acerque a los usados en C2, será la menos adecuada a usar en la construcción de recubrimientos de TiO₂. De igual manera las otras condiciones de alta velocidad y temperatura, C1,

C7 y C8 fueron las condiciones en las que más se observaron efectos de salpicadura, lo cual puede explicar por qué de la reducción de porcentaje de splats en el procesamiento de las imágenes digitales. Es de creer que se erosionó material depositado y debido a la alta velocidad, el óxido de titanio impactó, rebotando sin adherirse al sustrato. Se demuestra de los resultados que el anterior análisis es válido para los dos tamaños de partícula usados en la investigación (Splats 1 y Splats 2). Por último, se cuantificó el porcentaje de partículas no fundidas de titania adheridas al metal. La *Figura 67c* y *Figura 67d*, muestran como las condiciones de más alto valor para PFR, C2, C3, C6 y C7, hicieron que más material se adhiriera a la aleación, pero material en un estado indeseado, no semi-fundido o líquido que promocionara la formación de discos, deseada en los recubrimientos por rociado térmico.

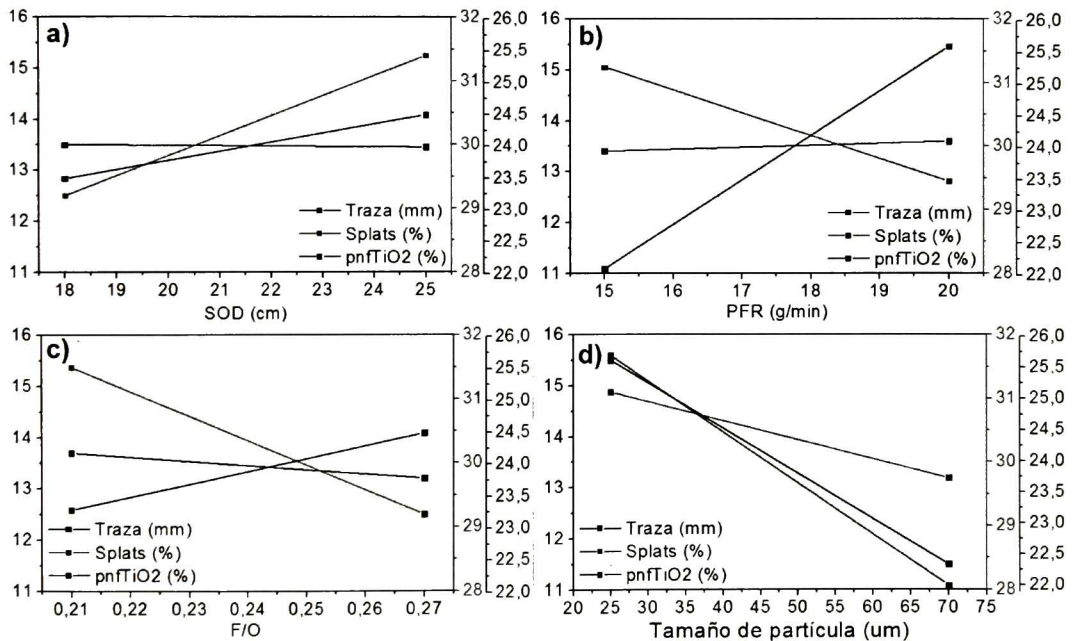


Figura 68. Influencia de los parámetros de entrada en las respuestas medidas: a) Influencia de SOD. b) Influencia de PFR. c) Influencia de F/O y d) Influencia del tamaño de partícula.

Esta alta adherencia de partículas no fundidas se da para las dos distribuciones de tamaño de titania estudiada. De las condiciones con valores bajos de PFR, C4, que a su vez tiene la mayor cantidad de splats en su fabricación, es la que tiene mejor valor de estas partículas no fundidas. De esto se puede decir que de todo el TiO₂ proyectado bajo la combinación de parámetros C4, la mayor cantidad de material

formó splats. Con el objetivo de respaldar estadísticamente los hallazgos y tesis planteadas anteriormente, se muestra a continuación gráficas de los mayores efectos para las tres respuestas estudiadas, debido a los parámetros controlados o parámetros de entrada y su respectiva interpretación.

Se obtuvieron estas gráficas del análisis estadístico realizado en el software Minitab®. Las líneas con mayor pendiente de este análisis, se presentan en aquella respuesta donde el parámetro tiene mayor efecto, permitiendo analizar el cambio que generan los parámetros de entrada en cada respuesta medida de la investigación.

La influencia más notoria para el ancho de la traza, está en el cambio del tamaño de partícula (*Figura 68d*), encontrando un aumento en esta respuesta para valores bajos del parámetro en cuestión. Las otras 3 entradas en el diseño de experimentos tienen un cambio mínimo en dicha respuesta (*Figura 68a, Figura 68b, Figura 68c.*). Para el caso del porcentaje de splats, todos los parámetros de entrada tiene un efecto al cambiarlos de valor bajo al alto. Como se puede ver, para el PFR, relación F/O y tamaño de partícula, se dan los mayores porcentajes de splats (respuesta deseada) en los valores bajos del parámetro *Figura 68b, Figura 68c, y Figura 68d.* Caso contrario del SOD (*Figura 68a*) donde las mayores distancias en el depósito de TiO₂ generan mayor porcentaje de estas partículas adheridas en forma de disco al sustrato.

Para finalizar, el porcentaje de partículas no fundidas de titania es el deseado en valores bajos de SOD, F/O y PFR, *Figura 68a, Figura 68b, Figura 68c*) sin embargo, se incrementa con el aumento de la distribución de tamaño en las partículas. Se relaciona este efecto a que con el valor alto del anterior parámetro de entrada, aumenta la cantidad de material adherido y por ende aumenta tanto el porcentaje de splats como el de partículas no fundidas de óxido de titanio (ver *Figura 68d*).

3.5. Fabricación y análisis de recubrimientos de TiO_2

3.5.1. Etapa I: Polvo sin filtrar (Tamaño de partícula $10\mu\text{m} \leq x \leq 100\mu\text{m}$)

a. Identificación y cuantificación de fases

En una primera aproximación a la identificación de los picos de difracción encontrados en el difractograma de la *Figura 69*, representativo de los recubrimientos fabricados con el polvo sin filtrar (Etapa 1), se encontró relación con los picos de difracción de las fases rutilo, anatasa, magneli del óxido de titanio y los del sustrato base hierro-níquel (Fe-Ni).

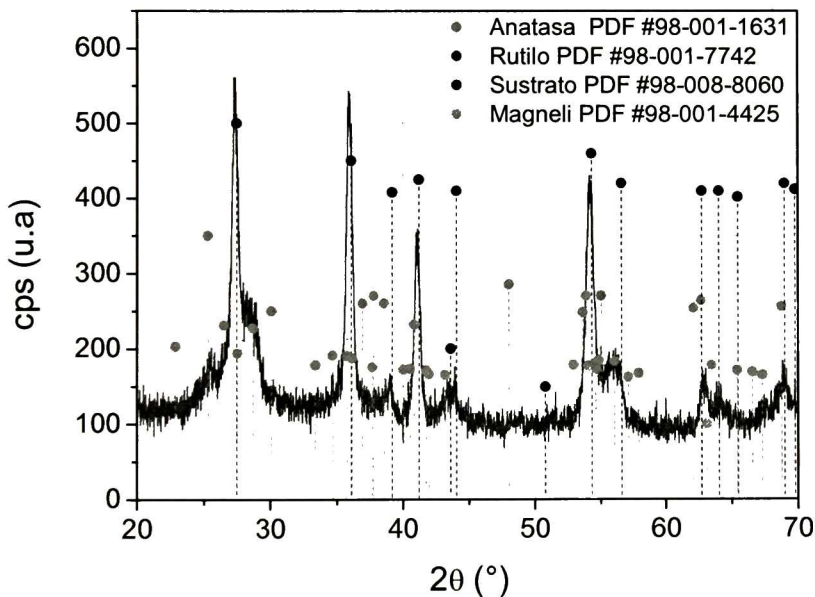


Figura 69. Patrón de difracción de rayos X representativo de los recubrimientos fabricados con polvos de tamaño de partícula sin filtrar (Etapa1)

El aporte de intensidad en el valor $43^\circ 2\theta$, representa una presencia significativa del sustrato. Esto sugiere que el sustrato está sobresaliendo entre el recubrimiento y por ende, el depósito no es eficiente. La fase rutilo es identificable de manera rápida. La intensidad de sus picos y la correspondencia en el difractograma, demuestran una presencia significativa de esta fase. Seguido a esto, se puede evidenciar

también una reducción en fases Magneli como la Ti_9O_{17} y Ti_7O_{13} . Sin embargo, la presencia de la fase Ti_6O_{11} sigue siendo significativa en los recubrimientos fabricados bajo las condiciones de baja velocidad y temperatura (C3, C4, C5 y C6). Para rectificar la anterior afirmación, se llevó a cabo un refinamiento a través del método Rietveld de los patrones de DRX obtenidos. Como se muestra en la *Figura 70*, se confirma de manera confiable, que las condiciones de baja temperatura, tiene un aporte relevante de una fase magneli. Lo anterior puede deberse a que bajo estos parámetros, las partículas no han alcanzado aún las temperaturas para transformarse a una fase estable de rutilo o anatasa en la proyección.

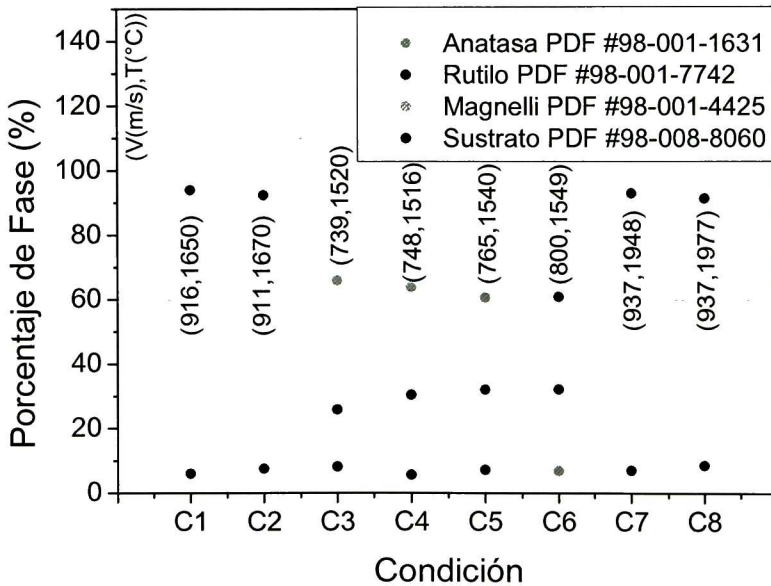


Figura 70. Porcentaje de fases presentes en los recubrimientos de la Etapa 1. Identificación realizada por medio del método Rietveld.

También cabe mencionar que, a pesar de esperar la fase anatasa en estos recubrimientos, el aporte de esta fase es despreciable en la mayoría de los recubrimientos analizados bajo las condiciones de estudio. Tal y como se mencionó anteriormente, hay aportes significativos en intensidad al patrón debido a presencia del sustrato. Se empieza a sospechar que el espesor de estos recubrimientos no es suficiente y permite la exposición del sustrato en la superficie del recubrimiento.

b. Análisis de rugosidad

Debido a que no es posible controlar todos los parámetros en el tratamiento superficial de los sustratos por grit blasting, la previa rugosidad obtenida en estos, varía en un rango de 3 μm de sustrato a sustrato tratado. Es por lo anterior que esta es una respuesta que influenciará en gran medida la rugosidad del recubrimiento final y su respectivo análisis. Como se puede ver en la *Figura 71*, la rugosidad de los recubrimientos se reduce ya que se empiezan a rellenar los valles presentes en el sustrato pre-tratado. Las condiciones en las cuales la rugosidad del recubrimiento se reduce ampliamente con respecto a la del sustrato, son condiciones en las que se logró depositar mayor cantidad de T.O_2 . Contrario a esto, en las condiciones C4, C5 y C2 la rugosidad no cambia significativamente, lo cual, además que no permitirá medir el espesor de los recubrimientos con el micrómetro digital, presenta evidencia de que no se depositó un recubrimiento denso y deseado. Un mayor estudio de esta tesis se realizará en el análisis de espesor a continuación.

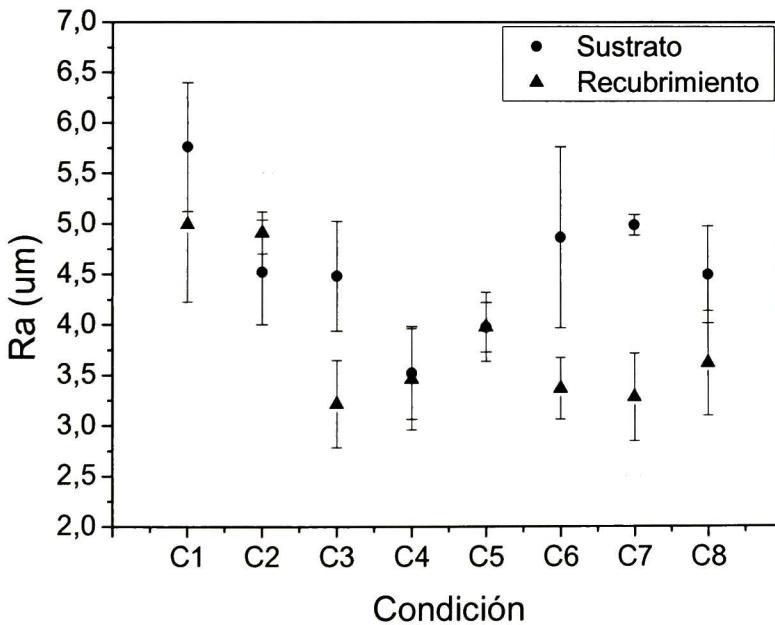


Figura 71. Rugosidad de recubrimientos Etapa 1. Sustrato granallado (antes del depósito) y sustrato con recubrimiento (después del depósito)

c. *Análisis de adherencia*

Se midió la adherencia de 2 tipos de recubrimientos, uno fabricado en condiciones de alta velocidad y temperatura y otro en condiciones de baja velocidad y temperatura. Los resultados obtenidos superaron los 70 MPa en fuerza de adhesión del pegamento epóxico 3M usado en la prueba. Esto quiere decir que el recubrimiento no se despegó del sustrato, sino que, el pegamento falló. Toma fuerza la hipótesis que, debido a que la tensión superficial del pegamento es baja, este penetró los poros del recubrimiento y se adhirió al sustrato, por tal razón la fuerza de adhesión supera la del pegamento a usar en la prueba según la norma ASTM C633. La *Figura 72*, muestra las micrografías de las superficies adheridas en la cabeza plana del tornillo usado y el recubrimiento de titanio. Así mismo se realizó una identificación química cualitativa en diferentes puntos y áreas de las dos caras que estuvieron en contacto. Se encontraron elementos que son pertenecientes al pegamento y no se encontró Titanio (Ti). Con la evidencia de este análisis y las imágenes tomadas, se comprueba que el pegamento epóxico 3M penetra el recubrimiento y que de igual manera, el sustrato sigue expuesto en la superficie del recubrimiento. Según la norma ASTM C633, en estos casos se recomienda utilizar pegamentos no líquidos. Finalmente se consideró impertinente realizar las mismas pruebas en todas las muestras de estudio.

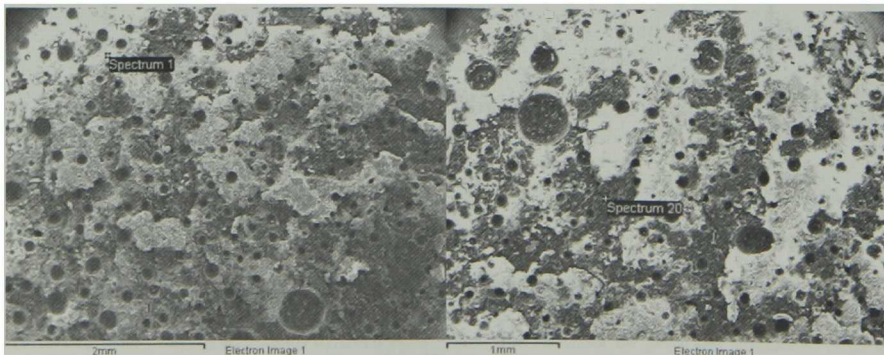


Figura 72. Microscopía Electrónica de Barrido superficies de recubrimiento (izquierda) y cabeza tornillo plano (derecha), posterior a la prueba de adherencia con sistema P.A.T de una muestra de recubrimiento fabricado en la Etapa 1.

d. Análisis de espesor

De las dos resinas utilizadas para el análisis de la sección transversal de los recubrimientos, la resina genérica (ver *Figura 73-2*) muestra tener una mejor distribución en la superficie del recubrimiento, así como generar mejores condiciones de preparación para estudiar la estructura del recubrimiento. Como se puede ver en la *Figura 73-1*, la resina marca Struers, no se adhiere al recubrimiento adecuadamente, sus propiedades físicas y químicas, no permiten una correcta cohesión de los materiales en contacto. Por lo contrario, se genera una grieta en la interfaz estudiada promoviendo el desprendimiento de TiO_2 en la preparación metalográfica necesaria en el estudio propuesto.

También es de resaltar que este análisis preliminar, muestra que la titania llena los valles del recubrimiento (ver *Figura 73-1b*) mas no permite el crecimiento del óxido de titanio deseado.

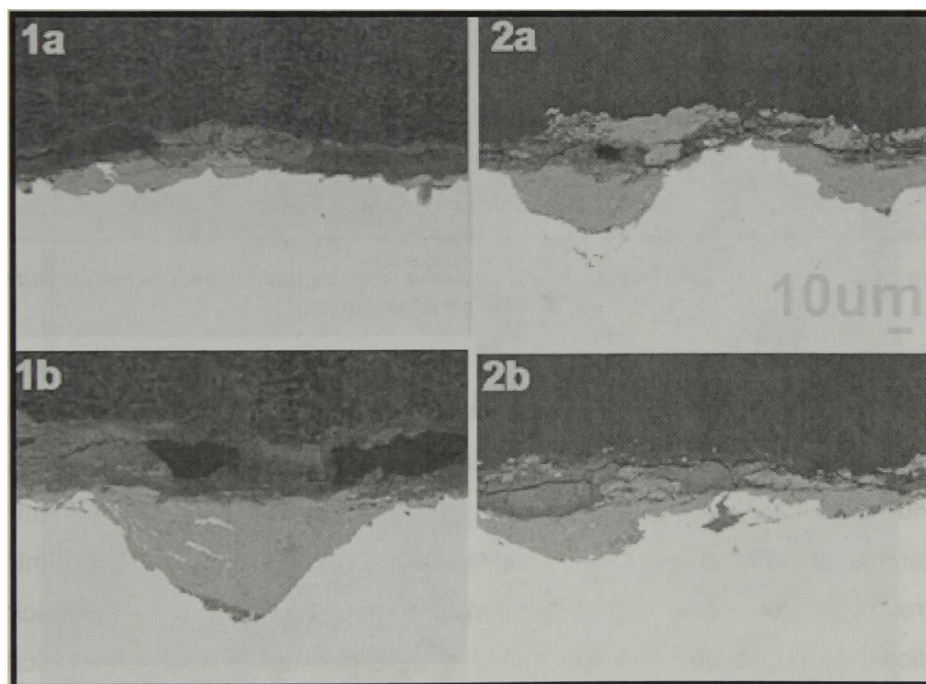


Figura 73. Vista sección transversal en SEM recubrimientos fabricados en la Etapa 1 montados en resina 1. Struers y 2. Genérica.

Las imágenes obtenidas por microscopía SEM de los recubrimientos fabricados bajo las condiciones de alta temperatura y velocidad (ver *Figura 74*), muestran

recubrimientos poco uniformes, delgados, cuyo espesor permite la exposición del sustrato en sectores de alta diferencia valle-pico como se puede evidenciar en las imágenes de los recubrimientos fabricados usando las condiciones C7 y C8 (Es de tener en cuenta que el sustrato metálico está representado por la área más clara de la imagen). Esta evidencia confirma las hipótesis generadas en el estudio microestructural por DRX y en la medición de adherencia. A pesar de las desventajas mencionadas anteriormente, se puede resaltar la alta densidad de los recubrimientos en las zonas donde hay uniformidad en su depósito.

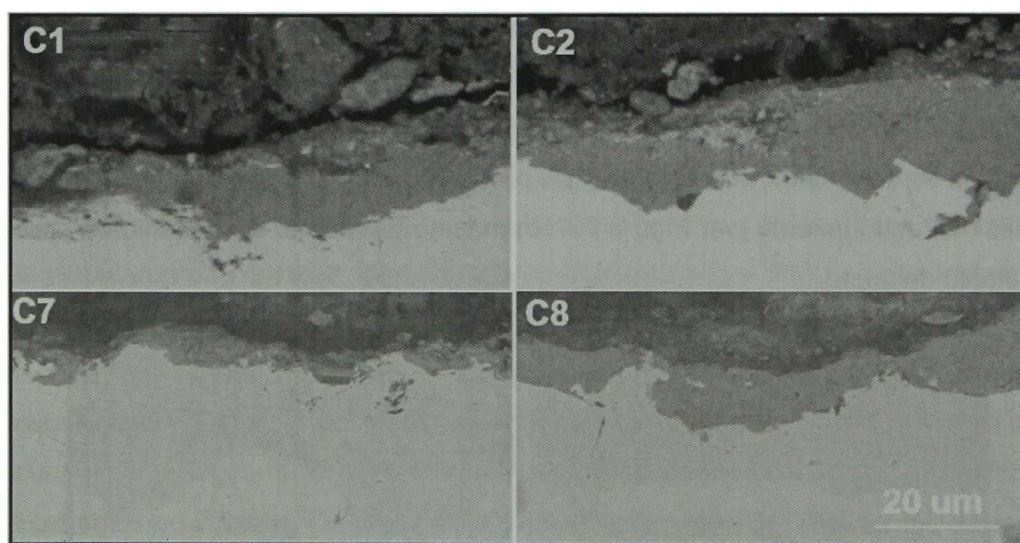


Figura 74. Vista sección transversal en SEM de recubrimientos fabricados alta temperatura y velocidad con polvo sin filtrar (Etapa1).

En cuanto a las imágenes obtenidas de los recubrimientos fabricados bajo las condiciones de baja temperatura y velocidad, se evidencia alta porosidad y cambios importantes en morfología a lo largo de los recubrimientos (ver *Figura 75*). Estos son recubrimientos de muy baja calidad y al igual que en la *Figura 74* también muestran exposiciones de segmentos del sustrato en la superficie del recubrimiento. Cabe recordar que para el recubrimiento enlace de TiO_2 para aplicaciones biomédicas, se busca que sea uno denso que no permita la migración iónica por exposición al sistema biológico. Se cree que las grandes partículas de TiO_2 depositadas provenientes del polvo sin filtrar, no permitieron un crecimiento de

recubrimiento uniforme y solo lograron rellenar los valles de los sustratos tratados para aumentar su rugosidad superficial.

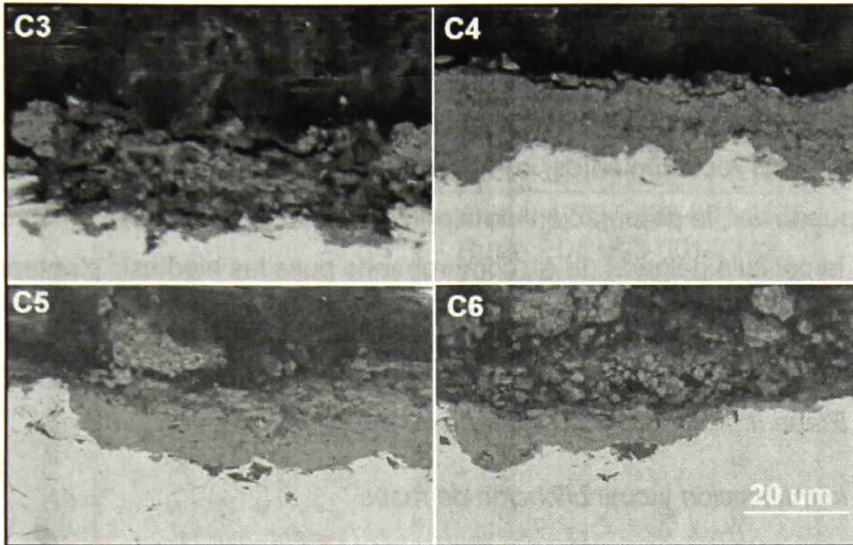


Figura 75. Vista sección transversal en SEM de recubrimientos fabricados baja temperatura y velocidad con polvo sin filtrar (Etapa1).

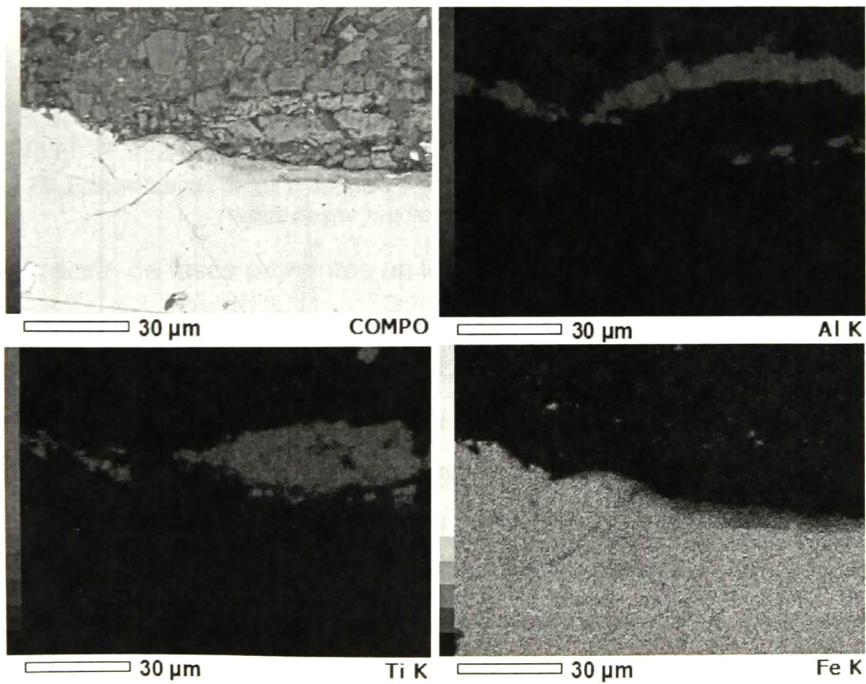


Figura 76. Identificación elemental por WDS en sección transversal de recubrimiento fabricado con tamaño de partícula sin filtrar (Etapa1) y con capa de aluminio crecida por deposición catódica.

Se sospechó que el deficiente estado de los recubrimientos fabricados a partir de polvo de TiO₂ Metco 102 sin filtrar evidenciados en el análisis de espesor, se podía relacionar a un inadecuado tratamiento metalográfico. Para descartar esta tesis, se creció una película delgada de aluminio (sobre la superficie de un recubrimiento y, usando las mismas condiciones de preparación metalográfica para ver la sección transversal de los recubrimientos, se hizo un análisis SEM y WDS (ver *Figura 76*). Como se puede ver, la preparación metalográfica no desprendió ni el recubrimiento de TiO₂ ni la película delgada de Al, comprobando pues las hipótesis planteadas en los anteriores análisis.

3.5.2. Etapa II: Polvo filtrado (Tamaño de partícula $5\mu\text{m} \leq x \leq 25\mu\text{m}$)

a. Identificación y cuantificación de fases

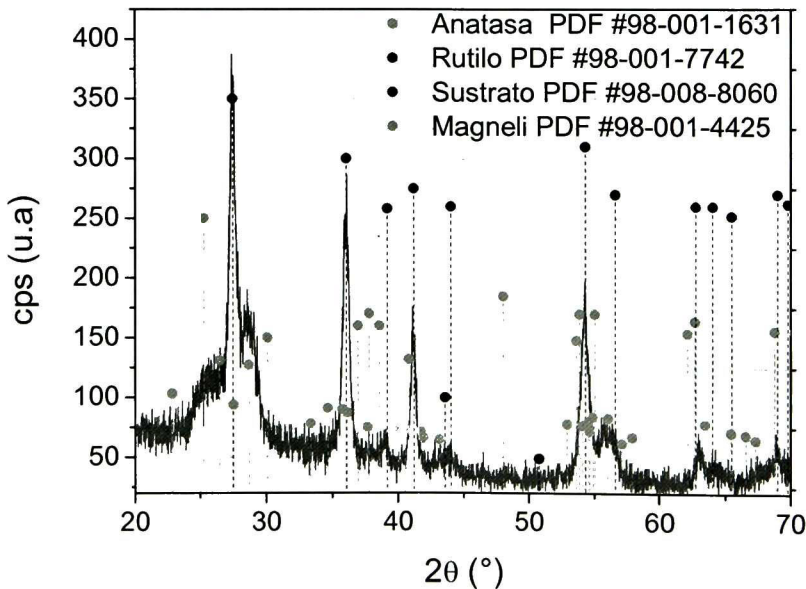


Figura 77. Patrón de difracción de rayos X representativo de los recubrimientos fabricados con polvos de tamaño de partícula filtrado (Etapa2).

En comparación con el patrón de difracción representativo de los recubrimientos fabricados con polvo de TiO₂ sin filtrar, el patrón de la *Figura 77* muestra una reducción considerable de los picos de difracción pertenecientes al sustrato

metálico. Lo anterior, comienza a ser evidencia de que la reducción en el tamaño de partícula, influye en la densidad y espesor del recubrimiento fabricado bajo los mismos parámetros de rociado térmico. En cuanto a las otras fases encontradas, su presencia sigue siendo explicada por los argumentos presentados en inciso 3.5.1.a.

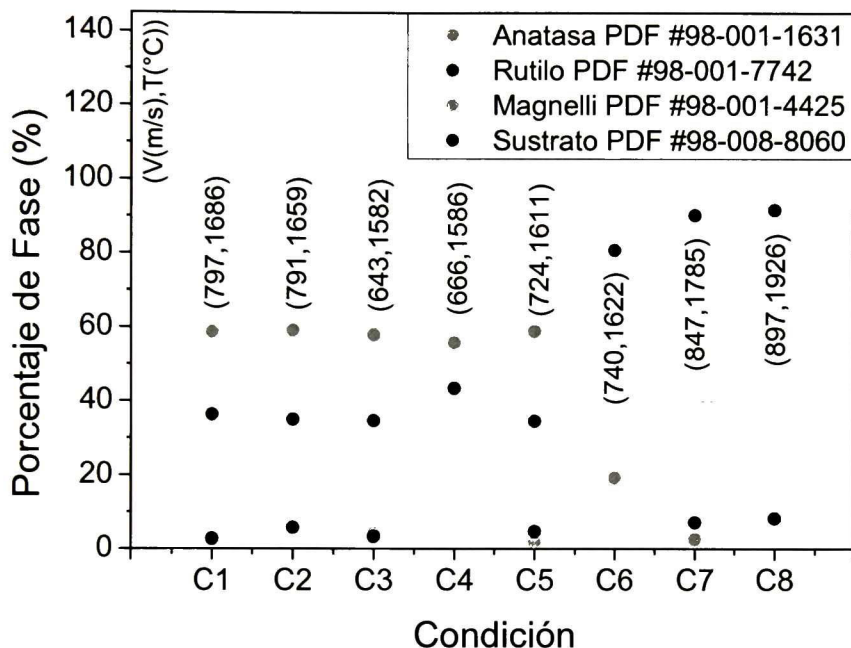


Figura 78. Porcentaje de fases presentes en los recubrimientos de la Etapa 2. Identificación realizada por medio del método Rietveld.

La cuantificación de fases presentes en los recubrimientos fabricados en la etapa 2 (ver la Figura 78), muestra un aumento de la fase magnelli en el grupo de recubrimientos, específicamente en las condiciones de rociado C1 y C2. Las partículas de titanio proyectadas bajo dichas condiciones presentaron similares temperaturas a las medidas en la etapa 1 para las mismas, sin embargo, la velocidad fue menor en casi 200 m/s. La reducción en velocidad representa una reducción en la energía total de las partículas en vuelo. Teniendo en cuenta lo anterior se puede afirmar que esta reducción, minimizó la cantidad de cambio de la estructura presente en el polvo precursor (Metco 102) de la fase magnelli a la rutilo. También es de destacar que en la condición C4, la presencia de la fase

correspondiente al sustrato no es significativa. Lo anterior, sugiere que el sustrato no se encuentra presente en la superficie del recubrimiento. Para la misma condición aumenta la presencia de la fase rutilo debido al aumento en temperatura de las partículas en vuelo depositadas.

Posterior a este análisis se puede concluir que es necesario explorar la condición C4 en aras de aumentar la presencia deseada de fase rutilo. Igualmente, la combinación de una mínima velocidad de partículas en vuelo con una temperatura 15 % menor a la del punto fusión de la titania, permite la fabricación de un recubrimiento que no muestra presencia del sustrato en su superficie.

b. Análisis de rugosidad

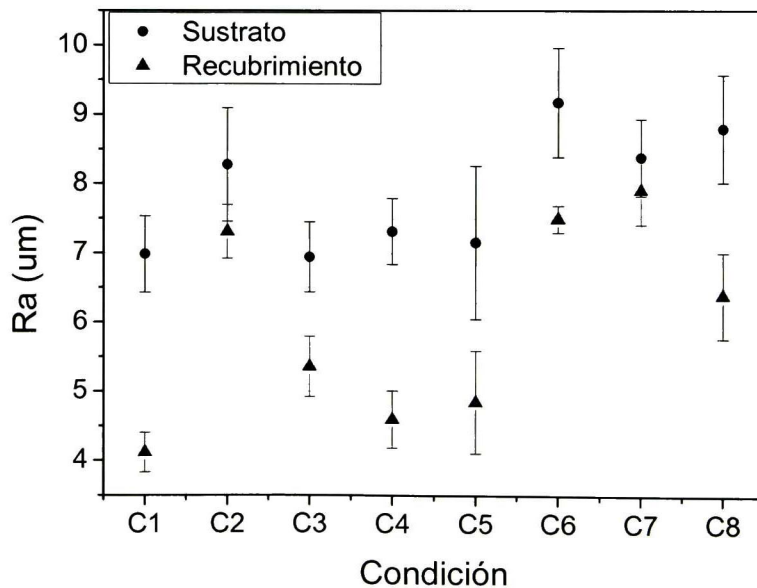


Figura 79. Rugosidad de recubrimientos Etapa 2. Sustrato granallado (antes del depósito) y sustrato con recubrimiento (después del depósito)

En esta segunda etapa, la reducción en el tamaño de partícula, genero recubrimientos con menor rugosidad (ver *Figura 79*). Lo anterior demuestra que se aumentó considerablemente el espesor de los recubrimientos. El tratamiento superficial de los sustratos genero mayor rugosidad en estos en comparación con

el tratamiento de la etapa 1, sin embargo, la rugosidad final de los recubrimientos, es adecuada para el uso de este como recubrimiento enlace en el sistema TiO_2/HAp . Se puede sugerir para estudios futuros reducir el número de pasadas a 8 para aumentar levemente la rugosidad y por ende el anclaje mecánico que tendría con el recubrimiento superior. A excepción de la condición de depósito C1, las condiciones de alta temperatura y velocidad (C2, C7 y C8) generan recubrimientos con mayores rugosidades, es de sugerir entonces que mayores energías de depósito permiten un mejor traslape y contacto inter-splat y por ende el recubrimiento adopta una rugosidad similar a la del sustrato metálico. Esto también es de evidenciar en la condición C6, la de más alta energía entre las condiciones C3, C4, C5 y C6. De igual manera también es de resaltar que la condición de depósito C1 no presente una alta rugosidad, puede representar un error en la medición.

c. Análisis de espesor

Ya que los recubrimientos fabricados haciendo uso del polvo filtrado como segunda etapa generó recubrimientos más uniformes, fue posible realizar la medición de espesor del recubrimiento, midiendo el ancho del sustrato metálico antes y después de la proyección térmica de TiO_2 . La *Figura 80* resume los espesores de recubrimiento obtenidos bajo los 8 parámetros seleccionados para la Etapa 2.

Se puede notar que los recubrimientos tienen un espesor considerablemente alto para la aplicación deseada. Las condiciones de alta temperatura y velocidad (C1, C2 y C7) generan recubrimientos con espesores entre 32 y 40 μm , a excepción de la condición C8 cuyo espesor es el menor de todo el estudio. Este bajo valor se debe a que el recubrimiento sufre una delaminación debido a la rápida tasa de enfriamiento de la muestra posterior a la fabricación del recubrimiento notable en apariencia. Las condiciones de baja velocidad y temperatura (C5 y C6) poseen espesores similares a los de alta temperatura y velocidad a diferencia de C3 y C4 cuya velocidad es menor en este subgrupo. Es posible relacionar los mayores de velocidad a recubrimientos con mayor espesor debido a energías de depósito más

altas. Al igual que en el análisis del inciso anterior, cuando se aumenta la energía de impacto de las partículas en el sustrato, existe un mejor traslape de los splats en el crecimiento del recubrimiento, permitiendo un mejor ordenamiento de partículas adheridas y por ende mayores espesores.

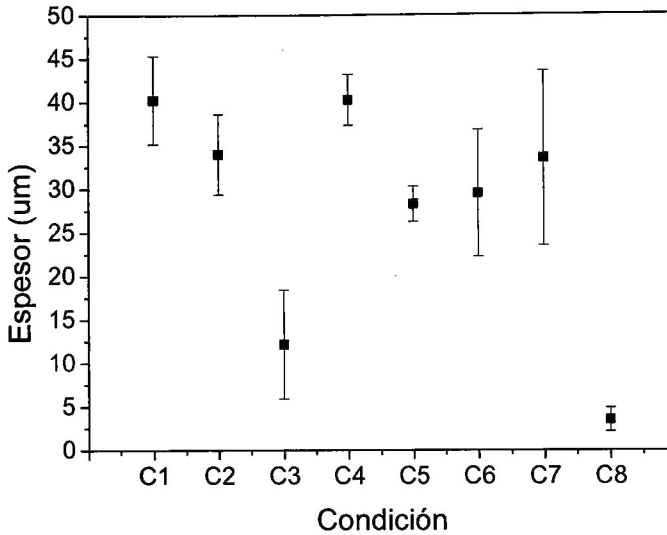


Figura 80. Espesor recubrimientos fabricados con polvo filtrado (Etapa 2). Medición realizada con micrómetro.

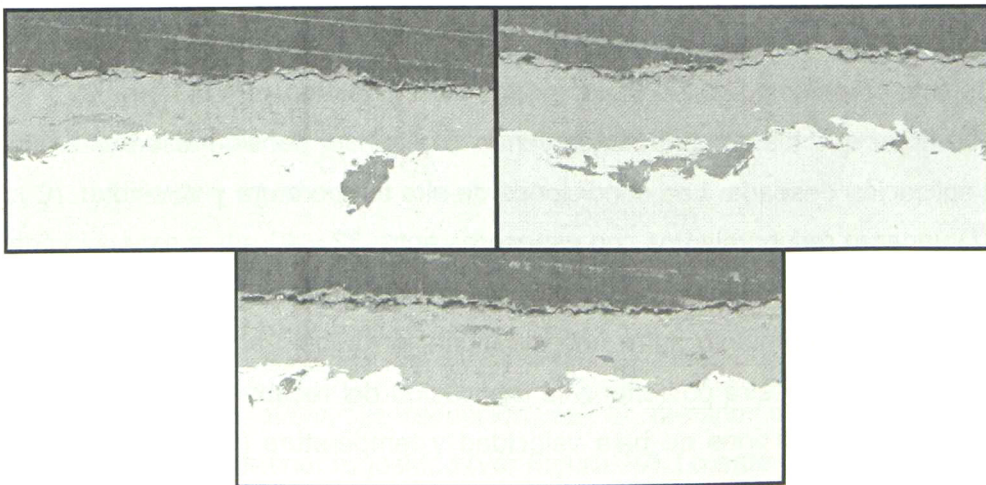


Figura 81. Vista sección transversal en SEM de recubrimiento fabricado bajo la Condición 4 con polvo sin filtrar (Etapa2).

La Figura 81 muestra la sección transversal de un recubrimiento fabricado bajo la condición C4 (SOD=25 cm, F/O= 0.21 y PFR=18 g/min) y polvo de alimentación filtrado a menor tamaño. En comparación con las imágenes SEM de la etapa 1 (ver Figura 74 y Figura 75), se obtuvo un recubrimiento más denso, uniforme y grueso. La reducción del tamaño de partícula tuvo este efecto en los recubrimientos, además de que se evidencia una mejor adherencia en la interfaz sustrato-recubrimiento. Partículas más pequeñas, se posicionan en sectores más pequeños de los valles en el sustrato pre tratado por grit blasting. No solo se llenan estos sectores, sino que se crece el recubrimiento también en las crestas de los sustratos. Lo anterior es un importante hallazgo en la fabricación del recubrimiento enlace de titania, demostrando la importancia en el uso de tamaños de partícula menores a los ofrecidos por el proveedor. También esta evidencia experimental, concuerda con el análisis de splats en la Etapa 2 y la optimización de respuesta múltiple realizada para dicha sección.

Con un 85 % de la temperatura de fusión como temperatura de las partículas en vuelo y una baja velocidad alrededor de los 650 m/s, se obtuvieron recubrimientos de adecuadas rugosidades, densidad y uniformidad, recubrimiento adecuado en la aplicación de sistemas de recubrimientos de TiO₂/HAp para aplicaciones biomédicas.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES EVENTOS Y PERSPECTIVAS

1. CONCLUSIONES

- a. La reducción del tamaño de partícula en la fabricación de recubrimientos de TiO_2 por rociado térmico HVOF, mejora considerablemente tanto las características en las primeras etapas de fabricación del recubrimiento como las de su fase final.
- b. El sistema de diagnóstico de velocidad y temperatura para partículas de TiO_2 en vuelo proyectadas por rociado térmico AccuraSpray G3C, arrojó resultados más confiables basados en la revisión bibliográfica, las operaciones de correlación en los cálculos y los valores para estos parámetros reportados por el fabricante del equipo de rociado térmico utilizado en comparación con el sistema SprayWatch 2i.
- c. Los valores de velocidad y temperatura de partícula obtenidos en la proyección térmica HVOF para el óxido de titanio, decaen exponencialmente al aumento de la distancia de rociado (SOD), esto se debe a la pérdida de energía cinética y térmica en la interacción con el aire atmosférico de las partículas.
- d. La energía de entrada del proceso de rociado térmico HVOF para el TiO_2 no es necesariamente proporcional a la energía térmica y cinética de las partículas en vuelo. Parte de esta energía se pierde en forma de sonido a la ignición y en el aumento de presión del gas en la cámara de combustión de la pistola.
- e. Para las condiciones de depósito en las cuales se usó una relación F/O mayor a la estequiométrica, el combustible en exceso que no reaccionó con

el oxígeno de la mezcla, reacciona con el oxígeno atmosférico, aumentando la temperatura de las partículas de titanio en vuelo, cuyo valor de conductividad térmica es considerablemente alto.

- f. En el rociado térmico HVOF de titanio, a valores bajos de temperaturas de partícula el aumento en PFR disminuye la velocidad de estas. Contrario a esto a altos valores de temperatura de partícula el aumento en PFR, aumenta considerablemente la velocidad media de estas.
- g. El método de diseño de experimentos (DoE), permitió converger los factores del estudio (PFR, F/O y SOD) para obtener respuestas deseadas simultáneamente al maximizar o minimizar las respuestas deseadas en función del análisis de splats en las etapas 1 y 2. De la optimización en estas dos etapas, se concluye que la mejor combinación de parámetros para obtener valores de temperatura de partícula mayores a la temperatura de fusión del TiO_2 es $\text{SOD}=21.87$, $\text{PFR}=20.36$ y $\text{F/O}=0.23$. Igualmente, que la reducción del espacio experimental en el diseño propuesto, se traduce en un acercamiento de los valores de velocidad y temperatura de partícula de todas las combinaciones de parámetros usados.
- h. En las primeras etapas de depósito del recubrimiento de TiO_2 altos valores de PFR generan altos valores de partículas no fundidas adheridas al recubrimiento. Esto se debe a que es necesario transferir una mayor cantidad de energía a más cantidad de polvo en vuelo. Al aumentar la relación F/O a altos valores de SOD, se incrementa considerablemente el porcentaje de distribución de splats en las primeras etapas de depósito del recubrimiento de TiO_2 . Lo anterior permite proponer que en una alta relación F/O del proceso de rociado las partículas que permanezcan más tiempo en llama del proceso (mayor SOD), adoptarán un estado físico que permite generar mayor número de splats en las primeras etapas de depósito.

- i. La fabricación de recubrimientos de TiO_2 por rociado térmico HVOF usando polvos con distribución de tamaño de $5\mu\text{m} \leq X \leq 100\mu\text{m}$, generan recubrimientos deficientes y no uniformes que permiten la presencia del sustrato metálico en la superficie del recubrimiento.
- j. Al reducir el tamaño de partícula en las primeras etapas de depósito del recubrimiento de TiO_2 a una distribución de tamaño de partícula $5\mu\text{m} \leq X \leq 25\mu\text{m}$, se aumenta el ancho de la traza dejada por el paso de la pistola de rociado. Se puede relacionar este aumento con mayores eficiencias de depósito. Aunque no se aumenta el porcentaje de distribución de splats adheridos, se mejora su morfología considerablemente, donde estos adoptan formas más similares a un disco, comprobando que el estado físico de las partículas es apropiado para la fabricación del recubrimiento. Lo anterior es de notar en la fabricación de recubrimientos densos, uniformes y con adecuadas características para la aplicación deseada en el presente trabajo.
- k. Los recubrimientos obtenidos en la etapa 2, presentan una uniformidad y densidad adecuadas para la aplicación biomédica como recubrimiento enlace. Estas características aseguran la protección del recubrimiento superior poroso de HAp y el sistema biológico de posibles interacciones perjudiciales con iones provenientes del sustrato metálico.
- l. La rugosidad obtenida en la etapa 2 para el recubrimiento enlace de TiO_2 es adecuada para el anclaje mecánico del recubrimiento superior de HAp con este.

2. EVENTOS

Estudios preliminares y resultados expuestos en este trabajo, fueron presentados en los siguientes eventos:

- a. International materials research congress (IMRC) Cancún – México.
Presentación oral: **“In-vitro analysis of cell viability on TiO₂/HAp coating system deposited by HVOF”**.

- b. International materials research congress (IMRC) Cancún – México.
Presentación oral **“Study of TiO₂ First Stages Deposition by HVOF for Biomedical Applications”**

De igual manera, el trabajo titulado **“In-vitro analysis of cell viability of an optimized TiO₂ bond-coat deposited by HVOF for biomedical applications”**, está siendo sometido a revisión por parte del comité del World Biomaterials Congress 2016 para su presentación oral.

3. PERSPECTIVAS

- a. Construir mapas de procesos de segundo orden teniendo en cuenta el diámetro de los splats adheridos al recubrimiento y su morfología, las respuestas de adherencia, rugosidad, porosidad y biocompatibilidad.
- b. Realizar la optimización de respuesta múltiple estudiando todas las respuestas analizables en el estudio de recubrimientos como lo es la porosidad, adherencia, rugosidad, presencia de fases y biocompatibilidad.
- c. Realizar la optimización de respuesta múltiple combinando las respuestas analizables tanto en el estudio de las primeras etapas de depósito de recubrimientos como en las respuestas de los depósitos finales.
- d. Realizar pruebas de bioactividad y viabilidad celular para ser incluidas en el análisis y optimización de respuesta múltiple.
- e. Depositar recubrimientos de HAp sobre los recubrimientos de TiO₂ fabricados bajo las mejores condiciones de depósito encontradas en este y en futuros trabajos.

REFERENCIAS

- [1] M. P. Chairman, R. Beaumont, E. Young, O. Forsyth, and M. Swanson, "10th Annual Report," *Natl. Jt. Regist.*, vol. 10, no. December 2012, 2013.
- [2] British Editorial Society of Bone and Joint Surgery, "Focus On THR in the young : South American perspective," pp. 4–9, 2012.
- [3] H. Malchau, P. Herberts, and L. Ahnfelt, "Prognosis of total hip replacement in Sweden. Follow-up of 92,675 operations performed 1978-1990.," *Acta Orthop. Scand.*, vol. 64, no. 5, pp. 497–506, 1993.
- [4] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*. 1996.
- [5] W. Suchanek and M. Yoshimura, "Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants," 1998.
- [6] I. Bran and M. Popescu, "In vitro characterization of hydroxyapatite layers deposited by APS and HVOF thermal spraying methods," pp. 25–31, 2011.
- [7] R. S. Lima, K. a. Khor, H. Li, P. Cheang, and B. R. Marple, "HVOF spraying of nanostructured hydroxyapatite for biomedical applications," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 396, no. 1–2, pp. 181–187, Apr. 2005.
- [8] S. Hasan and J. Stokes, "Design of Experiment Analysis of the Sulzer Metco DJ High Velocity Oxy-Fuel Coating of Hydroxyapatite for Orthopedic Applications," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 20, no. 1–2, pp. 186–194, Oct. 2010.
- [9] J. Fernández, M. Gaona, and J. M. Guilemany, "Effect of Heat Treatments on HVOF Hydroxyapatite Coatings," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 220–228, May 2007.
- [10] E. Lugscheider, T. Weber, and M. Knepper, "Production of biocompatible coatings by atmospheric plasma spraying," vol. 139, no. X, pp. 45–48, 1991.
- [11] M. G. Latorre, "Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in vitro de la función osteoblástica.," Universitat de Barcelona, 2007.

- [12] S. Bauer, P. Schmuki, K. von der Mark, and J. Park, "Engineering biocompatible implant surfaces," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 3, pp. 261–326, Apr. 2013.
- [13] R. Hu, C.-J. Lin, and H.-Y. Shi, "A novel ordered nano hydroxyapatite coating electrochemically deposited on titanium substrate., *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 80, no. 3, pp. 687–92, Mar. 2007.
- [14] P. O'Hare, B. J. Meenan, G. a Burke, G. Byrne, D. Dowling, and J. a Hunt, "Biological responses to hydroxyapatite surfaces deposited via a co-incident microblasting technique.," *Biomaterials*, vol. 31, no. 3, pp. 515–22, Jan. 2010.
- [15] H. Melero, J. Fernández, S. Dosta, and J. M. Guilemany, "Caracterización de nuevos recubrimientos biocompatibles de hidroxapatita-TiO₂ obtenidos mediante Proyección Térmica de Alta Velocidad, *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 50, no. 2, pp. 59–64, Jun. 2011.
- [16] H. Melero, N. Garcia-Giralt, J. Fernández, a. Díez-Pérez, and J. M. Guilemany, "Comparison of in vitro behavior of as-sprayed, alkaline-treated and collagen-treated bioceramic coatings obtained by high velocity oxy-fuel spray," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 246–254, Jul. 2014.
- [17] M. Gaona, R. S. Lima, and B. R. Marple, "Nanostructured titania/hydroxyapatite composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 458, no. 1–2, pp. 141–149, Jun. 2007.
- [18] F. López-Huerta, B. Cervantes, O. González, J. Hernández-Torres, L. García-González, R. Vega, A. Herrera-May, and E. Soto, "Biocompatibility and Surface Properties of TiO₂ Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 6, pp. 4105–4117, May 2014.
- [19] R.G.T. Geesink, K. De. Groot, C.P.A.T Klein "Bonding of bone to apatite-coated implants.," *J. bone Jt. Surg.*, vol. 70, no. I, pp. 17–22, 1988.
- [20] M. B. Nasab and M. R. Hassan, "Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review," vol. M, pp. 69–82, 2010.
- [21] H.-W. Kim, Y.-H. Koh, L.-H. Li, S. Lee, and H.-E. Kim, "Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method," *Biomaterials*, vol. 25, no. 13, pp. 2533–2538, Jun. 2004.
- [22] R. S. Lima and B. R. Marple, "High Weibull Modulus HVOF Titania Coatings, vol. 12, no. June, pp. 240–249, 2003.

- [23] R. B. Heimann, "Thermal spraying of biomaterials, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 5, pp. 2012–2019, Oct. 2006.
- [24] C. M. Pereira, a M. Abreu, J. P. Sousa, and G. S. Carvalho, "Chromium accumulation and ultrastructural changes in the mouse liver caused by stainless steel corrosion products, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 6, pp. 523–527, 1995.
- [25] R. S. Lima and B. R. Marple, "Optimized HVOF Titania Coatings,' vol. 12, no. September, pp. 360–369, 2003.
- [26] K. Søballe, E. S. Hansen, H. Brockstedt-Rasmussen, V. E. Hjortdal, G. I. Juhl, C. M. Pedersen, I. Hvid, and C. Bünger, "Fixation of titanium and hydroxyapatite-coated implants in arthritic osteopenic bone., *J. Arthroplasty*, vol. 6, no. 4, pp. 307–16, Dec. 1991.
- [27] S. H. S. Zein, "Cytocompatibility and Mechanical Strength of Hydroxyapatite Reinforced with Multi-Walled Carbon Nanotubes," *J. Bioeng. Biomed. Sci.*, vol. 02, no. 04, 2012.
- [28] B. N. Tabrizi, A. Fahami, R. E. Kahrizangi, and F. Ebrahimi, "New Frontiers in Mechanosynthesis: Hydroxyapatite – and Fluorapatite – Based Nanocomposite Powders," 2009.
- [29] P. C. Rath, L. Besra, B. P. Singh, and S. Bhattacharjee, "Titania/hydroxyapatite bi-layer coating on Ti metal by electrophoretic deposition: Characterization and corrosion studies," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 4, pp. 3209–3216, May 2012.
- [30] Y.-P. Lu, M.-S. Li, S.-T. Li, Z.-G. Wang, and R.-F. Zhu, "Plasma-sprayed hydroxyapatite+titanium composite bond coat for hydroxyapatite coating on titanium substrate.,' *Biomaterials*, vol. 25, no. 18, pp. 4393–403, Aug. 2004.
- [31] R. Tomaszek, L. Pawlowski, L. Gengembre, J. Laureyns, and A. Le Maguer, "Microstructure of suspension plasma sprayed multilayer coatings of hydroxyapatite and titanium oxide," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 16–17, pp. 7432–7440, May 2007.
- [32] R. S. Lima and B. R. Marple, "Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 16, no. March, pp. 40–63, 2007.
- [33] R. S. Lima and B. R. Marple, "Superior Performance of High-Velocity Oxyfuel-Sprayed Nanostructured TiO₂ in Comparison to Air Plasma-Sprayed

- Conventional $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13TiO}_2$, *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 14, no. 3, pp. 397–404, Sep. 2005.
- [34] S. Dimitrievska, M. N. Bureau, J. Antoniou, F. Mwale, A. Petit, R. S. Lima, and B. R. Marple, "Titania-hydroxyapatite nanocomposite coatings support human mesenchymal stem cells osteogenic differentiation," *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, vol. 98 A, pp. 576–588, 2011.
- [35] H. K. Tsou, P. Y. Hsieh, M. H. Chi, C. J. Chung, and J. L. He, "Improved osteoblast compatibility of medical-grade polyetheretherketone using arc ionplated rutile/anatase titanium dioxide films for spinal implants," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 100 A, no. 10, pp. 2787–2792, 2012.
- [36] S. Sánchez-Salcedo, M. Colilla, I. Izquierdo-Barba, and M. Vallet-Regí, "Design and preparation of biocompatible zwitterionic hydroxyapatite," *J. Mater. Chem. B*, vol. 1, no. 11, p. 1595, 2013.
- [37] V. M. Sanchez, G. Mangino, and J. Camacho, "Osteoarthritis: Tratamiento quirurgico de la osteoarthritis en la cadera : actualidades en artroplastia total de cadera," *Clin. Reumatol.*, vol. 3, no. 3, p. 6, 2007.
- [38] R. B. Heimann, O. Graßmann, H. P. Jennissen, and T. Zumbink, "Biomimetic processes during in vitro leaching of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings for endoprosthetic applications," *Materwiss. Werkstofftech.*, vol. 32, no. 12, pp. 913–921, 2001.
- [39] R. S. L. J. Park, *Biomaterials an Introduction.pdf*, Third. Springer, 2007.
- [40] V. P. Orlovskii, V. S. Komlev, and S. M. Barinov, "Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-Based Ceramics," vol. 38, no. 10, pp. 973–984, 2002.
- [41] M. P. Ferraz, F. J. Monteiro, and C. M. Manuel, "Hydroxyapatite nanoparticles : A review of preparation methodologies.," pp. 74–80, 2004.
- [42] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, 2003.
- [43] S. Metco, "An Introduction to Thermal Spray," no. 4, p. 24, 2013.
- [44] S. Gu, D. G. McCartney, C. N. Eastwick, and K. Simmons, "Numerical Modeling of In-Flight Characteristics of Inconel 625 Particles During High-Velocity Oxy-Fuel Thermal Spraying," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 13, no. 2, pp. 200–213, 2004.
- [45] A. Valarezo, W. B. Choi, W. Chi, A. Gouldstone, and S. Sampath, "Process control and characterization of NiCr coatings by HVOF-DJ2700 system: A

- process map approach," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 19, no. 5, pp. 852–865, 2010.
- [46] P. D. Foote, PH. D., *Optical and Radiation Pyrometry*. U.S Bureau of Standars, Chicago Meeting, 1919.
- [47] B. S. Yatsyshyn, B. Stadnyk, *Handbook of Thermometry and Nanothermometry*. Barcelona: IFSA Publishing S.L, 2015.
- [48] T. D. McGee, *Principles and methods of temperature measurement*. United States: A Wiley-Interscience publication, 1988.
- [49] TECNAR, "Tecnar ACCURASPRAY–G3C Product Manual," Tecnar, Canada, 2010.
- [50] Oseir, "SprayWatch 2i Product Manual." Finland, 2013.
- [51] R. Gutierrez Pulido, Humberto. De La Vara Salazar, *Análisis y diseño de experimentos*, Segunda. México D.F.: Mc Graw Hill, 2008.
- [52] G.-J. Park, *Analytic Methods for Design Practice*. London: Springer, 2007.
- [53] G. J. Hahn, *Design of Experiments in ECT*, Third., vol. 7. General Electric Co.
- [54] R. C. Gonzales, R. E. Woods, and S. L. Eddins, *Digital image processing using matlab*. United States: Mc Graw Hill, 2010.
- [55] T. Spray, P Products, and S. Metço, "Material Product Data Sheet Pure Titanium Thermal Spray Powders," pp. 1–3, 2012.
- [56] E. Turunen, "Diagnostic tools for HVOF process optimization," *VTT Publ.*, no. 583, pp. 1–66, 2005.
- [57] M. Gaona, R. S. Lima, and B. R. Marple, "Influence of particle temperature and velocity on the microstructure and mechanical behaviour of high velocity oxy-fuel (HVOF)-sprayed nanostructured titania coatings," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 198, no. 1–3, pp. 426–435, Mar. 2008.
- [58] P Ctibor, P. Boháč, M. Stranyánek, and R. Čtvrtlík, "Structure and mechanical properties of plasma sprayed coatings of titania and alumina," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 16, pp. 3509–3514, Jan. 2006.
- [59] H. Ruiz Luna, "Rociado térmico por HVOF de recubrimientos base níquel con propiedades anticorrosión para aplicaciones en turbinas," Cinvestav Querétaro, 2014.

- [60] C.-J. Li, G.-J. Yang, Y.-Y. Wang, C.-X. Li, F.-X. Ye, and A. Ohmori, "Phase Formation during Deposition of TiO₂ Coatings through High Velocity Oxy-Fuel Spraying," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 7, pp. 1690–1696, 2006.
- [61] M. Bozorgtabar, M. Rahimpour, and M. Salehi, "Novel photocatalytic TiO₂ coatings produced by HVOF thermal spraying process," *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 10, pp. 1173–1175, May 2010.
- [62] S. Metco, "Product Data Sheet Diamond Jet ® Gas fuel HVOF Spray Guns," pp. 2–5, 2012.
- [63] I. López Báez, "Producción y Caracterización de Recubrimientos Nanoestructurados a través de Molienda Mecánica y Rociado Térmico (HVOF)," Cinvestav, 2011.
- [64] C. C. Berndt, K. A. Khor, and E. F. Lugschneider, "Thermal Spray 2001 New Surfaces for a New Millennium. ASM International.," p. 2001, 2001.
- [65] M. Gardon and J. M. Guilemany, "Milestones in functional titanium dioxide thermal spray coatings: A review," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 23, no. April, pp. 577–595, 2014.
- [66] R. S. Lima and B. R. Marple, "From APS to HVOF spraying of conventional and nanostructured titania feedstock powders: a study on the enhancement of the mechanical properties," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 11, pp. 3428–3437, Mar. 2006.
- [67] S. Avner, "Introducción a la metalurgia física. pp. 290–291, 1988.
- [68] S. Metco, "Powder Feeder Product Manual." Sulzer Metco, 1998.
- [69] Y. Liu, T. E. Fischer, and A. Dent, "Comparison of HVOF and plasma-sprayed alumina/titania coatings—microstructure, mechanical properties and abrasion behavior," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 167, no. 1, pp. 68–76, Apr. 2003.
- [70] M. Li, D. Shi, and P. D. Christofides, "Modeling and control of HVOF thermal spray processing of WC–Co coatings," *Powder Technol.*, vol. 156, no. 2–3, pp. 177–194, 2005.
- [71] M. Lufitha, "Effect of Substrate Temperature on Coating Adhesion," *Master Thesis*, University of Toronto. 2001.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. GERMÁN ANDRÉS CLAVIJO MEJÍA TITULADA: ESTUDIO DEL RECUBRIMIENTO ENLACE EN EL SISTEMA DE RECUBRIMIENTO TiO_2/HAP DEPOSITADO POR ROCIADO TÉRMICO (HVOF) PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIEZ DÍAS DEL MES DE DICIEMBRE DEL AÑO DOS MIL QUINCE.



DR. JUAN MUÑOZ SALDAÑA



DRA. ANDREA MARISA GABRIELA DE VIZCAYA RUIZ



DR. LUIS GERARDO TRÁPAGA MARTÍNEZ



DR. J. GABRIEL LUNA BÁRCENAS



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0013573