

INFLUENCIA DE LA TÉCNICA DE PROYECCIÓN TÉRMICA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y EN LA BIOACTIVIDAD DE RECUBRIMIENTOS DE VIDRIO BIOACTIVO

Mónica Monsalve^{1*}, Esperanza López¹, Fabio Vargas¹, Francisco Bolívar¹, Hélène Ageorges², Tatiana Ríos³

1: Dpto. de Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia.

2: Facultad de ciencia y técnica, Universidad de Limoges. Limoges, Francia.

3: Empresa Industrias Médicas Sampedro, Medellín, Colombia.

* Contacto: emjma886@gmail.com

RESUMEN

Para elaborar los recubrimientos de vidrio bioactivo pertenecientes al sistema $31\text{SiO}_2-11\text{P}_2\text{O}_5-(58-X)\text{CaO}-X\text{MgO}$. ($X=0$ y 2) sobre acero AISI 316L y Ti6Al4V, se utilizaron las técnicas de proyección térmica por plasma y por llama oxiacetilénica. Se encontró que la dureza y la tenacidad a la fractura son ligeramente superiores en los recubrimientos proyectados por proyección térmica por plasma. El ensayo de bioactividad fue realizado en presencia del fluido biológico simulado propuesto por Kokubo a 37°C , formándose después de 15 días una capa de apatita de aproximadamente $41\ \mu\text{m}$ sobre la superficie de los recubrimientos elaborados por plasma y $59\ \mu\text{m}$ sobre los recubrimientos elaborados por llama.

Palabras Clave: Vidrio bioactivo, Proyección térmica por llama, proyección térmica por plasma, propiedades mecánicas, bioactividad.

ABSTRACT

To elaborated bioactive glass coatings to the $11\text{P}_2\text{O}_5-31\text{SiO}_2-(58-X)X\text{CaO}-\text{MgO}$ system. ($X = 0$ and 2) onto steel AISI 316L and Ti6Al4V were used thermal spray techniques by plasma and oxyacetylene flame. It was found that hardness and fracture toughness are slightly higher in coatings fabricated for plasma spray. Bioactivity assay was performed in the presence of simulated biological fluid proposed by Kokubo to 37°C , after 15 days forming an apatite layer of about $41\ \mu\text{m}$ on the surface of the coatings produced by plasma and $59\ \mu\text{m}$ onto the coatings prepared by flame.

Keywords: Bioactive glass, Thermal spray, Flame spray, Mechanical properties, Bioactivity

1 INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos pertenecientes al sistema $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ poseen buenas propiedades químicas y mecánicas además de unas buenas propiedades bioactivas. Los recubrimientos realizados con estos materiales podrían ser una ruta para combinar buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y bioactividad en un solo material [1].

La técnica que se reporta generalmente en la literatura para realizar estos recubrimientos es la proyección térmica por plasma, la cual utiliza un jet altamente energético para fundir y proyectar las partículas y requiere de equipos muy sofisticados y costosos. Por otro lado, la técnica de

proyección térmica por llama emplea una energía calórica mucho más baja y por lo tanto, la descomposición y transformación del material de partida puede ser menor y adicionalmente, no requiere más que un gasto reducido en aparatos; además es más apropiada para producción individual y en serie y la instalación puede ser tanto fija como móvil [2].

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los polvos

Los polvos de vidrio bioactivo utilizados como materia prima para elaborar los recubrimientos pertenecen al sistema $31\text{SiO}_2-11\text{P}_2\text{O}_5-(58-X)\text{CaO}-X\text{MgO}$. ($X=0$ y 2). Dichos polvos fueron elaborados a partir de la mezcla de SiO_2 (99,8% en peso), CaO (99,95% en peso), MgO (99,95% en peso) y P_2O_5 (99,99% en peso), esta mezcla se fundió en un horno eléctrico a 1600°C durante 3 horas y luego enfriados en agua a 25°C . Con el fin de obtener una distribución de tamaño de partícula entre 45 y 75 micrómetros, el vidrio fue molido en un molino centrífugo de bolas y posteriormente tamizado. Las fases contenidas en los polvos y en los recubrimientos fueron determinadas mediante difracción de rayos X utilizando un difractor marca Bruker D8 Advanced con una fuente de radiación de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operado a 40 kV y 30 mA.

2.2 Obtención de los recubrimientos

Los recubrimientos fueron obtenidos utilizando dos técnicas de proyección, proyección térmica por plasma y por llama. En la proyección térmica por llama oxiacetilénica se utilizó una antorcha Terodyn 2000. Como sustratos se utilizaron probetas de acero AISI 316L de 16 mm de diámetro y 5 mm de espesor y probetas de Ti6Al4V de 19 mm de diámetro y 5 mm, una relación de gases $\text{O}_2 / \text{C}_2\text{H}_2$ de 38/22 L / min, una temperatura de precalentamiento del sustrato de 280°C y una distancia de proyección de 80 mm. En la proyección por plasma se utilizó una antorcha F4MB y como sustratos se utilizaron Acero AISI 316L y Ti6Al4V de 25,4 mm de diámetro y 5 mm de espesor, una relación de gases Ar/H_2 de 47/8 L/min, como gas portador se utilizó Ar 9 L/min, una intensidad de 650 A, un voltaje de 60V, una temperatura de precalentamiento del sustrato de 300°C y una distancia de proyección de 60 mm. Para la elaboración de los recubrimientos se varió solo el tiempo de proyección con el fin de obtener dos espesores diferentes. En la Tabla 1 se muestra la composición química de los recubrimientos (% mol) y el espesor.

Tabla 1. Composición química de los recubrimientos sistema $31\text{SiO}_2-11\text{P}_2\text{O}_5-(58-X)\text{CaO}-X\text{MgO}$. ($X=0$ y 2). (% mol)

Recubrimientos elaborados por plasma	Composición química (% Mol)	Espesor(μm)	Recubrimientos elaborados por llama	Composición química (% Mol)	Espesor(μm)
0HP	X=0	263	0HF	X=0	271
0LP		81.52	0LF		148
2HP	X=2	403	2HF	X=2	297
2LP		118	2LF		125

2.3 Caracterización de los recubrimientos

La estructura de los recubrimientos depositados fue analizada utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV. Las medidas de la microdureza se hicieron con un microindentador Vickers Marca Wilson Instruments and Instron Company Modelo 401MVD, sobre la sección transversal del recubrimiento. Se utilizó una carga de 100 g-f (0,98N) durante 15 segundos y se realizaron alrededor de 25 medidas para cada tipo de recubrimiento. Por su parte, las indentaciones realizadas para hallar la tenacidad a la fractura se realizaron en la sección transversal del recubrimiento utilizando una carga de 200 g-f durante 15 segundos, también se hicieron en promedio 25 indentaciones por recubrimiento. Los recubrimientos se sumergieron durante 1, 9 y 15 días en el fluido biológico simulado (SBF) propuesto por Kokubo, a 37°C con un pH de 7.4.

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización de los polvos

Las principales fases presentes en los polvos de partida para los recubrimientos elaborados por plasma son la cristobalita, fosfato de calcio (whitlockita) e hidroxiapatita para la muestra MOP. En la muestra M2P se evidencian las mismas fases de la MOP, excepto la Hidroxiapatita. En la muestra M0F se encuentran las fases fosfato de calcio (whitlockita) e hidroxiapatita mientras que en la muestra M2F se evidencia solamente la fase fosfato de calcio (whitlockita). En la tabla 2 se reporta el porcentaje de cristalinidad hallado con el software High Xpert plus.

3.2 Caracterización del recubrimiento

3.2.1 Microestructura

En la figura 1 se muestra una micrografía SEM característica de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados por proyección térmica. En todos los recubrimientos se observan grietas perpendiculares y paralelas a la superficie del sustrato, poros y partículas no fundidas. En todos los recubrimientos depositados por plasma se encuentran presentes las fases cristalinas Cristobalita, Fosfato de Calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Silicato de Calcio Ca_2SiO_4 , mientras que en los recubrimientos proyectados por llama se encuentran presentes las fases Fosfato de Calcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, en el recubrimiento 0HF e Hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, en el recubrimiento 0LF. En la tabla 2 se presenta el porcentaje de cristalización.

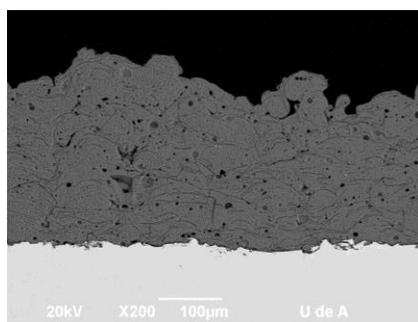


Figura 1. Micrografía SEM del recubrimiento 0HF elaborado por proyección térmica por llama

Tabla 2. Porcentaje de cristalinidad de los recubrimientos y de los polvos.

Polvos de partida	% Cristalinidad	Código de la muestra	% Cristalinidad	Polvos de partida	% Cristalinidad	Código de la muestra	% Cristalinidad
M0P	66.44	0HP	37.21	M0F	2.56	0HF	3.28
		0LP	29.93			0LF	1.76
M2P	45.71	2HP	23.17	M2F	2.43	2HF	2.76
		2LP	20.17			2LF	1.53

3.2.2 Propiedades mecánicas

3.2.2.1 Dureza

Se encontró que la dureza en los recubrimientos elaborados por plasma está entre 4.8 y 5.6 GPa y entre 4.1 y 5.2 GPa en los elaborados por llama.

En la figura 2 se aprecia que la dureza es ligeramente mayor en los recubrimientos depositados por la técnica de proyección térmica por plasma ya que los recubrimientos poseen una mayor cristalinidad debido a que los polvos de partida tienen una cristalinidad mayor que los utilizados para los recubrimientos realizados por llama (ver tabla 2).

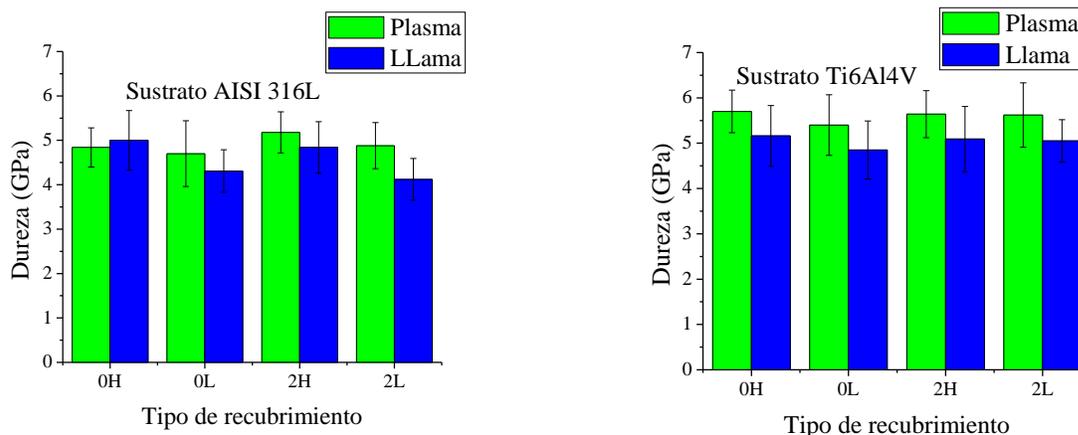


Figura 2. Dureza de los recubrimientos de vidrio bioactivo Vs técnica de proyección

3.2.2.2. Tenacidad a la fractura

En cuanto a la tenacidad a la fractura, los valores obtenidos para los recubrimientos fabricados por plasma oscilan entre 4.9 y 6.9 MPa.m^{1/2} y entre 4.7 y 6.6 MPa.m^{1/2} para los elaborados por llama. En la figura 2 se puede observar que en general la tenacidad a la fractura es ligeramente mayor en los recubrimientos depositados por la técnica de proyección térmica por plasma, ya que estos recubrimientos poseen una mayor cristalinidad y los pequeños cristales de las fases cristalinas obstaculizan la propagación de las grietas.

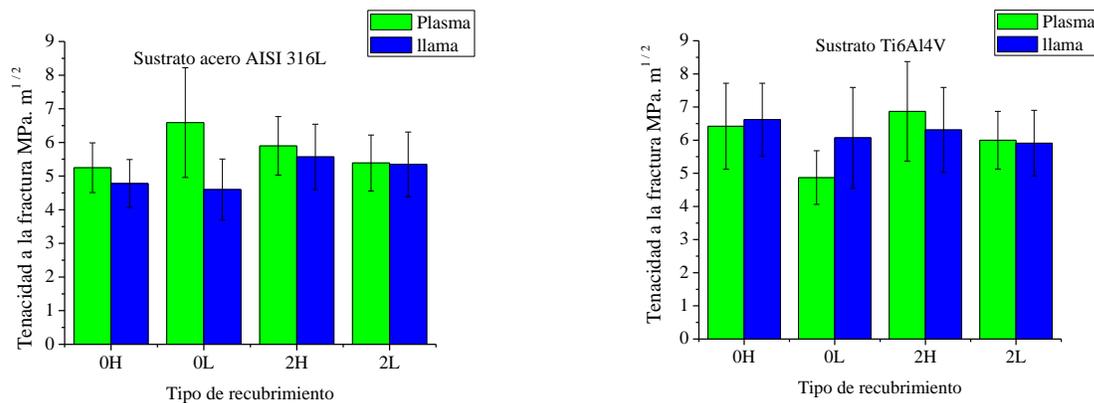
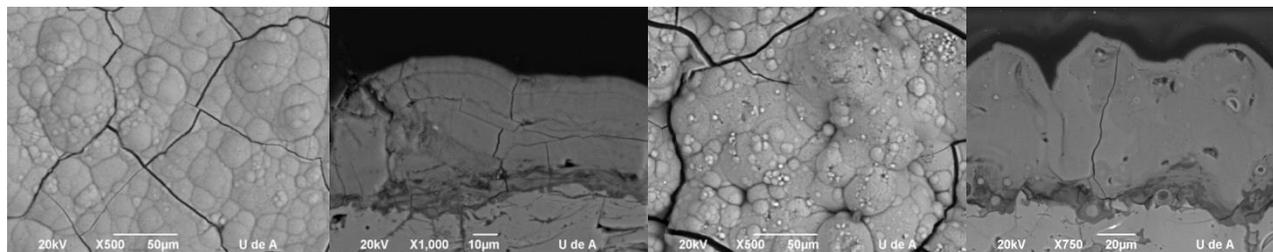


Figura 3. Tenacidad a la fractura de los recubrimientos de vidrio bioactivo vs técnica de proyección

3.2.3 Ensayos de Bioactividad

En la Figura 4 se muestra la morfología de la superficie de los recubrimientos de vidrio bioactivo depositados sobre Ti6Al4V después de ser sumergidos en fluido biológico simulado (SBF) por varios periodos de tiempo. Se puede ver que después de un día de estar sumergido en SBF, los recubrimientos muestran signos de disolución en la superficie y un incremento en la rugosidad superficial. El incremento en la rugosidad superficial del recubrimiento provee sitios de nucleación con baja energía interfacial para anclar la apatita. Las microgrietas presentes en la superficie son resultado de la difusión y de la reacción entre la superficie del recubrimiento y el SBF. Se encuentran también algunos microporos, los cuales son debidos a la difusión de iones desde la superficie al SBF circundante. Después de 9 días se puede observar que la superficie del recubrimiento fue recubierta por una capa formada por pequeñas estructuras granulares. Las capas con forma de dunas se caracterizan por tener muchas grietas de forma tortuosa que se propagan a lo largo de la superficie del recubrimiento. La cantidad y tamaño de los precipitados aumenta con el incremento en el tiempo de inmersión en SBF, por lo tanto la capa que se forma en 15 días es más densa y los gránulos más grandes [1]. Mediante difracción de rayos x se encontró que después de 9 y 15 días se formó una capa de apatita del tipo $\text{Ca}_{8,86}(\text{PO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2$, en ambos tipos de recubrimiento.

Estas características muestran que los recubrimientos de vidrio bioactivo pertenecientes al sistema $31\text{SiO}_2 - (58-X) \text{CaO} - X \text{MgO} - 11\text{P}_2\text{O}_5$ (con $X=0$ y $X=2$) tienen la habilidad para inducir la nucleación de apatita similar a la del hueso y el crecimiento en su superficie a partir del SBF [3]. En la tabla 3 se puede observar que el espesor de la capa aumenta con el tiempo de exposición al fluido biológico simulado (SBF), siendo en general el espesor de la capa de apatita de los recubrimientos fabricados por proyección térmica por llama superior al de los fabricados por plasma, debido a que estos recubrimientos son más amorfo y por lo tanto presentan una reactividad en medios acuosos superior a la de los recubrimientos cristalinos.



Superficie capa de apatita 0HP sección transversal de la capa de apatita 0HP Superficie capa de apatita 0HF sección transversal de la capa de apatita 0HF

Figura 4. Micrografías SEM de la capa de apatita formada en los recubrimientos de vidrio bioactivo 0HP y 0HF después de 15 días de inmersión en SBF.

Tabla 3. Espesor de la capa de apatita

Código Muestra		0HP	0LP	2HP	2LP	0HF	0LF	2HF	2LF
Espesor de la capa de apatita (µm)	1 Día	3.82	14.66	11.84	5.00	9.81	9.84	-----	-----
	9 Días	25.20	34.12	28.92	33.80	40.47	39.49	45.12	32.05
	15 Días	50.80	39.20	31.44	42.40	90.21	59.68	57.60	59.57

4 CONCLUSIONES

- En la literatura no se reporta a menudo el uso de la proyección térmica por llama para la elaboración de recubrimientos de vidrio bioactivo, en este estudio se encontró que los valores de dureza y tenacidad a la fractura de los recubrimientos, aunque están influenciados por la cristalinidad de los polvos de partida, presentan valores muy similares a los obtenidos por la proyección térmica por plasma, pudiéndose concluir que esta técnica es adecuada para elaborar este tipo de recubrimientos.
- Los recubrimientos son bioactivos, ya que presentan la formación de una capa de apatita en la superficie en presencia de SBF, la cual aumenta con el tiempo de inmersión en el SBF y es mayor para los recubrimientos depositados por proyección térmica por llama debido a que estos recubrimientos son más amorfos.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la vicerrectoría de extensión y al fondo de apoyo participación a eventos de la facultad de ingeniería de la Universidad de Antioquia por su apoyo económico para la participación en este evento.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Díaz, A.A., and Puchol, R.Q. "Recubrimientos cerámicos bioactivos sobre superficies metálicas en implantes". Actualidad y perspectivas. 2001.
2. Correa, R., López, E., Bolívar, F., Vargas, F., Ríos, T., Muñoz, A. "Influencia de los parámetros de deposición en la porosidad y Adherencia de recubrimientos de biovidrios del

sistema $31\text{SiO}_2-11\text{P}_2\text{O}_5-51\text{CaO}-7\text{MgO}$ elaborados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica". Rev LatinAm Metal Mat. 33 8, 2013.

3. Gu YW, Khor KA, Cheang P. In vitro studies of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings in simulated body fluid (SBF). Biomaterials.24:1603-11, 2003.