



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Estudio de la calidad de recubrimientos de hidroxiapatita sobre acero inoxidable implantable aplicados mediante proyección térmica con plasma**

**Sandra Paola Bernal Gaona**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica  
Maestría en Materiales y Procesos  
Bogotá, Colombia  
2013



# **Estudio de la calidad de recubrimientos de hidroxiapatita sobre acero inoxidable implantable aplicados mediante proyección térmica con plasma**

**Sandra Paola Bernal Gaona**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Materiales y Procesos**

Director:

Carlos Julio Cortés Rodríguez, Ph.D.

Línea de Investigación:

Fabricación Médica

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Biomecánica – GIBM-UNBC

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Maestría en Materiales y Procesos

Bogotá, Colombia

2013



*A Dios, que me da la vida, es mi fortaleza, mi luz y mi guía, y no deja de bendecirme todos los días.*

*A mis padres, autores del comienzo de este largo proceso, y en especial a mi madre, quien desde su sabio amor y su dedicación apoya todos los días mi constante proceso de aprendizaje, más allá de la educación.*

*A mis familiares y amigos, que con su respaldo, afecto y alegría, enriquecen los recuerdos de mi historia.*

*A mi esposo, quien con constancia me cuida y me regala su sonrisa para pintar de colores mis días, quien decidió valientemente acompañarme a caminar por esta vida.*



## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional por los recursos contribuidos y la prestación de sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Ingeniero Carlos Julio Cortés por su labor de dirección de esta tesis, sus conocimientos proporcionados y su colaboración para el desarrollo de la misma.

A la empresa Ortomac S.A. por los recursos y materiales aportados a la investigación.

A la empresa Proymet Ltda. por la prestación de los servicios de proyección térmica.

A las personas encargadas de los laboratorios de Metrología, SEM, Difractometría, Microscopía, Metalografía y Ensayos mecánicos de la Universidad Nacional, cuya colaboración fue de gran ayuda para la recolección de la información necesaria para el desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros de estudio y colegas que aportaron su experiencia, sus conocimientos, su ayuda y su compañía.





## Resumen

El objetivo de este trabajo de investigación se basó en el estudio de los parámetros del proceso de deposición de recubrimientos de hidroxiapatita sobre sustratos de acero inoxidable implantable mediante el proceso de proyección térmica con plasma atmosférico, que pueden afectar de forma significativa la calidad de los recubrimientos, en cuanto a su cristalinidad y adherencia al sustrato. Como parámetros a evaluar se tomaron el tamaño de grano de la hidroxiapatita, el espesor del recubrimiento y la rugosidad superficial del sustrato, encontrando que el tamaño de grano de la hidroxiapatita y la rugosidad superficial del sustrato son factores significativos, afectando el primero la cristalinidad y el segundo la adherencia, haciendo que estas características mejoren con el aumento de sus valores. Se encuentra también que aunque el espesor no es un factor significativo, puede influir en las características físicas del recubrimiento, afectando su desempeño mecánico.

**Palabras clave: Recubrimientos de Hidroxiapatita, Recubrimientos Biocerámicos, Proyección Térmica**

## **Abstract**

The objective of this research is based on the study of the parameters of deposition of hydroxyapatite coatings on implantable stainless steel substrates by the process of plasma spraying, which may significantly affect the quality of the coatings, in terms of crystallinity and adhesion to the substrate. As parameters to evaluate it were taken the grain size of hydroxyapatite, the coating thickness and the surface roughness of the substrate, and it was found that the grain size of the hydroxyapatite and the surface roughness of the substrate are significant factors, affecting the crystallinity the first and the second the adhesion, making that these characteristics improve with increasing of its values. It's also found that although the thickness is not a significant factor, it can influence in the physical characteristics of the coating, affecting its mechanical performance.

**Keywords: Hydroxyapatite Coatings, Bioceramic Coatings, Plasma Spray.**

# Contenido

	Pág.
	<b>Resumen IX</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de gráficas.....</b>	<b>XV</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>XVI</b>
<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Generalidades y estado del conocimiento.....</b>	<b>5</b>
1.1 Recubrimiento de implantes.....	6
1.2 Hidroxiapatita.....	7
1.2.1 Biomateriales.....	7
1.2.2 Biocerámicas.....	9
1.2.3 Hidroxiapatita.....	10
1.3 Procesos de deposición de recubrimientos.....	12
1.3.1 Proyección térmica.....	15
1.3.2 Proyección térmica con plasma.....	18
1.4 Características del proceso de proyección térmica con plasma atmosférico para la deposición de recubrimientos.....	22
1.4.1 Pre-procesamientos (limpieza y acabado superficial).....	22
1.4.2 Parámetros del proceso.....	24
1.4.3 Post-procesamientos (tratamientos térmicos).....	26
1.5 Calidad de los recubrimientos.....	26
1.6 Estado del conocimiento y avances en el proceso de deposición de recubrimientos sobre implantes.....	28
<b>2. Experimentación preliminar.....</b>	<b>31</b>
2.1 Materiales y métodos.....	31
2.1.1 Recursos.....	31
2.1.2 Equipo de proyección.....	35
2.1.3 Parámetros.....	35
2.1.4 Caracterizaciones.....	36
2.1.5 Ensayo de adherencia.....	36
<b>3. Análisis de resultados de la experimentación preliminar.....</b>	<b>39</b>
3.1 Caracterizaciones.....	39
3.1.1 DRX.....	39

---

3.1.2	SEM.....	42
3.2	Ensayo de adherencia.....	45
<b>4.</b>	<b>Planeación y desarrollo del diseño experimental.....</b>	<b>51</b>
4.1	Materiales y métodos .....	51
4.1.1	Parámetros .....	51
4.1.2	Caracterizaciones .....	54
4.1.3	Ensayo de adherencia .....	54
<b>5.</b>	<b>Caracterización de recubrimientos mediante difracción y microscopía .....</b>	<b>55</b>
5.1.1	DRX.....	55
5.1.2	Morfología mediante SEM.....	63
<b>6.</b>	<b>Prueba de adherencia de los recubrimientos .....</b>	<b>71</b>
<b>7.</b>	<b>Análisis y discusión de resultados.....</b>	<b>77</b>
7.1	Cristalinidad .....	77
7.2	Adherencia.....	81
<b>8.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>87</b>
8.1	Conclusiones.....	87
8.2	Recomendaciones.....	89
<b>A.</b>	<b>Anexo: Difractogramas e Imágenes SEM.....</b>	<b>91</b>
<b>B.</b>	<b>Anexo: Resultados ensayo de adherencia.....</b>	<b>105</b>
	<b>Bibliografía.....</b>	<b>109</b>

## Lista de figuras

	<b>Pág.</b>
Figura 1-1: Comportamiento esquematizado de (a) material bioinerte, (b) material biotolerante y (c) material bioactivo. ....	8
Figura 1-2: Red Cristalina de la hidroxiapatita (hexagonal) [13, 23]. ....	10
Figura 1-3: Vista de una sección de un hueso humano. (A) hueso duro o cortical y (B) hueso trabecular o esponjoso [15]. ....	12
Figura 1-4: Esquema de un proceso de proyección térmica [23]. ....	17
Figura 1-5: Esquema de formación de la capa depositada mediante proyección térmica [34]. ....	18
Figura 1-6: Esquema de recubrimiento obtenido mediante proyección térmica [36]. ....	18
Figura 1-7: Esquema del proceso de proyección térmica por plasma atmosférico (APS) [36]. ....	19
Figura 1-8: Partícula de HA parcialmente fundida durante la proyección (a) capa externa deshidroxilada (b) capa intermedia estequiométrica fundida (c) HA cristalina original [13]. ....	20
Figura 1-9: Secuencia de eventos producidos durante la deposición de una partícula de hidroxiapatita semifundida acelerada sobre un sustrato rugoso [23, 39]. ....	22
Figura 1-10: Superficie metálica real con capas de contaminación [36]. ....	23
Figura 1-11: Efecto de la rugosidad superficial en la adhesión de un recubrimiento depositado sobre un sustrato [10]. ....	24
Figura 1-12: Recubrimiento antes y después de un tratamiento térmico [31]. ....	26
Figura 1-13: Microscopías de recubrimientos de hidroxiapatita ....	27
Figura 1-14: Difractometrías de hidroxiapatita y recubrimiento ....	27
Figura 1-15: Ensayos para evaluación de la adherencia de recubrimientos al sustrato [10, 34, 46]. ....	28
Figura 2-1: Sustrato sin preparación y sustratos modificados superficialmente ....	32

Figura 2-2: Granalla fina y granalla gruesa empleadas para la modificación de la rugosidad superficial de los substratos .....	32
Figura 2-3: Difractometría del polvo de HA de 10 $\mu\text{m}$ . <i>Fluidnova</i> ®.....	33
Figura 2-4: Difractometría del polvo de HA de 30 $\mu\text{m}$ . <i>Teknimed</i> ®.....	33
Figura 2-5: Montaje para el ensayo de adherencia de los recubrimientos.....	37
Figura 3-1: DRX de recubrimiento de HA de 10 $\mu\text{m}$ . Muestra 1.....	39
Figura 3-2: DRX de recubrimiento de HA de 10 $\mu\text{m}$ . Muestra 2.....	40
Figura 3-3: DRX de recubrimiento de HA de 30 $\mu\text{m}$ . Muestra 1.....	41
Figura 3-4: DRX de recubrimiento de HA de 30 $\mu\text{m}$ . Muestra 2.....	41
Figura 3-5: SEM de recubrimiento de HA de 10 $\mu\text{m}$ .....	42
Figura 3-6: SEM de recubrimiento de HA de 10 $\mu\text{m}$ .....	43
Figura 3-7: SEM interfase substrato/recubrimiento de HA de 10 $\mu\text{m}$ .....	43
Figura 3-8: SEM de recubrimiento de HA de 30 $\mu\text{m}$ .....	44
Figura 3-9: SEM de recubrimiento de HA de 30 $\mu\text{m}$ .....	44
Figura 4-1: Diagrama esquemático de los parámetros de entrada y salida para el proceso de recubrimiento (Evaluación de la cristalinidad) .....	52
Figura 4-2: Diagrama esquemático de los parámetros de entrada y salida para el proceso de recubrimiento (Evaluación de la adherencia).....	52
Figura 5-1: Difractometría del recubrimiento F 30 3P(100 $\mu\text{m}$ ) B (1B).....	56
Figura 5-2: Difractometría del recubrimiento F 30 10P(200 $\mu\text{m}$ ) A (2A).....	57
Figura 5-3: Difractometría del recubrimiento G 30 3P(100 $\mu\text{m}$ ) A (3A) .....	58
Figura 5-4: Difractometría del recubrimiento G 30 10P(200 $\mu\text{m}$ ) B (4B) .....	58
Figura 5-5: Difractometría del recubrimiento F 10 6P(100 $\mu\text{m}$ ) C (5C) .....	59
Figura 5-6: Difractometría del recubrimiento F 10 20P(200 $\mu\text{m}$ ) A (6A).....	60
Figura 5-7: Difractometría del recubrimiento G 10 6P(100 $\mu\text{m}$ ) B (7B) .....	61
Figura 5-8: Difractometría del recubrimiento G 10 20P(200 $\mu\text{m}$ ) C (8C).....	61
Figura 5-9: Imágenes SEM de recubrimiento F 30 3P(100 $\mu\text{m}$ ) B (1B).....	65
Figura 5-10: Imágenes SEM de recubrimiento F 30 10P(200 $\mu\text{m}$ ) C (2C) .....	66
Figura 5-11: Imágenes SEM de recubrimiento G 30 3P(100 $\mu\text{m}$ ) A (3A) .....	67
Figura 5-12: Imágenes SEM de recubrimiento G 30 10P(200 $\mu\text{m}$ ) C (4C).....	67
Figura 5-13: Imágenes SEM de recubrimiento F 10 6P(100 $\mu\text{m}$ ) A (5A).....	68
Figura 5-14: Imágenes SEM de recubrimiento F 10 20P(200 $\mu\text{m}$ ) A (6A).....	68
Figura 5-15: Imágenes SEM de recubrimiento G 10 6P(100 $\mu\text{m}$ ) C (7C).....	69
Figura 5-16: Imágenes SEM de recubrimiento G 10 20P(200 $\mu\text{m}$ ) A (8A) .....	69

## Lista de gráficas

	<b>Pág.</b>
Gráfica 1-1: Comparación de la adherencia de la interfaz entre hueso y titanio poroso recubierto con HA y sin recubrir [4].....	6
Gráfica 1-2: Comparación de los procesos de deposición [31]. .....	15
Gráfica 1-3: Energía térmica y energía cinética entregada a las partículas en las técnicas de proyección térmica [31]. .....	16
Gráfica 3-1: Carga soportada a tensión por los recubrimientos de HA de 10 $\mu\text{m}$ .....	46
Gráfica 3-2: Resultados de carga soportada a tensión por los recubrimientos de HA de 30 $\mu\text{m}$ .....	48
Gráfica 7-1: Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la Cristalinidad.....	78
Gráfica 7-2: Gráfica de efectos principales para la cristalinidad.....	79
Gráfica 7-3: Gráfica de cubos para la cristalinidad .....	79
Gráfica 7-4: Gráfica de superficie de cristalinidad (Comparación entre el tamaño de grano de la HA y el espesor del recubrimiento) .....	80
Gráfica 7-5: Gráfica de contorno de Cristalinidad (Comparación entre el tamaño de grano de la HA y el espesor del recubrimiento) .....	81
Gráfica 7-6: Diagrama de Pareto para la Adherencia .....	83
Gráfica 7-7: Gráfica de efectos principales para la adherencia.....	84
Gráfica 7-8: Gráfica de cubos para la Adherencia .....	84
Gráfica 7-9: Gráfica de superficie tridimensional (efectos de la rugosidad y el tamaño de grano de la HA) para la Adherencia.....	85
Gráfica 7-10: Gráfica de contorno (efectos de la rugosidad y el tamaño de grano de la HA) para la Adherencia .....	86

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
Tabla 1-1: Propiedades físicas y mecánicas de la hidroxiapatita [13, 24].	10
Tabla 1-2: Propiedades mecánicas del hueso y del fosfato de calcio [15].	11
Tabla 1-3: Procesos de deposición de la HA y sustratos [15].	12
Tabla 1-4: Técnicas para depositar HA sobre un sustrato metálico [13].	13
Tabla 1-5: Comparación de las técnicas de proyección térmica, características de las capas o recubrimientos [34].	17
Tabla 1-6: Métodos para mejorar la adherencia de los recubrimientos al sustrato [10].	23
Tabla 2-1: Composición Química de los polvos de HA de 10 $\mu\text{m}$	34
Tabla 2-2: Composición Química de los polvos de HA de 30 $\mu\text{m}$	34
Tabla 2-3: Parámetros de deposición constantes.	35
Tabla 3-1: Rugosidad superficial de los sustratos y esfuerzo a tensión de los recubrimientos de HA de 10 $\mu\text{m}$ .	46
Tabla 3-2: Comparación de los resultados obtenidos en el ensayo de adherencia para las probetas y contraprobetas (recubrimientos de HA de 10 $\mu\text{m}$ ).	47
Tabla 3-3. Rugosidad superficial de los sustratos y esfuerzo a tensión de los recubrimientos de HA de 30 $\mu\text{m}$ .	48
Tabla 3-4. Comparación de los resultados obtenidos en el ensayo de adherencia para las probetas y contraprobetas.	49
Tabla 4-1. Variaciones de los parámetros de deposición de los recubrimientos de HA.	53
Tabla 4-2. Parámetros de deposición constantes.	53
Tabla 4-3. Valores de los parámetros de las combinaciones del diseño experimental.	54
Tabla 5-1: Porcentaje de cristalinidad de los recubrimientos depositados.	62
Tabla 6-1: Rugosidad superficial de los sustratos y esfuerzo a tensión de los recubrimientos.	72
Tabla 6-2: Promedio de los esfuerzos a tensión de los recubrimientos.	73



Tabla 6-3: Comparación de los resultados obtenidos en el ensayo de adherencia para las probetas y contraprobetas..... 75



# Introducción

El recubrimiento de implantes y dispositivos ortopédicos metálicos con materiales biocerámicos como la hidroxiapatita, busca complementar las buenas características mecánicas de los metales en los cuales se encuentran fabricados estos dispositivos, con las amplias propiedades de biocompatibilidad que ofrecen las biocerámicas como la hidroxiapatita.

Una de los métodos más empleados para el recubrimiento de metales como el acero inoxidable y las aleaciones de titanio con biocerámicas, es la proyección térmica, la cual ofrece ciertas ventajas sobre otros procesos de deposición de recubrimientos como su versatilidad para el recubrimiento de diferentes tipos y configuraciones de superficies con un amplio rango de espesores, y un procedimiento relativamente sencillo y económico.

Este método de recubrimiento de materiales metálicos con hidroxiapatita mediante la técnica de proyección térmica con plasma atmosférico resulta ser un proceso en donde intervienen un gran número de variables, las cuales pueden afectar la calidad y las características de los recubrimientos obtenidos, es por esto que resulta de gran importancia reconocer el efecto que estas variables tienen en las características finales del recubrimiento, y que determinan si tienen la calidad requerida para cumplir adecuadamente su función.

Estas variables del proceso han sido estudiadas anteriormente por muchos investigadores de forma teórica y práctica, buscando las técnicas y los parámetros más adecuados para la obtención de buenos recubrimientos; Se han empleado por ejemplo diferentes técnicas de deposición como el sol-gel y HVOF, se han utilizado diferentes materiales para los sustratos, se han realizado mezclas de varios materiales para el recubrimiento, y se ha probado también la deposición de intercapas de diferentes materiales. Empleando el proceso de proyección térmica,

han logrado a través de la variación de parámetros como la potencia del equipo, la velocidad transversal de la pistola, el ángulo de proyección de los polvos, la distancia de proyección, entre otros, recubrimientos con altas características de calidad que sirven para solucionar las demandas de estos productos.

En nuestro país, se han desarrollado investigaciones en donde se obtuvieron recubrimientos de hidroxiapatita sobre sustratos de diferentes materiales, a través de diferentes técnicas y con hidroxiapatita de diferentes calidades, en los cuales se observó el comportamiento biológico de los recubrimientos y la disminución de la corrosión del metal gracias a los mismos. Sin embargo, no existen investigaciones que busquen evaluar el efecto que tienen los parámetros del proceso de deposición en las características de calidad de los recubrimientos obtenidos, las cuales estén orientadas también hacia la implementación de estos recubrimientos en los tornillos ortopédicos, los que aparte de una buena biocompatibilidad requieren de ciertas características de resistencia mecánica que los hagan apropiados para su función y adaptación dentro del cuerpo humano.

El planteamiento que se realiza para este trabajo de investigación busca entonces adaptar las condiciones tecnológicas y de recursos disponibles en nuestro país, a la obtención de un proceso relativamente económico y sencillo para el desarrollo de recubrimientos de hidroxiapatita sobre sustratos metálicos, que pudieran aplicarse posteriormente sobre los tornillos ortopédicos. Para esto, se empleó la técnica de proyección térmica con plasma atmosférico en la deposición de hidroxiapatita importada sobre sustratos de acero inoxidable implantable.

Planteado esto, resulta importante encontrar y establecer los parámetros para el proceso de deposición de la hidroxiapatita sobre los sustratos de acero inoxidable implantable, y conocer la influencia o el efecto que tiene la variación de algunos de estos parámetros en la calidad final de los recubrimientos obtenidos. Los parámetros que se proyectó variar inicialmente fueron el tamaño de grano de la hidroxiapatita, la potencia del equipo y la preparación superficial del sustrato (modificación de la rugosidad superficial); Sin embargo, las características y la capacidad del equipo disponible para el desarrollo de los recubrimientos no permitió hacer un cambio significativo y eficaz de la potencia, por lo que fue necesario reemplazar este

parámetro por el espesor del recubrimiento, el cual era más fácil de modificar, por ejemplo, mediante el aumento del número de pasadas.

Con el análisis y la comparación de los resultados obtenidos una vez realizadas estas variaciones, es posible la identificación de los parámetros adecuados para el recubrimiento de acero inoxidable con hidroxiapatita. Esta información apoyada e integrada con investigaciones respecto al comportamiento biológico de los recubrimientos, haría posible implementar este procedimiento en el proceso productivo de los clavos ortopédicos, y de esta forma permitirle a la industria médica de nuestro país tener un mayor acceso a mejores productos, que puedan mejorar los tratamientos y procedimientos médicos, y por consiguiente la calidad de vida de las personas.

Esta investigación busca también aportar al desarrollo de este tipo de recubrimientos en nuestro país y poder complementar los conocimientos y experiencias existentes en cuanto al proceso de proyección térmica con plasma y la deposición de recubrimientos de biomateriales. Se espera igualmente que los resultados obtenidos puedan compararse y complementarse con estudios de diferentes tecnologías y materiales, que sean también accesibles para nuestra industria, y le permitan resolver más problemas y satisfacer más necesidades.



# 1. Generalidades y estado del conocimiento

Existen diferentes tipos de implantes que son capaces de reemplazar o complementar ciertas funciones, órganos o partes del cuerpo; Del mismo modo, existen un gran número de materiales en los cuales pueden fabricarse estos implantes, los cuales ofrecen ciertas ventajas y desventajas durante su aplicación.

Los metales ofrecen una resistencia mecánica adecuada para las cargas a las cuales se pueden ver sometidos los implantes, en especial los de uso odontológico y ortopédico, sin embargo, el cuerpo humano resulta ser un ambiente bastante agresivo para estos, y la falta de adaptabilidad puede terminar afectando las funciones del implante y creando incluso reacciones alérgicas al mismo.

Las biocerámicas por otro lado, poseen una composición química que es más parecida a la de los tejidos de los huesos, pero no poseen la resistencia mecánica suficiente para ser empleadas como componente único dentro de los implantes.

Debido a esto el recubrimiento de los implantes metálicos con materiales biocerámicos, resulta ser una buena solución para este problema, ya que se combinan las buenas propiedades mecánicas de los metales, más las características bioactivas de las biocerámicas.

Para el recubrimiento de los implantes con biocerámicas, se han empleado diferentes materiales, como sustratos y como recubrimientos, además de diferentes técnicas de deposición. La proyección térmica con plasma atmosférico es una de las tecnologías más comúnmente empleadas en la industria para este procedimiento a pesar de que, debido a las altas temperaturas del proceso, biocerámicas como la hidroxiapatita se pueden llegar a degradar térmicamente.

Debido a esto, continuamente se busca la optimización de los parámetros que involucra todo el proceso de recubrimiento de implantes, con el fin de mejorar las características y

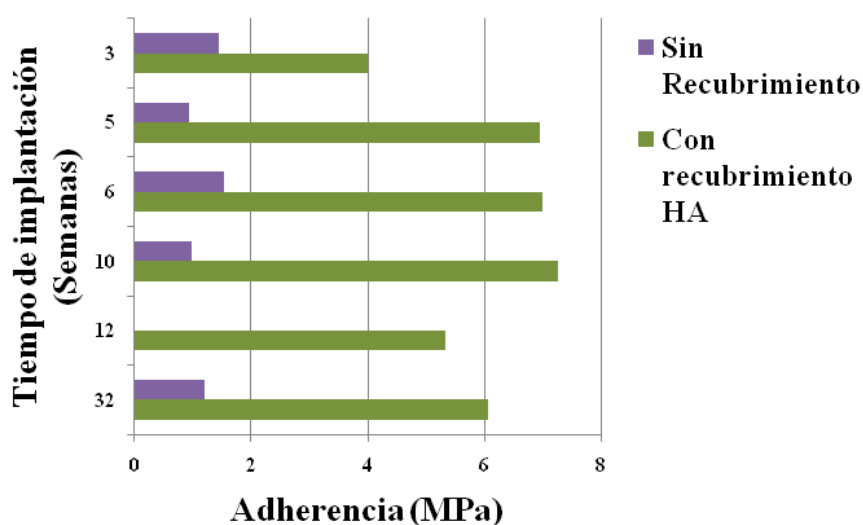
la calidad de los mismos, para hacerlos eficientes para su uso como herramienta odontológica u ortopédica, y adecuados para su uso dentro del cuerpo humano.

## 1.1 Recubrimiento de implantes

Además del estado de salud del paciente, el diseño y el procedimiento quirúrgico de acomodación de los implantes, entre otros factores, el material del que están hechos los implantes es uno de los factores que puede llegar a determinar el éxito o fracaso del implante [1]. Los implantes de uso odontológico y ortopédico generalmente son fabricados en materiales metálicos biocompatibles como el acero inoxidable, el titanio y sus aleaciones, o las aleaciones de cobalto, los cuales son lo suficientemente resistentes para soportar las cargas que genera el cuerpo durante su aplicación como componente mecánico, y además son capaces de sobrevivir al ambiente hostil que puede llegar a representar el cuerpo humano y sus fluidos [2].

Médicos e investigadores han empleado diferentes materiales y métodos, en la búsqueda de mejores implantes para los pacientes. Uno de los más importantes es la modificación de la superficie de los implantes mediante recubrimientos, donde se observa por ejemplo que con el recubrimiento con un material biocerámico como la hidroxiapatita se aumenta la adherencia de los implantes a los huesos (Gráfica 1-1) [3].

**Gráfica 1-1:** Comparación de la adherencia de la interfaz entre hueso y titanio poroso recubierto con HA y sin recubrir [4].





Del mismo modo, se han probado recubrimientos de biocerámicos con capas intermedias [5], de mezclas de biocerámicos o con otros biomateriales [6–8], y la modificación previa de las superficies a recubrir (generalmente para el aumento de la adherencia) [9, 10].

Estos recubrimientos le dan ventajas a los implantes recubiertos sobre los implantes sin recubrir, como una mayor adaptabilidad [11, 12] y un favorecimiento de la unión directa entre el implante y el hueso, además de encontrar ventajas adicionales como la reducción de la liberación de iones metálicos dentro del cuerpo [13].

Para lograr su objetivo, estos recubrimientos deben cumplir con algunos requerimientos básicos como la biocompatibilidad o compatibilidad con los tejidos y procesos fisiológicos del cuerpo [14], y una alta resistencia a la degradación ambiental, ya que el cuerpo puede generar condiciones de pH arriba de 6.3, además de generar desgastes abrasivos debido a movimientos relativos entre superficies articulares, por lo que los recubrimientos también requerirían resistencia a la abrasión y a la fractura por fatiga [15].

## **1.2 Hidroxiapatita**

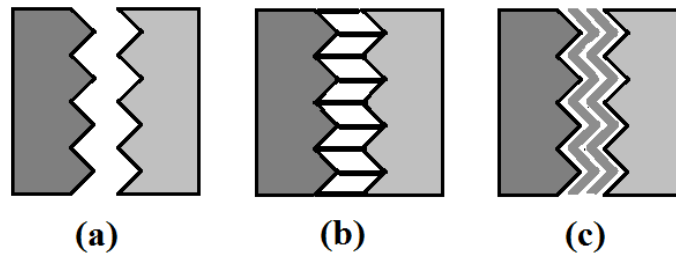
### **1.2.1 Biomateriales**

Los biomateriales se definen como aquellas sustancias de origen natural o sintético, que pueden usarse como todo o parte de un sistema que trata, aumenta o reemplaza por un período, algún tejido, órgano o función del cuerpo. Estos no deben irritar los tejidos, provocar respuestas inflamatorias anormales, incitar reacciones alérgicas o inmunológicas y no deben ser causales de cáncer [16].

Se pueden clasificar principalmente según la función fisiológica que cumplen dentro del cuerpo o según su estructura y composición química. Según su función fisiológica pueden ser bioinertes, biotolerantes o bioactivos [17], y según su estructura y su composición química pueden ser metales, biocerámicas, polímeros y composites.

En la Figura 1-1 se muestra un esquema del comportamiento de los biomateriales según su función fisiológica.

**Figura 1-1:** Comportamiento esquematizado de (a) material bioinerte, (b) material biotolerante y (c) material bioactivo.



Los materiales bioinertes como la alúmina o la circonita (óxidos) no reaccionan químicamente con su alrededor, sin embargo no hay materiales totalmente inertes pues cuando están implantados, en su superficie se puede generar osteogénesis de contacto, que permite el crecimiento aislado de tejidos y por lo tanto poca fijación de la prótesis. Los materiales biotolerantes como el acero inoxidable, aleaciones Co-Cr (metales) y el polimetil-metacrilato presentan osteogénesis a distancia, donde se da una formación de tejido que separa el hueso y el implante. Los materiales bioactivos como la hidroxiapatita, permiten una osteogénesis de unión, ya que presentan propiedades osteoconductoras que permiten el crecimiento de tejidos alrededor y su interacción fisicoquímica.

Los metales son biomateriales que poseen una alta resistencia, ductilidad y resistencia al desgaste, sin embargo pueden presentar baja biocompatibilidad, corrosión, y liberación de iones metálicos que pueden causar reacciones alérgicas. Las biocerámicas, dentro de las cuales se encuentra la hidroxiapatita, aunque presentan una buena biocompatibilidad y resistencia a la corrosión, resultan ser frágiles y de baja resistencia a la fractura. Polímeros como el polietileno (PE), poliuretano (PU), o el polimetilmetacrilato (PMMA), son usados en varias aplicaciones biomédicas y se caracterizan por su variedad de composiciones, propiedades y formas, sin embargo, tienden a ser muy flexibles, absorber líquidos e hincharse, y procesos como los de esterilización pueden afectar sus propiedades. Los composites o compuestos, son mezclas de dos o más materiales con propiedades diferentes, con el fin de obtener las mejores características de cada componente; Según la matriz del compuesto pueden ser de matriz metálica, matriz polimérica o matriz cerámica, y de acuerdo a su bioactividad, se les clasifica como bioinertes, biorresorbibles o bioactivos [16, 18].

## 1.2.2 Biocerámicas

Las biocerámicas son cerámicas que pueden emplearse para aplicaciones de tipo médico, gracias a sus características de compatibilidad con el cuerpo humano, ya que no son tóxicas y presentan además propiedades de osteointegración [13]; Estas pueden ser monocristalinas, como por ejemplo el zafiro, policristalinas, como la alúmina o la hidroxiapatita (HA), vidrios, vitrocerámicas, o compuestos [4].

De acuerdo al mecanismo de unión entre el implante y el hueso, las biocerámicas pueden ser bioinertes, biorresorbibles o bioactivas [18]. Las biocerámicas bioinertes como la alúmina o la zirconia se caracterizan por generar una cápsula fibrosa entre el implante y el tejido circundante. Las biocerámicas bioactivas como la hidroxiapatita, las vitrocerámicas o los vidrios bioactivos, producen una respuesta entre el tejido y el material formando un enlace entre ellos. Las biocerámicas biorresorbibles como el fosfato tricálcico son absorbidas por el organismo debido a la destrucción o daño de sus enlaces en un medio tan agresivo como lo es el cuerpo humano [19].

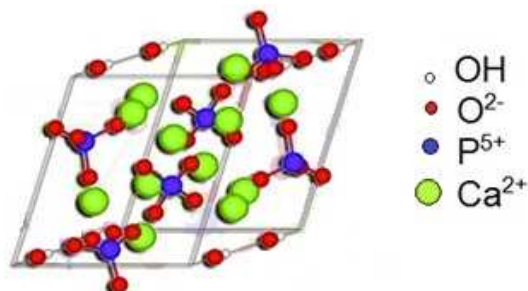
Otra forma de clasificar las biocerámicas es de acuerdo a la interacción de las prótesis con el hueso; De acuerdo a esto existen 4 tipos de biocerámicas: de unión morfológica (tipo 1), de unión biológica (tipo 2), de unión bioactiva (tipo 3) y resorbibles o reabsorbibles (tipo 4) [4]. Las biocerámicas de unión morfológica son densas, no porosas y casi inertes, se caracterizan por el crecimiento del hueso en las irregularidades de la superficie, por cementación de los tejidos en el implante o por un ajuste a presión en un defecto; Un ejemplo de estas biocerámicas es la alúmina en forma monocristalina y policristalina. Las biocerámicas de unión biológica son porosas y bioinertes, el crecimiento interno del hueso sobre el implante ocurre por la fijación mecánica del material al hueso; Ejemplos de estas biocerámicas son la alúmina porosa policristalina, y los recubrimientos de hidroxiapatita sobre metales porosos. Las biocerámicas de unión bioactiva son densas, no porosas, y de superficie reactiva, se unen al hueso directamente mediante enlaces químicos; Ejemplos de estas biocerámicas son las vitrocerámicas bioactivas, los vidrios bioactivos y la hidroxiapatita. Las biocerámicas reabsorbibles son densas, no porosas o porosas, y se diseñan para ser remplazadas lentamente por el hueso; Ejemplos de estas biocerámicas son el fosfato tricálcico, fosfatos de calcio y sulfato cálcico.

Las biocerámicas son utilizadas ampliamente en los campos de la odontología y la ortopedia, gracias a su parecido con el componente mineral del hueso [20], sin embargo su uso se limita a aplicaciones donde no se requiera el soporte de grandes esfuerzos, como en el relleno de defectos óseos o recubrimientos [21].

### 1.2.3 Hidroxiapatita

Con una estructura cristalina hexagonal (Figura 1-2), la hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  es una de las biocerámicas más empleadas en el campo biomédico gracias a su similitud con la fase mineral de los dientes y los huesos, y a ser el componente mineral más importante del tejido óseo [20, 22]. En la Tabla 1-1 se encuentran algunas de sus propiedades físicas y mecánicas más importantes, donde se observa el alto punto de fusión que presenta la hidroxiapatita, por lo que métodos como los de proyección térmica resultan ser bastante eficientes para depositarla en forma de recubrimiento.

**Figura 1-2:** Red Cristalina de la hidroxiapatita (hexagonal) [13, 23].



**Tabla 1-1:** Propiedades físicas y mecánicas de la hidroxiapatita [13, 24].

Propiedades (unidades)	Valor para la HA
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^{-3}$ )	3,16
Módulo de Young (GPa)	80 - 110
Dureza HV	600
Resistencia a la tracción (MPa)	120
Resistencia a la compresión (MPa)	500 - 1000
Resistencia a la flexión (MPa)	115 - 200
Coefficiente de expansión térmica ( $\times 10^{-6}$ K)	11-15
Punto de fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	1660

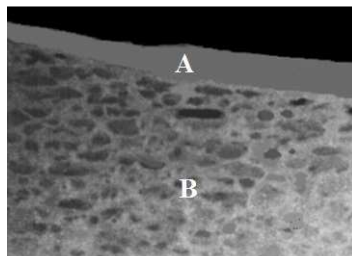
Las características más importantes de la hidroxiapatita, que la hacen adecuada para su uso en recubrimientos de implantes, son su biocompatibilidad, no toxicidad, estabilidad química, bioactividad y osteoconducción [25, 26]; Se utiliza como recubrimiento, ya que a pesar de tener unas propiedades mecánicas similares a las del hueso (Tabla 1-1 y Tabla 1-2), es quebradiza y poco tenaz para su uso como sustituto óseo [19].

Existen varias formas de obtenerla, puede ser de forma natural, porosa o sintética [15], [27]. La hidroxiapatita natural puede obtenerse de los huesos humanos (Figura 1-3) y de animales [28], cuyas características son similares a las de los fosfatos de calcio. En la Tabla 1-2 se encuentra una comparación entre las características del hueso cortical y esponjoso y el fosfato de calcio denso y poroso. La hidroxiapatita sintética se obtiene a través de diferentes métodos sintéticos como precipitación o sinterización, y la hidroxiapatita porosa, se obtiene de la mezcla de celulosa coloidal con hidroxiapatita sintética [15, 27].

**Tabla 1-2:** Propiedades mecánicas del hueso y del fosfato de calcio [15].

Material	Resistencia a la compresión (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de elasticidad (GPa)
<b>Hueso</b>			
Duro o cortical	137,8	68,9	13,8
Trabecular o esponjoso	41,4	3,5	-
<b>Fosfato de calcio</b>			
Denso	208,7 – 895,7	68,9 – 192,9	34,5 – 103,4
Poroso	6,9 – 68,9	2,48	-

**Figura 1-3:** Vista de una sección de un hueso humano. (A) hueso duro o cortical y (B) hueso trabecular o esponjoso [15].



### 1.3 Procesos de deposición de recubrimientos

El proceso de deposición de recubrimientos resulta ser un proceso complejo que depende de varios factores. Para depositar la hidroxiapatita sobre los sustratos metálicos es posible emplear diferentes técnicas, las cuales ofrecen diferentes posibilidades en cuanto a tamaños, espesores, densidades, temperaturas, adhesión al sustrato, entre otros.

Algunas de las técnicas más empleadas para la deposición de recubrimientos sobre sustratos metálicos son sputtering, electro-depositación, slip-casting, deposición por láser pulsante, deposición electroforética, frit enameling, plasma térmico, plasma spraying, HVOF, Sol-Gel, ablación láser, entre otros [20, 29]. En la Tabla 1-3 se encuentran algunos procesos empleados para la obtención de recubrimientos de hidroxiapatita sobre diferentes sustratos metálicos; Algunas características de estos procesos, ventajas y desventajas, se encuentran resumidas en la Tabla 1-4.

**Tabla 1-3:** Procesos de deposición de la HA y sustratos [15].

Método de aplicación	Material del sustrato
Sputtering	Aleaciones de titanio
Electro-depositación	Titanio
Slip casting	Titanio
Deposición por láser pulsante	Aleaciones de Ti6Al4V
Deposición electroforética	Aleaciones de titanio

**Tabla 1-3:** (Continuación)

Método de aplicación	Material del sustrato
Frit enameling	Aleaciones Co-Cr
Plasma térmico	Aleaciones de Ti6Al4V Acero inoxidable 316 L Titanio
Plasma spraying	Aleaciones de Ti6Al4V Acero inoxidable 316 L
HVOF Sol-gel Órgano-químico Biomimético Polimérico Presión isostática de calor Ablación láser	Aleaciones de Ti6Al4V Acero inoxidable 316 L Titanio Polímeros HA

**Tabla 1-4:** Técnicas para depositar HA sobre un sustrato metálico [13].

Técnica	Espesor	Ventajas	Inconvenientes
Deposición por sputtering de haz de electrones	0,5 $\mu\text{m}$ – 3 $\mu\text{m}$	-Recubrimientos con espesores uniformes -Recubrimientos densos	-Tiempos largos -Recubrimientos amorfos
Ablación láser	0,05 $\mu\text{m}$ – 5 $\mu\text{m}$	-Recubrimientos densos y porosos -Recubrimientos cristalinos	-Técnica en desarrollo
Métodos dinámicos de mezclado	0,05 $\mu\text{m}$ – 1,3 $\mu\text{m}$	-Alta adherencia entre el recubrimiento y el sustrato	-Técnica en desarrollo -Caro -Recubrimientos amorfos
Dip coating	0,05 $\mu\text{m}$ – 0,5 $\mu\text{m}$	-Barato -Rápido -Recubrir diferentes geometrías	-Altas temperaturas de sinterización -Descomposición HA

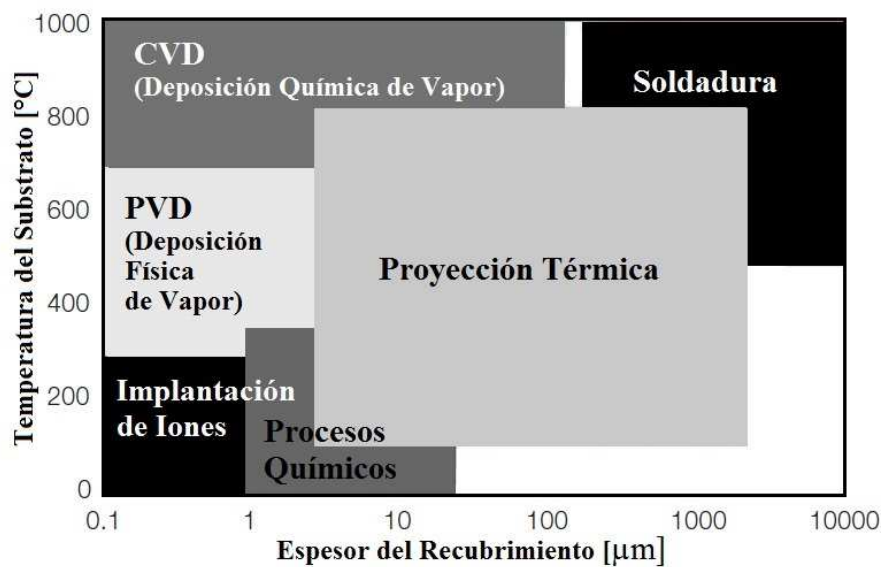
**Tabla 1-4:** (Continuación)

Técnica	Espesor	Ventajas	Inconvenientes
Sol - gel	< 1 $\mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Recubrir diferentes geometrías</li> <li>-Temperaturas bajas</li> <li>-Relativamente económico, ya que los recubrimientos son finos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Atmósferas controladas</li> <li>-Materias primas caras</li> </ul>
Deposición electroforética	0,1 mm – 2 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Recubrimientos con espesores uniformes</li> <li>-Velocidad de deposición rápida</li> <li>-Recubrir diferentes geometrías</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Recubrimientos presentan fisuras</li> <li>-Altas temperaturas de sinterización</li> <li>-Descomposición HA</li> </ul>
Recubrimientos biomiméticos	< 30 $\mu\text{m}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Temperaturas bajas</li> <li>-Formación de apatitas similares a la del hueso</li> <li>-Recubrir diferentes geometrías</li> <li>-Posible incorporación de componentes formadores de hueso</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Tiempos largos</li> <li>-Control de la solución SBS (pH) y continua regeneración</li> </ul>
Prensado isostático en caliente (HIP)	0,2 mm – 20 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Recubrimientos densos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-No recubrir diferentes geometrías</li> <li>-Elevadas temperaturas</li> <li>-Desajuste en expansión térmica</li> <li>-Diferencias en las propiedades elásticas</li> <li>-Caro</li> </ul>
Proyección térmica	50 $\mu\text{m}$ – 2 mm	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Recubrir diferentes geometrías</li> <li>-Relativamente económico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Elevadas temperaturas</li> <li>-Descomposición HA</li> </ul>



De acuerdo a esto, la principal desventaja que presenta el proceso de proyección térmica, es la degradación térmica que puede sufrir la hidroxiapatita debido a las altas temperaturas que se presentan durante el proceso de deposición [20, 30]. A pesar de esto, la proyección térmica sigue siendo el conjunto de técnicas más empleadas para la deposición de recubrimientos biocerámicos, gracias a las posibilidades que ofrece en cuanto a temperaturas de trabajo y espesores, como se observa en la Gráfica 1-2 [29].

**Gráfica 1-2:** Comparación de los procesos de deposición [31].



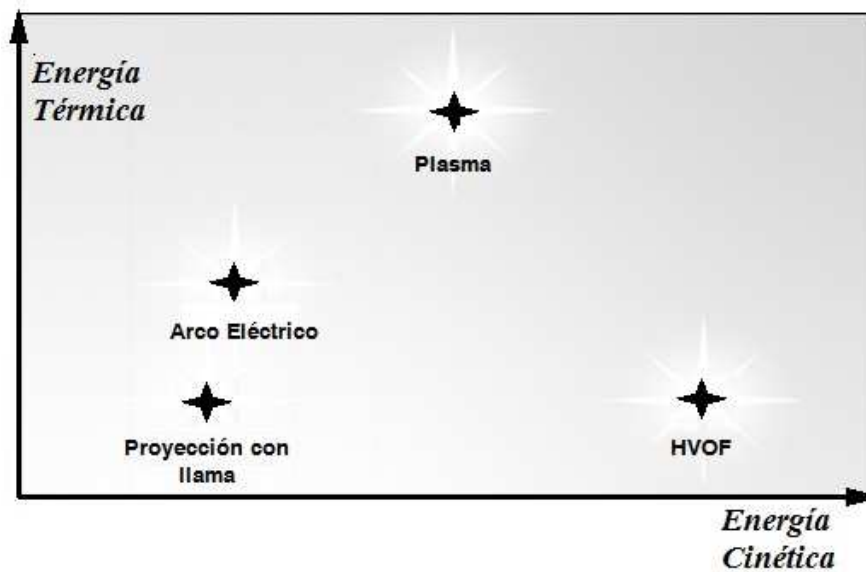
### 1.3.1 Proyección térmica

La proyección térmica es un proceso que permite recubrir diferentes tipos de geometrías y amplias superficies de forma rápida y económica [32]; Incluye un conjunto de técnicas diferentes, entre las cuales se encuentran la proyección de hilo por arco eléctrico o Wire Arc, la proyección por plasma o Plasma Spray, la proyección de polvo por combustión o Flame Spray, la proyección por detonación o D-Gun, y la proyección térmica por alta velocidad o HVOF [33].

Estas técnicas difieren fundamentalmente de la energía térmica y cinética que le imparten a las partículas proyectadas; La energía térmica es determinada por la temperatura de la llama y la energía cinética es función de la velocidad del gas. En la Gráfica 1-3 se observa la comparación de estas características en las técnicas, donde la proyección por plasma es la técnica que más energía térmica aporta a las partículas,

permitiendo que estas alcancen una alta temperatura. La técnica de HVOF por su parte, les imparte una alta energía cinética y una baja energía térmica a las partículas, lo que hace que estas alcancen una alta velocidad y puedan tener una mejor adherencia al sustrato.

**Gráfica 1-3:** Energía térmica y energía cinética entregada a las partículas en las técnicas de proyección térmica [31].



Estas técnicas también se diferencian en las fuentes de donde se obtiene la energía térmica, las cuales pueden ser un arco voltaico, combustión de gases o una combinación de gases plasmógenos, así como por los materiales a proyectar, los cuales pueden venir en forma de alambre o varilla, o en polvo. Otras de las diferencias importantes están en las características de los recubrimientos obtenidos como las fuerzas de anclaje al sustrato, la porosidad y los contenidos de óxidos. En la Tabla 1-5 se encuentra la comparación de algunas de las características de estas técnicas y de los recubrimientos obtenidos.

La técnica donde las partículas alcanzan la mayor velocidad es la de HVOF, que permite obtener las mayores fuerzas de anclaje de los recubrimientos al sustrato, además de producir recubrimientos con la menor porosidad y menor contenido de óxidos. La técnica de proyección por plasma, es la que posee las mayores temperaturas de proyección, por

lo que resulta conveniente para la deposición de materiales cerámicos con alto punto de fusión.

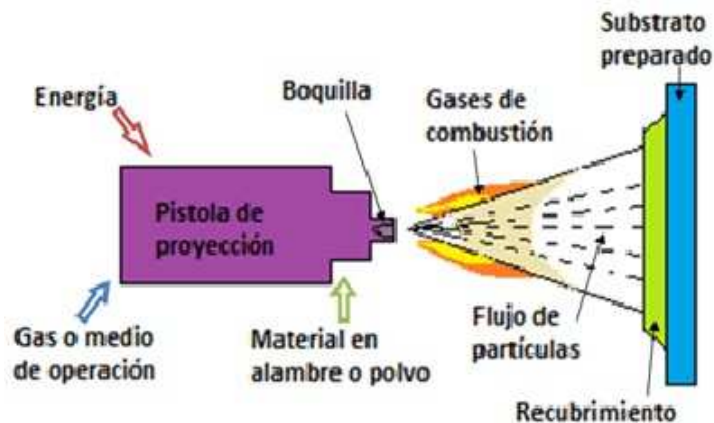
**Tabla 1-5:** Comparación de las técnicas de proyección térmica, características de las capas o recubrimientos [34].

Sistema	Temperatura proyección °C	Velocidad partícula m/s	Fuerza de anclaje MPa	Porosidad de la capa %	Contenidos de óxidos %
Combustión polvo	< 3.100	30 - 70	10 - 30	7 - 15	7 - 10
Combustión hilo	< 3.100	80 - 200	15 - 40	3 - 8	5 - 10
Arco eléctrico	4.000	150 - 300	25 - 50	3 - 6	5 - 10
Arco plasma	> 10.000	400 - 600	35 - 70	0,5 - 3	0,5 - 3
HVOF / Detonación	3.100	600 - 1.000	50 - > 70	0,5 - 2	0,5 - 3

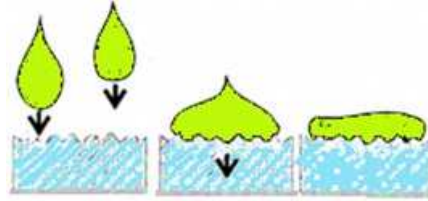
El proceso de proyección térmica en general se basa en el calentamiento de las partículas del material a depositar con una alta energía térmica, y posterior proyección del material fundido sobre el sustrato, imprimiéndole una cierta energía cinética (Figura 1-4). A medida que las partículas llegan a la superficie, se solidifican llenando las irregularidades y se van depositando una sobre otra, formando una capa o recubrimiento por anclaje mecánico, como se muestra en la Figura 1-5.

Las partículas depositadas pueden llegar más o menos fundidas dependiendo de su condición energética.

**Figura 1-4:** Esquema de un proceso de proyección térmica [23].



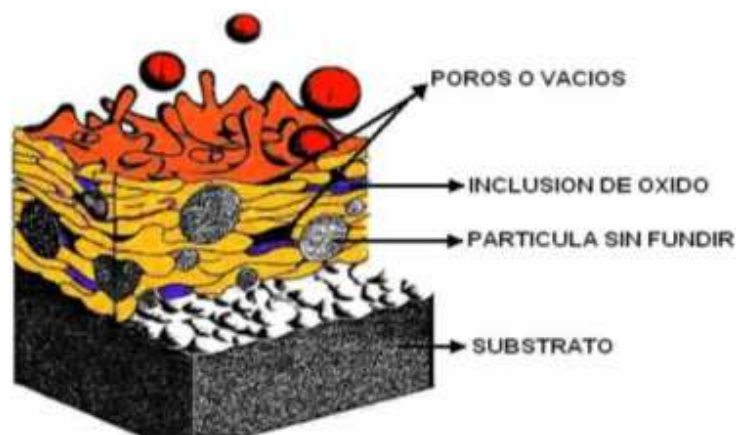
**Figura 1-5:** Esquema de formación de la capa depositada mediante proyección térmica [34].



Los mecanismos de adhesión que se presentan entre el recubrimiento y el sustrato son básicamente tres: unión metalúrgica, unión mecánica y unión física; La unión metalúrgica se da cuando la energía cinética de las partículas es muy alta y se presenta una interdifusión en la interfase del recubrimiento y el sustrato, formando nuevos componentes, la unión mecánica se da cuando una partícula en estado plástico impacta la superficie y queda unida gracias a la rugosidad de esta, y la unión física es una unión débil a través de fuerzas de Van der Waals [35].

Al final, los recubrimientos obtenidos tienen un aspecto como el mostrado en la Figura 1-6, donde se pueden observar poros, inclusiones de óxido, partículas fundidas y partículas sin fundir.

**Figura 1-6:** Esquema de recubrimiento obtenido mediante proyección térmica [36].



### 1.3.2 Proyección térmica con plasma

Esta técnica se caracteriza básicamente por la presencia de un ánodo y de un cátodo (generalmente de tungsteno), entre los cuales se forma un arco eléctrico de alta

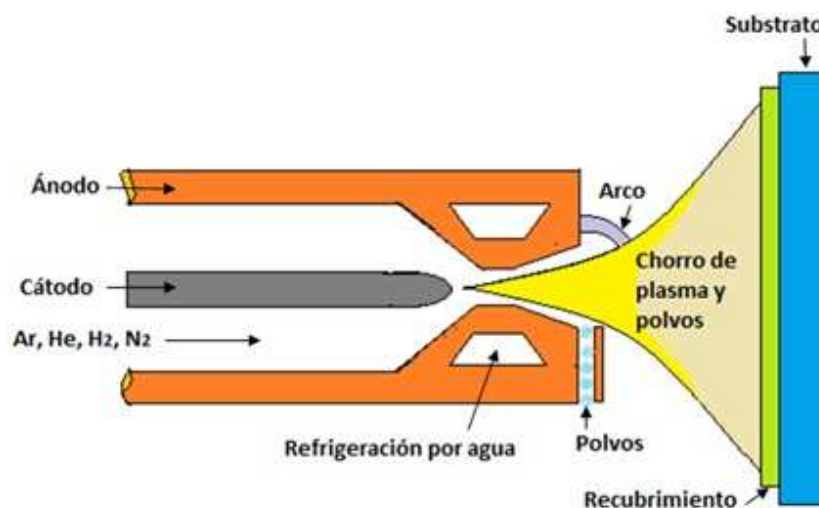
frecuencia, que genera la ionización de un gas (el cuál puede ser Ar, He, H<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>); Con esta energía de ionización, se genera un plasma donde son inyectados y fundidos los polvos, que posteriormente son proyectados sobre el sustrato, la temperatura dentro de este plasma puede alcanzar hasta 16000 K. La proyección por plasma se puede emplear para la deposición de materiales metálicos, cerámicos y carburos con altos puntos de fusión, y mezclas de metales y cerámicos. Según la atmósfera de protección utilizada, existen dos métodos de proyección: con plasma atmosférico y con plasma al vacío.

#### ▪ Proyección térmica con plasma atmosférico

Denominada APS por sus siglas en inglés (Air Plasma Spraying), se caracteriza por producirse en condiciones atmosféricas ambientales, sin embargo a pesar de esto, el polvo o material proyectado tiene pocas posibilidades de mezclarse con el aire del ambiente gracias a que el haz inerte del plasma ofrece un efecto protector a las partículas proyectadas; Un esquema de este proceso es mostrado en la Figura 1-7.

Este método se caracteriza por el poco tiempo que duran las partículas dentro del plasma, y la alta velocidad de solidificación y enfriamiento de las mismas, lo que genera recubrimientos con tamaños de grano finos y con buena resistencia al desgaste.

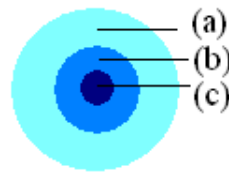
**Figura 1-7:** Esquema del proceso de proyección térmica por plasma atmosférico (APS) [36].



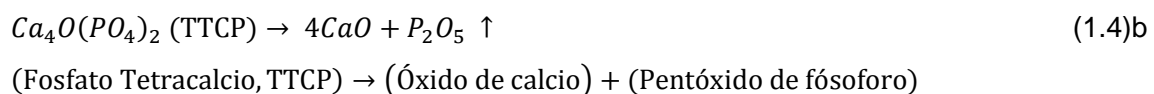
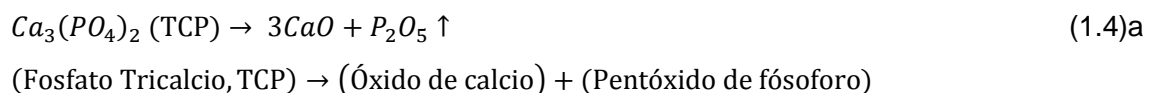
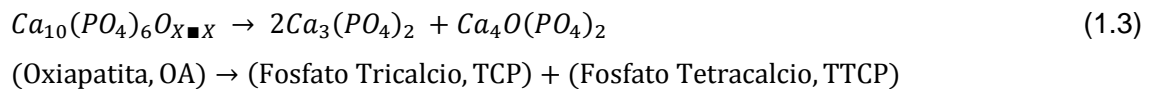
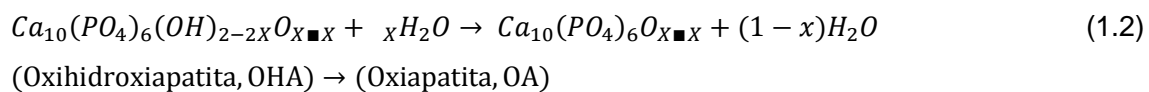
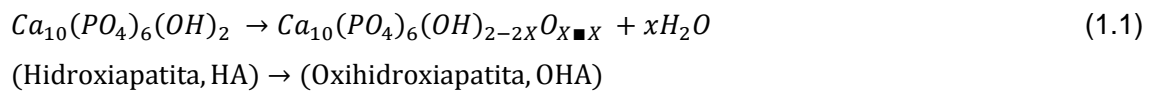
Una de las desventajas asociadas con el proceso de deposición de hidroxiapatita con esta técnica, que es una de las más empleadas para esta aplicación, es la formación de

una fase amorfa y otras fases de fosfato de calcio, causada por la descomposición térmica y la deshidroxilación parcial de las partículas de hidroxiapatita proyectadas [32, 37]; En la Figura 1-8 se muestra un esquema de una partícula de HA parcialmente fundida durante la proyección.

**Figura 1-8:** Partícula de HA parcialmente fundida durante la proyección (a) capa externa deshidroxilada (b) capa intermedia estequiométrica fundida (c) HA cristalina original [13].



La descomposición térmica de la HA ocurre durante cuatro etapas (Ecuaciones (1.1) a (1.4)) [37–39]. En la primera etapa, se da la formación de la oxihidroxiapatita, que es un producto deficiente de iones hidroxilo, y de oxapatita, las cuales se pueden transformar nuevamente en HA ante la presencia de agua; Cuando se superan las temperaturas por encima de cierto punto crítico, se da una deshidroxilación completa e irreversible, y la oxapatita se transforma en fosfato tricálcico y tetracálcico, los cuales a su vez se pueden transformar en óxido de calcio.



Los cuadrados en la fórmula de oxihidroxiapatita y oxiapatita se refieren a vacancias en las posiciones que ocupan los iones hidroxilo en la red cristalina de la hidroxiapatita.

Los recubrimientos de hidroxiapatita obtenidos mediante APS se pueden componer entonces de diferentes fases como oxiapatita (OAP), fosfatos amorfos, tricalcio fosfato (TCP), tetracalcio fosfato (TTCP) y óxido de calcio (CaO), las cuales pueden ser reabsorbidas más fácilmente por el cuerpo, degradando el recubrimiento con la posibilidad de generar inestabilidad mecánica y adhesiva en la interfase entre el recubrimiento y el sustrato [40], es por esto que la respuesta biológica de los recubrimientos depende en buena parte de las fases presentes en estos [39, 41].

La solubilidad de estos fosfatos de calcio en suero humano y fluido simulado del cuerpo (SBF) es diferente, y disminuye en el siguiente orden: CaO >> TCP > ACP > TTCP > OHA/OA >> HA [24, 27, 38], siendo la HA la menos soluble, y el óxido de calcio la fase amorfa más soluble de todas.

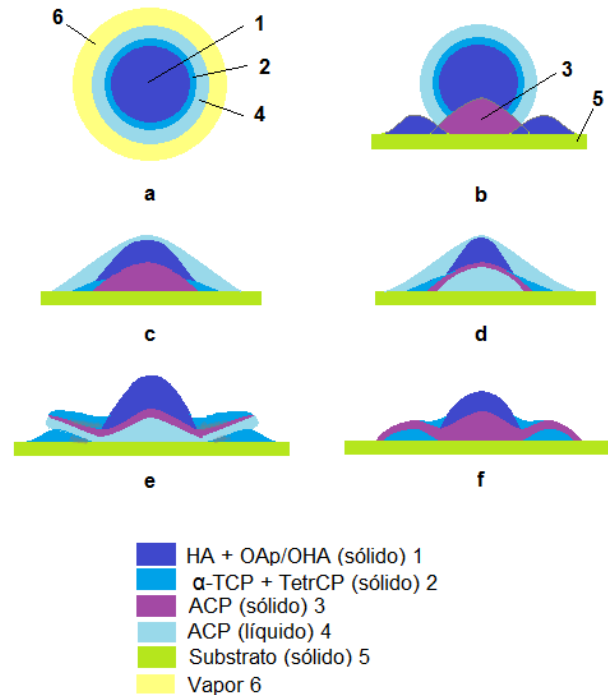
En la Figura 1-9 se muestra un detalle de la morfología de las partículas depositadas por proyección térmica con plasma atmosférico, la cual sigue las leyes de la dinámica de fluidos en condiciones supersónicas, la secuencia de eventos muestra las diferentes fases de formación desde la fase 1, fase de vuelo libre y evaporación (Figura 1-9a), el avance por la fase 2, de contacto con el sustrato y de compresión (Figura 1-9b), la fase 3, fase de compresión y flujo (Figura 1-9c), la fase 4, fase de refundición (Figura 1-9d), la etapa 5, fase de deformación y salpicaduras (Figura 1-9e), hasta la etapa 6, fase de relajación y refrigeración (Figura 1-9f) [23, 39].

#### ▪ **Proyección térmica con plasma al vacío**

El VPS (vacuum plasma spraying) es una variante del proceso de proyección por plasma donde la deposición del recubrimiento se realiza bajo una atmósfera inerte controlada o a baja presión, la presencia de argón evita la reacción no deseada entre la atmósfera y el haz de plasma, el material base o el material proyectado.

Una de las ventajas de este proceso respecto a la proyección térmica con plasma atmosférico es que las partículas fundidas se oxidan menos, permitiendo obtener recubrimientos de mejor calidad pues también alcanzan un menor contenido de poros y una buena adherencia.

**Figura 1-9:** Secuencia de eventos producidos durante la deposición de una partícula de hidroxiapatita semifundida acelerada sobre un sustrato rugoso [23, 39].



## 1.4 Características del proceso de proyección térmica con plasma atmosférico para la deposición de recubrimientos

Para la deposición de recubrimientos mediante el proceso de proyección térmica con plasma se utilizan cuatro pasos principales: limpieza de la superficie a recubrir, preparación de la superficie (acabado superficial), proyección del recubrimiento, y mecanizado o rectificado final del mismo (si es necesario).

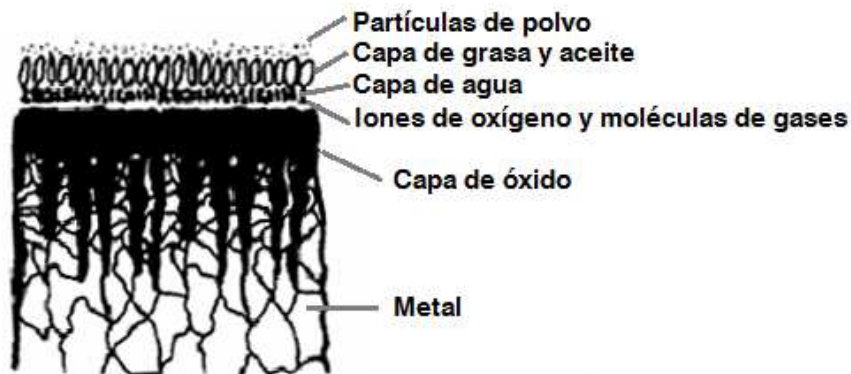
### 1.4.1 Pre-procesamientos (limpieza y acabado superficial)

Debido a que agentes o partículas contaminantes como polvo, óxidos o grasa, pueden afectar la adherencia entre los recubrimientos y los sustratos, resulta conveniente realizar una limpieza de la superficie a recubrir antes de realizar el depósito, esta limpieza puede hacerse de forma química o mecánica. La limpieza química puede



hacerse por ejemplo mediante desengrasado o decapado ácido, y la limpieza mecánica puede hacerse mediante procesos como lijado, cepillado o maquinado, entre otros [36]. La Figura 1-10 muestra un esquema de diferentes tipos de contaminación que se pueden encontrar la superficie real de los substratos.

**Figura 1-10:** Superficie metálica real con capas de contaminación [36].



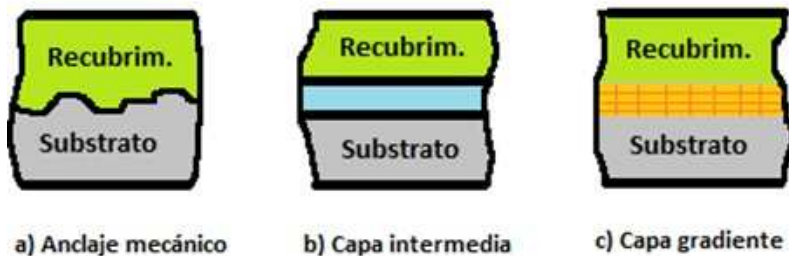
La adherencia entre el recubrimiento depositado y el sustrato, puede verse influenciada entonces por diferentes aspectos como la preparación de la superficie del sustrato, antes o durante la deposición del recubrimiento, la rugosidad superficial dada al sustrato, o la deposición de capas de anclaje [35]. En la Tabla 1-6 se encuentran algunos de los efectos que tienen los tratamientos previos de preparación de la superficie del sustrato, en la adherencia del recubrimiento.

**Tabla 1-6:** Métodos para mejorar la adherencia de los recubrimientos al sustrato [10].

Método	Efecto
Limpieza de la superficie	Elimina contaminación “gruesa”
Calentamiento en vacío	Elimina hidrocarburos ligeros y vapor de agua
Bombardeo y/o sputtering reactivo	Elimina óxidos, produce mezclado de interfase
Deposición a T alta	Aumenta movilidad superficial
Deposición de “intercapas” metálicas (p.e.: Cr, Ti)	Enlace mediante formación de óxido, aumento resistencia rotura

La deposición de las capas de anclaje o enlace, las cuales pueden formar uniones metalúrgicas y químicas, se realiza especialmente cuando los sustratos son muy finos, muy duros o muy difíciles de preparar mediante otros procesos de tipo abrasivo. Los precalentamientos que se le hacen al sustrato pueden retardar el enfriamiento de las partículas de material depositado, mejorando el contacto entre el sustrato y las mismas, promoviendo la unión térmica [35, 42, 43]. En la Figura 1-11 se observa el efecto de la rugosidad superficial del sustrato, donde el aumento de esta aumenta el área de contacto, incrementando la adherencia del recubrimiento al sustrato [9, 10].

**Figura 1-11:** Efecto de la rugosidad superficial en la adhesión de un recubrimiento depositado sobre un sustrato [10].



### 1.4.2 Parámetros del proceso

Los parámetros del proceso de proyección térmica con plasma atmosférico se pueden dividir en dos grandes grupos: parámetros del plasma y parámetros cinemáticos. Los parámetros de plasma son los caudales de gases plasmógenos, la estabilidad del arco, el ángulo de inyección del polvo, el gas de transporte del polvo, la cantidad de polvo y las características del haz de plasma. Los parámetros cinemáticos son la distancia de proyección, el ángulo de proyección, el avance de la pistola de proyección, y la velocidad de la pieza. Estos parámetros se caracterizan por su influencia en la calidad de los recubrimientos obtenidos [32, 34].

Además de estos parámetros, otros factores importantes son la temperatura del sustrato, la calidad y tamaño del polvo empleado, el tratamiento preliminar de la pieza a recubrir y la potencia del equipo.

▪ **Balance energético y eficiencia electrotérmica**

El balance energético en la antorcha de proyección por plasma es definido como la energía ganada por el gas formador de plasma que a su vez es la diferencia entre la potencia eléctrica de entrada y las pérdidas totales en el enfriamiento y externas. Lo anterior se puede expresar como (Ecuaciones (1.5) y (1.6)) [38]:

$$[Energía\ de\ entrada] - [Energía\ perdida] = [Energía\ del\ plasma] \quad (1.5)$$

$$Q_T - Q_{electrodos} = Q_G \quad (1.6)$$

Donde:

$$Q_T = VI \quad (1.7)$$

$$Q_{electrodos} = m_{agua} \dot{C}_p (T_f - T_i) \quad (1.8)$$

$$Q_G = \dot{m}_g H_g - \dot{m}_g H_{0g} \quad (1.9)$$

La eficiencia electrotérmica es dada por la ecuación:

$$\eta = \frac{H_g \dot{m}_g}{VI} * 100 \quad (1.10)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1.6), (1.7), y (1.8) en (1.5) y despejando se obtiene la siguiente ecuación para la entalpía del gas de plasma (Ecuación (1.11)):

$$H_g = \frac{\dot{m}_g H_{0g} + VI - m_{agua} \dot{C}_p (T_f - T_i)}{\dot{m}_g} \quad (1.11)$$

Donde:

$H_g$  Entalpía del plasma (J/kg)

$\dot{m}_g$  Razón de flujo másico del gas formador de plasma (kg/s)

$H_{0g}$  Entalpía del gas formador de plasma entrante (J/kg)

$m_{agua}$  Razón de flujo másico del refrigerante (kg/s)

$C_p$  Calor específico del refrigerante (J/kg K)

$T_f$  Temperatura del refrigerante con la antorcha trabajando (K)

$T_i$  Temperatura del refrigerante con la antorcha apagada (K)

$V$  Voltaje de la fuente (V)

$I$  Corriente de la fuente (A)

### 1.4.3 Post-procesamientos (tratamientos térmicos)

Los post-procesamientos generalmente son empleados para obtener la calidad, el acabado superficial y porosidad deseados en los recubrimientos, los mecánicos, el sellado, y los tratamientos térmicos, son los más empleados. Los mecánicos pueden hacerse mediante rectificado, esmerilado o maquinado en general, el sellado se emplea para el relleno de poros y microgrietas o para proteger los recubrimientos contra la corrosión, y los tratamientos térmicos se utilizan para incrementar la adherencia, dar una buena resistencia a la corrosión y alta dureza a los recubrimientos. En la Figura 1-12 se encuentran las imágenes de un recubrimiento antes y después de un tratamiento térmico, donde es posible observar que luego del tratamiento se reducen los poros y microgrietas, y la forma del recubrimiento se hace más homogénea [44].

**Figura 1-12:** Recubrimiento antes y después de un tratamiento térmico [31].



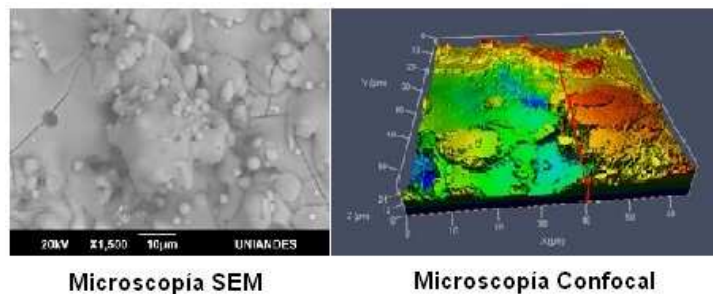
## 1.5 Calidad de los recubrimientos

Los recubrimientos de hidroxiapatita para implantes deben cumplir con ciertos requerimientos de calidad, los cuales son determinados por las normas ASTM, las normas ISO, y la Food and Drug Administration (FDA). Los métodos más empleados para la evaluación de la calidad de los recubrimientos pueden ser ensayos destructivos y no destructivos, los ensayos no destructivos incluyen la inspección visual, la evaluación de la rugosidad superficial y del espesor de la capa, sin embargo los métodos más empleados son los ensayos destructivos [36]. Los ensayos destructivos más empleados se utilizan para la evaluación de la microestructura, morfología, dureza (Microdureza

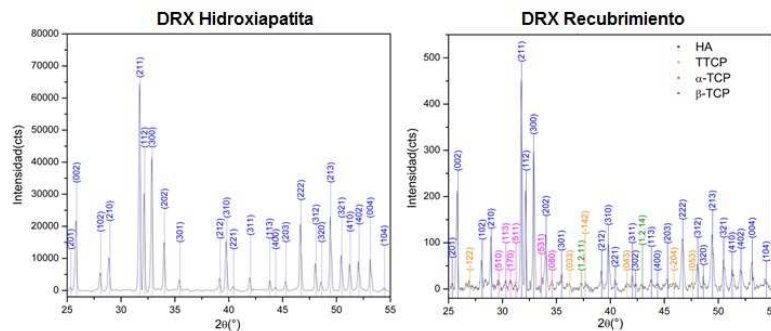
Vickers), adherencia, cohesión de capa (menos frecuente), resistencia al doblado, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y medida de coeficientes de rozamiento [45].

Los ensayos realizados dependen de la aplicación específica de los recubrimientos, en el caso de los recubrimientos de hidroxiapatita sobre los implantes metálicos, se busca evaluar principalmente la microestructura, la cristalinidad y la adherencia al sustrato, de forma que se puedan cumplir los requisitos de biocompatibilidad y resistencia mecánica, que los hagan adecuados para soportar el ambiente generado por el cuerpo humano [39]. En la Figura 1-13 se encuentran las imágenes de la topografía de un recubrimiento de hidroxiapatita obtenidas mediante microscopía SEM y microscopía confocal, donde se pueden observar principalmente las características y defectos en la morfología de los recubrimientos. En la Figura 1-14 se encuentran imágenes de difractometrías de un recubrimiento de hidroxiapatita y del polvo de partida, donde se encuentran caracterizados los picos de los patrones de difracción que coinciden con los picos de los patrones establecidos para los materiales (en este caso con el patrón de HA).

**Figura 1-13:** Microscopías de recubrimientos de hidroxiapatita

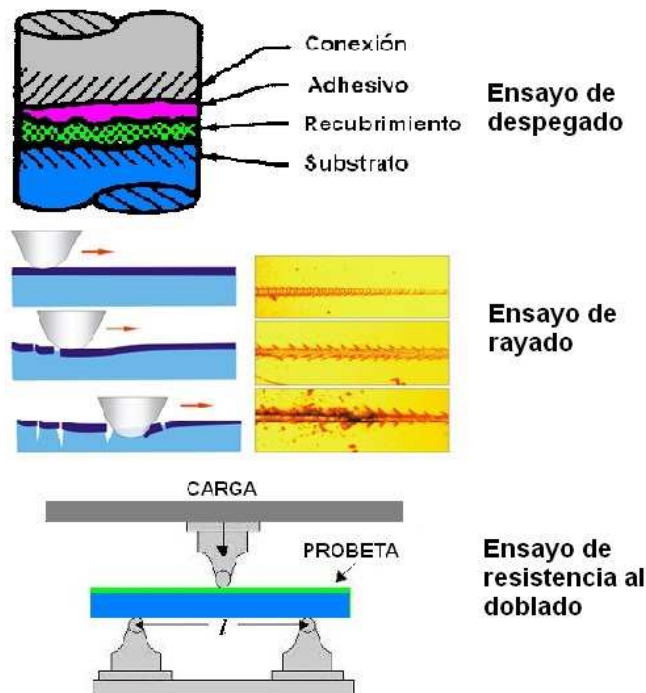


**Figura 1-14:** Difractometrías de hidroxiapatita y recubrimiento



Los ensayos mediante los cuales se puede evaluar la adherencia de los recubrimientos, ofrecen diferentes posibilidades de acuerdo a la aplicación de los mismos. Los ensayos más comúnmente utilizados para la evaluación de la adherencia de recubrimientos biocerámicos, son los de despegado y de rayado; sin embargo, también existen algunos estudios que afirman que un implante trabajando dentro del cuerpo humano puede soportar un sistema de cargas parecido a las cargas aplicadas a un recubrimiento en un ensayo de resistencia al doblado [46]. En la Figura 1-15 se muestran esquemas de los ensayos empleados para evaluar la adherencia.

**Figura 1-15:** Ensayos para evaluación de la adherencia de recubrimientos al sustrato [10, 34, 46].



## 1.6 Estado del conocimiento y avances en el proceso de deposición de recubrimientos sobre implantes

A lo largo del último siglo, han sido muchos los avances que se han desarrollado alrededor del proceso de recubrimiento de implantes.

Desde el proceso de deposición de los recubrimientos por proyección térmica, se han empleado diferentes técnicas, donde la más empleada es la proyección térmica por plasma atmosférico (APS) y la proyección de alta velocidad (HVOF), las cuales permiten

obtener recubrimientos de calidad adecuada, en tiempos oportunos y a un relativo bajo costo [13]. La técnica de HVOF posee ciertas ventajas sobre el proceso de APS, gracias a la alta velocidad que se le imprime a las partículas de HA, estas se exponen un menor tiempo a la energía térmica del plasma disminuyendo la posibilidad de que se degraden térmicamente y se generen fases amorfas; Las altas velocidades de las partículas, también permiten obtener una mayor adherencia entre el recubrimiento y el sustrato [13].

Además del proceso empleado, se han desarrollado investigaciones empleando diferentes materiales como sustrato, y diferentes preparaciones superficiales para el mismo. Se han realizado recubrimientos de HA sobre acero inoxidable AISI 316 L, obteniendo resultados similares a los obtenidos en recubrimientos sobre aleaciones de Ti o Cr [47], y se ha encontrado que incluso estos recubrimientos protegen a las células de productos liberados por el acero inoxidable, además de mejorar la biocompatibilidad [23] y la adherencia [48] del implante.

Otro de los temas de investigación ha sido la deposición de compuestos o mezclas de hidroxiapatita con otros biomateriales, donde se han encontrado mejoras en la adherencia y la cristalinidad de los recubrimientos obtenidos [49–51].

Existe además una buena cantidad de investigaciones que han buscado el mejoramiento de la calidad de los recubrimientos, antes y después de depositarlos. Por ejemplo, la cristalinidad es una de las características más importantes del recubrimiento, y por consiguiente también del polvo a depositar, por lo que constantemente se busca aumentar el valor de la misma. Esto lo han logrado varios investigadores al realizar diferentes tratamientos térmicos a la HA antes de su deposición [52], y a los recubrimientos como tal una vez depositada la HA [53–55]. Una vez mejorada la cristalinidad de los recubrimientos, se relaciona la cristalinidad de los recubrimientos con la disolución de los mismos dentro del cuerpo, y se encuentra que a medida que la cristalinidad aumenta, la disolución dentro del cuerpo es menor, además de que aumenta la resistencia de los recubrimientos [53, 55, 56]. Las características del polvo depositado, como su morfología, tamaño y estructura también pueden influir en la integridad del recubrimiento [41].

Finalmente, los estudios que se basan en la proyección térmica por plasma atmosférico como técnica de deposición, buscan encontrar los parámetros óptimos para obtener recubrimientos que cumplan de forma adecuada los requerimientos de biocompatibilidad, resistencia mecánica y resistencia al desgaste. Por ejemplo se ha encontrado que a medida que aumenta la potencia empleada y la distancia de proyección, disminuye la cristalinidad del recubrimiento [57], mientras que a bajas distancias de proyección se mejora un poco la adherencia [58]. Otros parámetros del proceso que pueden influir son la velocidad transversal de la pistola o la corriente, a mayores velocidades aumenta la porosidad del recubrimiento y baja su cristalinidad y por consiguiente su adherencia, con altas corrientes se obtiene una baja porosidad y se obtiene una mayor adherencia [59].



## 2. Experimentación preliminar

En esta etapa del proceso de investigación se buscaba un primer acercamiento y reconocimiento de las posibilidades para el recubrimiento de los substratos de acero inoxidable implantable con la hidroxiapatita, para lograr esto primero se resolvió identificar los parámetros a variar dentro del proceso de recubrimiento, con el fin de realizar posteriormente una comparación de los recubrimientos obtenidos mediante la variación de estos parámetros.

Inicialmente, el parámetro de deposición que se varió fue el tamaño de grano de la hidroxiapatita, y se utilizaron dos tamaños de grano; Los demás parámetros del proceso de deposición empleados se mantuvieron constantes durante esta primera etapa.

Se realizaron análisis mediante difractometrías y microscopías a estos recubrimientos con el fin de conocer su cristalinidad y su morfología.

En una segunda etapa se buscó evaluar la adherencia de los recubrimientos de hidroxiapatita al substrato mediante ensayos de tensión según la norma ISO 13779, donde se emplearon diferentes rugosidades superficiales para el substrato y diferentes espesores de recubrimiento de HA de 10  $\mu\text{m}$  y de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano.

### 2.1 Materiales y métodos

#### 2.1.1 Recursos

- **Substratos**

Se emplearon substratos de acero inoxidable AISI 316 L, usado en la fabricación de diferentes productos como los clavos para uso ortopédico. La superficie de estos substratos fue modificada mediante chorro de óxido de aluminio, para obtener mayor rugosidad superficial, con el fin de aumentar el área o la superficie de contacto entre el substrato y el recubrimiento. En la Figura 2-1 se encuentra la imagen de un substrato sin preparar seguido de un substrato modificado con granalla fina y otro con granalla gruesa.

La Figura 2-2 son muestras de las granallas empleadas para la modificación superficial de los substratos.

**Figura 2-1:** Substrato sin preparación y substratos modificados superficialmente



**Figura 2-2:** Granalla fina y granalla gruesa empleadas para la modificación de la rugosidad superficial de los substratos

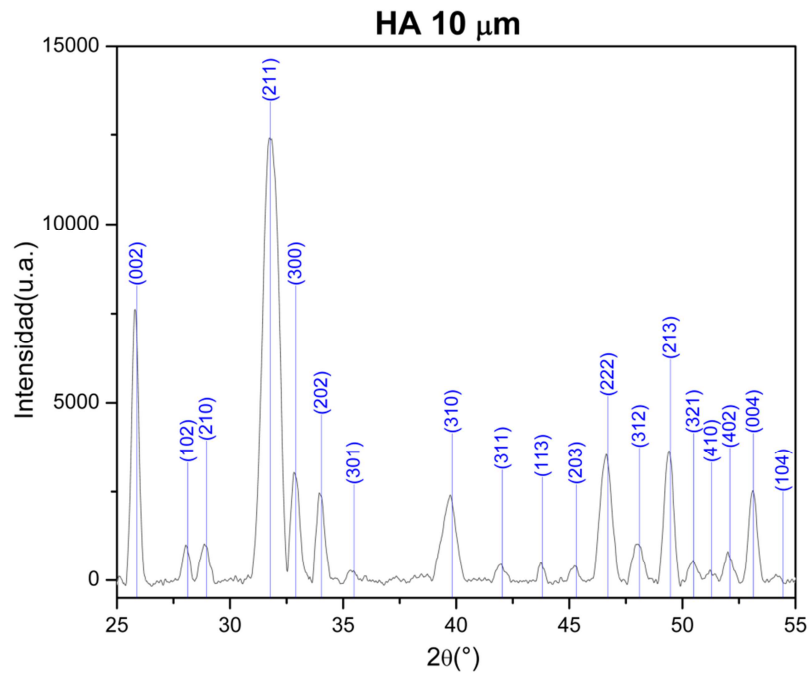


#### ▪ Hidroxiapatita

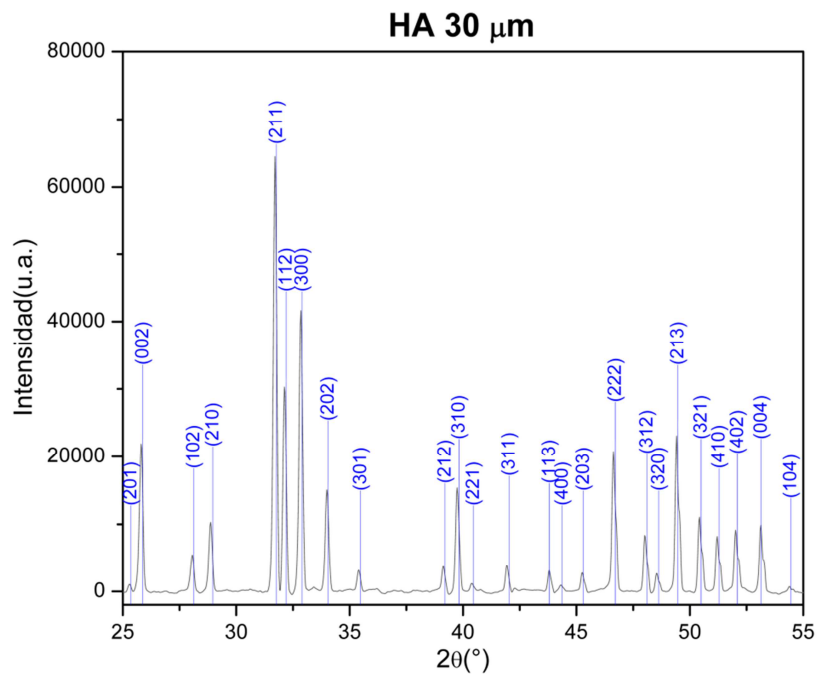
Se empleó hidroxiapatita en polvo de dos tamaños de grano (10 y 30  $\mu\text{m}$ ). Las difractometrías y fluorescencias de rayos x de los polvos, dejan ver una hidroxiapatita con un alto grado de pureza.

La Figura 2-3 es una difractometría de la hidroxiapatita en polvo de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano empleada para realizar un grupo de recubrimientos, fabricada por la empresa Fluidnova®, en la Figura 2-4 se encuentra la difractometría del polvo de hidroxiapatita de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano, utilizado para realizar un segundo grupo de recubrimientos, fabricada por la empresa Teknimed®. En estas figuras es posible observar la alta cristalinidad de los polvos de HA pura, donde adicionalmente no se observan fases amorfas diferentes a la HA como TCP (tricalcio fosfato), TTCP (tetra calcio fosfato) o CaO (óxido de calcio), las cuales se pueden degradar más fácil dentro del cuerpo humano, al ser más solubles que la HA [41].

**Figura 2-3:** Difractometría del polvo de HA de 10  $\mu\text{m}$ . *Fluidnova*®.



**Figura 2-4:** Difractometría del polvo de HA de 30  $\mu\text{m}$ . *Teknimed*®.



La Tabla 2-1 y Tabla 2-2 muestran los resultados de las fluorescencias de rayos x, realizadas a los polvos de HA con un espectrómetro de marca Phillips®, modelo MagiX

Pro®, donde se observa una composición química conforme a la esperada para la apatita como mineral. Los resultados entre los polvos de los dos tamaños de grano son bastante similares.

**Tabla 2-1:** Composición Química de los polvos de HA de 10 µm

HA 10 µm - FLUIDNOVA®	
Elemento y/o compuesto	% en peso
CaO	51,821
P2O5	36,237
Cl	1,306
K2O	0,806
SiO2	0,035
Fe2O3	0,019
Al2O3	0,014
S	0,013
Br	0,012
Sr	0,008

**Tabla 2-2:** Composición Química de los polvos de HA de 30 µm

HA 30 µm - TEKNIMED®	
Elemento y/o compuesto	% en peso
CaO	49,167
P2O5	33,383
Na2O	0,061
SiO2	0,049
Fe2O3	0,041
Sr	0,023
MgO	0,020
S	0,016
Al2O3	0,012

### 2.1.2 Equipo de proyección

El equipo de proyección térmica con plasma atmosférico empleado para la deposición de los recubrimientos fue un Sulzer® Metco 3MBII, el cual emplea como gases H y N<sub>2</sub>, y posee un rango de potencias entre 35 y 40 kW. Este equipo es manejado por un operario, encargado de controlar la pistola de proyección.

### 2.1.3 Parámetros

Los parámetros que pueden considerarse en el proceso de deposición de recubrimientos mediante proyección térmica con plasma atmosférico van desde las características del material depositado (en este caso HA) y las características del sustrato (por ejemplo la rugosidad superficial, temperatura inicial), hasta las características del plasma y parámetros cinemáticos (como la velocidad transversal de la pistola o la distancia de la pistola al sustrato). Los valores de los parámetros que se emplearon para este primer grupo de deposiciones, se especifican en la Tabla 2-3.

**Tabla 2-3:** Parámetros de deposición constantes.

Parámetro	Valor	S.I.
Gas principal	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Caudal de gas	100 ft <sup>3</sup> /h	2,83 m <sup>3</sup> /h
Presión de gas	50 Psi	0,34 MPa
Gas secundario	H	H
Caudal de gas	25 ft <sup>3</sup> /h	0,71 m <sup>3</sup> /h
Presión de gas	50 Psi	0,34 MPa
Amperaje	400 A	400 A
Voltaje	90 V	90 V
Gas de arrastre	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Caudal de gas	45 ft <sup>3</sup> /h	1,27 m <sup>3</sup> /h
Presión de gas	50 Psi	0,34 MPa
Rata de aplicación	6 lb/h	2,72 kg/h
Ángulo de inyección del polvo	90°	90°
Distancia de proyección	3 in	0,076 m
Ángulo de proyección	90°	90°
Temperatura del sustrato	25 °C	298,15 K

### 2.1.4 Caracterizaciones

Las muestras de los recubrimientos obtenidos fueron analizadas mediante difracción de rayos X (DRX) para observar la cristalinidad de los recubrimientos y la presencia de fases amorfas diferentes a las HA, y mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología de la superficie de los mismos.

La identificación de las fases amorfas (y los picos de HA) encontradas en los recubrimientos se realizó de acuerdo a las líneas características de los patrones de difracción establecidos para estas (que se especifican en las normas ISO 13779 [60] y ASTM 2024 [61]), esta identificación contiene los índices de Miller (*hkl*) de los diferentes planos cristalinos, asociados al valor de  $2\theta$ .

Las difractometrías se realizaron con un difractómetro de rayos X marca Rigaku®, modelo Ultima 3, el cual utiliza una configuración Bragg Brentano y de haz rasante. Se tomaron los valores de difracción entre los ángulos  $2\theta$   $20^\circ$  a  $60^\circ$ , con una resolución de  $0,02^\circ$ .

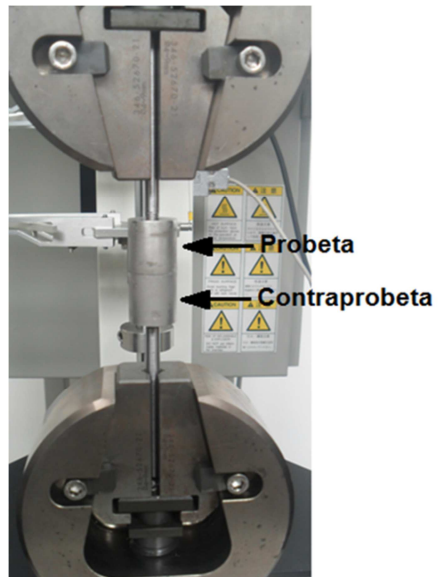
El microscopio empleado para los análisis SEM es un microscopio JEOL®, modelo JSM 6490-LV de última generación que opera en los modos de alto y bajo vacío (bajo este último se realizaron los análisis). Se tomaron imágenes a 1500 aumentos y con energía de 10 kV y 20 kV.

### 2.1.5 Ensayo de adherencia

Se evaluó la adherencia al sustrato de un grupo de recubrimientos mediante un ensayo de tensión realizado según la norma ISO 13779. El montaje de las probetas para el ensayo de tensión se muestra en la Figura 2-5, donde en la parte superior se encuentra la probeta con el recubrimiento de HA y en la parte inferior se encuentra la contraprobeta, la cual no posee un recubrimiento pero si tiene la superficie modificada con el mismo tipo de granalla empleado para modificar la superficie de la probeta [60]. La probeta y la contraprobeta fueron unidas mediante un adhesivo acrílico marca 3M® Scotch-Weld® de 3200 Psi (22,1 MPa) de resistencia a la tensión, el área transversal de las probetas es de  $380,13 \text{ mm}^2$ , y la carga aplicada fue de 1mm/min.

Para esta prueba fue empleada una máquina de ensayos mecánicos marca Shimadzu®, modelo AG-IC.

**Figura 2-5:** Montaje para el ensayo de adherencia de los recubrimientos.







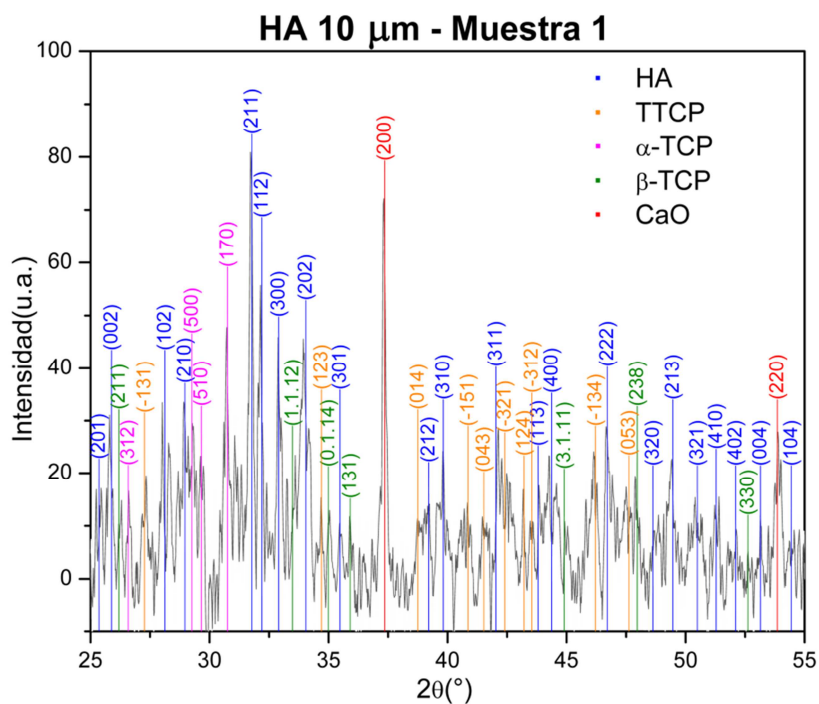
## 3. Análisis de resultados de la experimentación preliminar

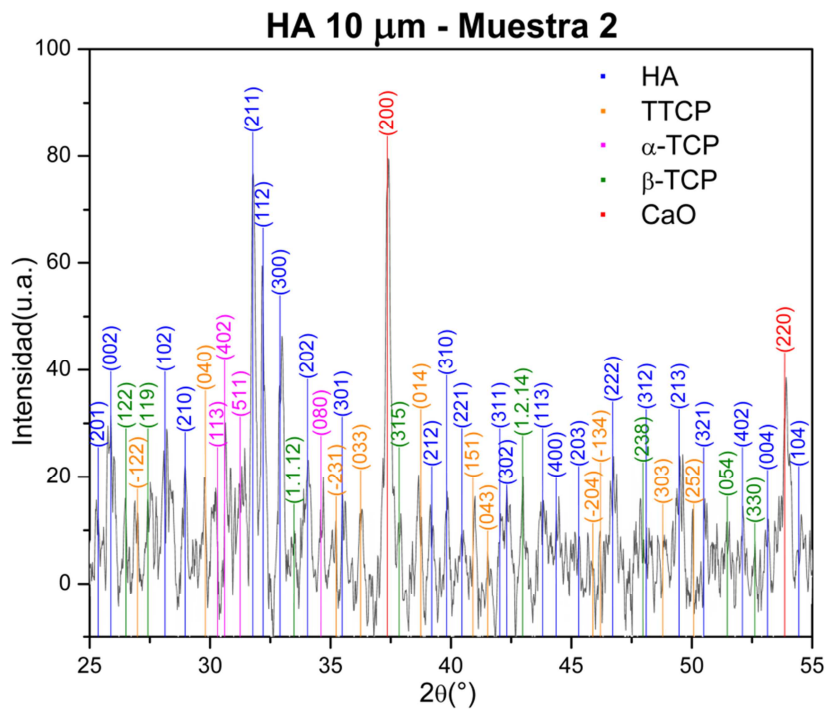
### 3.1 Caracterizaciones

#### 3.1.1 DRX

Los resultados de las difractometrías de los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$  se muestran en la Figura 3-1 y Figura 3-2, donde se observa una pérdida de cristalinidad de los recubrimientos respecto a la cristalinidad del polvo de HA, y la gran cantidad de ruido en el patrón de difracción muestra que es un recubrimiento bastante amorfo.

Figura 3-1: DRX de recubrimiento de HA de 10  $\mu\text{m}$ . Muestra 1.



**Figura 3-2:** DRX de recubrimiento de HA de 10  $\mu\text{m}$ . Muestra 2.

En estas figuras se observa además la formación de fases amorfas como fosfato tricálcico (TCP), fosfato tetracálcico (TTCP) y óxido de calcio (CaO), como resultado de la degradación térmica de la HA debido a las altas temperaturas experimentadas durante su permanencia en el plasma [37, 41].

En la Figura 3-3 y Figura 3-4 se encuentran los resultados de las difractometrías de los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$ , donde se puede observar una mayor cristalinidad respecto a los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$  y una cantidad de ruido mucho menor al notado en las difractometrías de estos últimos.

En estas difractometrías se observa también la presencia de las fases amorfas aunque en una menor proporción que en los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$ , y sólo se encuentran fosfato tricálcico (TCP) y fosfato tetracálcico (TTCP).

Figura 3-3: DRX de recubrimiento de HA de 30  $\mu\text{m}$ . Muestra 1.

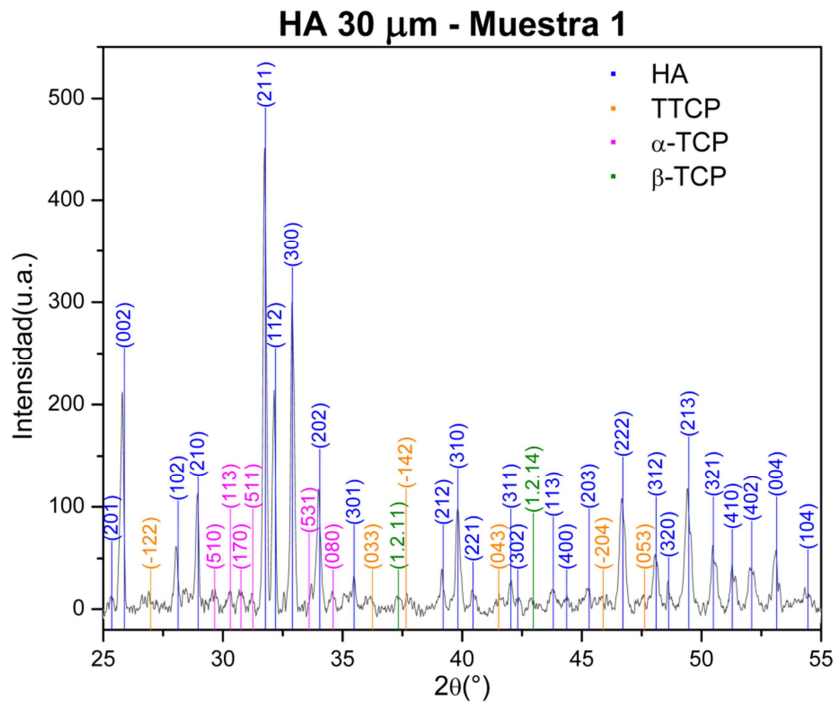
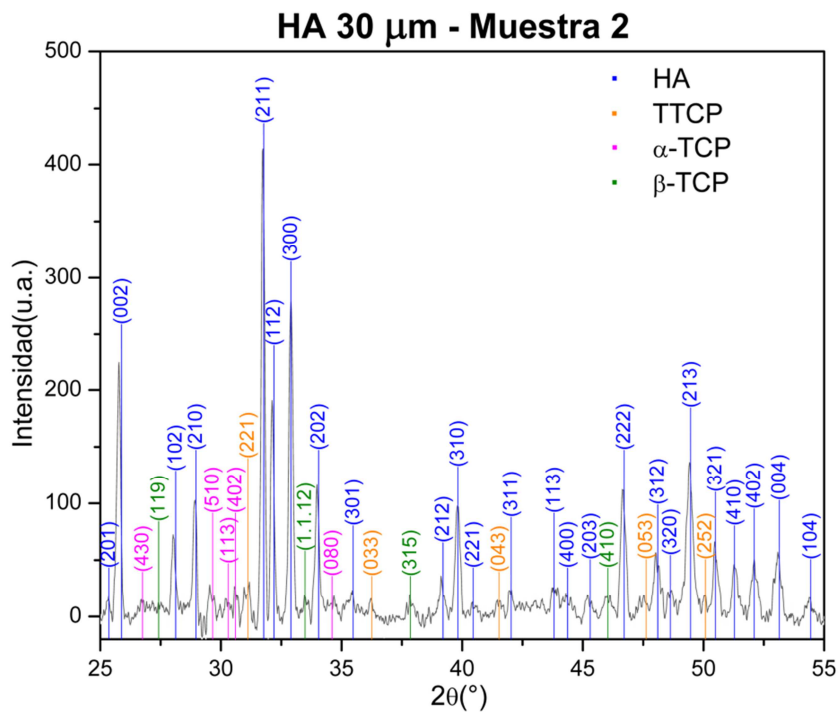


Figura 3-4: DRX de recubrimiento de HA de 30  $\mu\text{m}$ . Muestra 2.



### 3.1.2 SEM

Las figuras Figura 3-5 a Figura 3-7 muestran las microscopías SEM de los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$ , en estas la estructura que se observa de los recubrimientos obtenidos es la estructura típica que presentan los recubrimientos depositados mediante el proceso de proyección térmica (Figura 1-6), donde se observan algunas porosidades, partículas sin fundir y splats de material depositado.

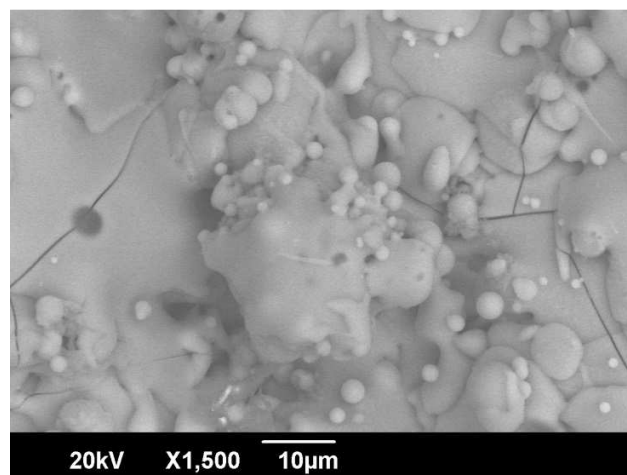
En la Figura 3-8 y Figura 3-9 las microscopías SEM de los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$ , permiten observar una estructura similar a la obtenida en los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$ , pero con una superficie más homogénea y con menor cantidad de partículas sin fundir y menor cantidad de porosidades.

En la Figura 3-5 se pueden ver porosidades, cavidades y partículas sin fundir, en la Figura 3-6 se pueden observar un poco mejor los splats de formas desiguales.

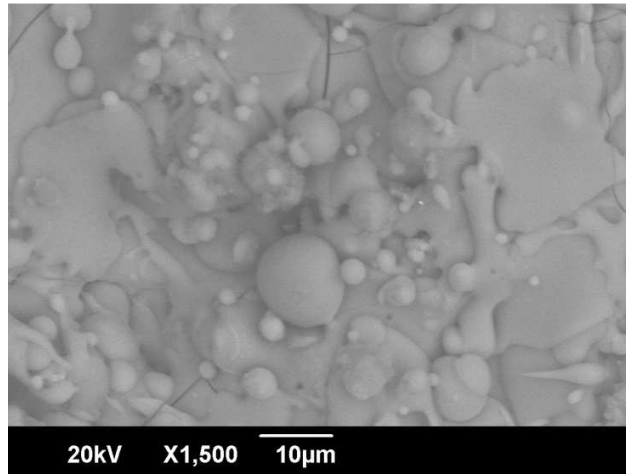
En las dos imágenes se alcanzan a observar unas pequeñas grietas generadas por las tensiones residuales, que se generan por las tensiones internas asociadas al crecimiento de la capa, y a las tensiones térmicas producidas debido al choque térmico entre el substrato y el material fundido (que posee una alta temperatura) [10, 37, 62].

Adicionalmente no se encuentran inclusiones de algún otro material diferente a la HA.

**Figura 3-5:** SEM de recubrimiento de HA de 10  $\mu\text{m}$ .

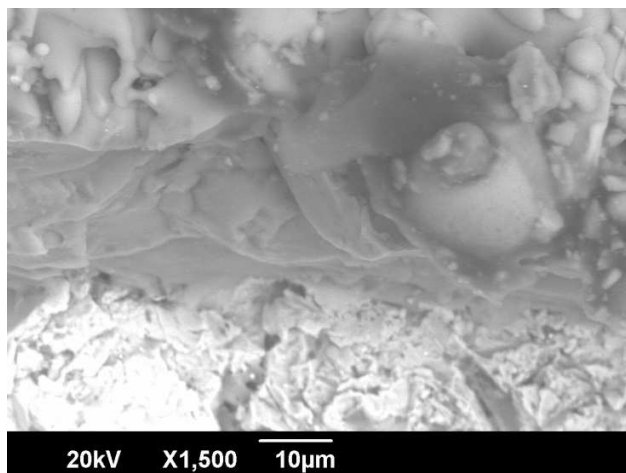


**Figura 3-6:** SEM de recubrimiento de HA de 10  $\mu\text{m}$ .



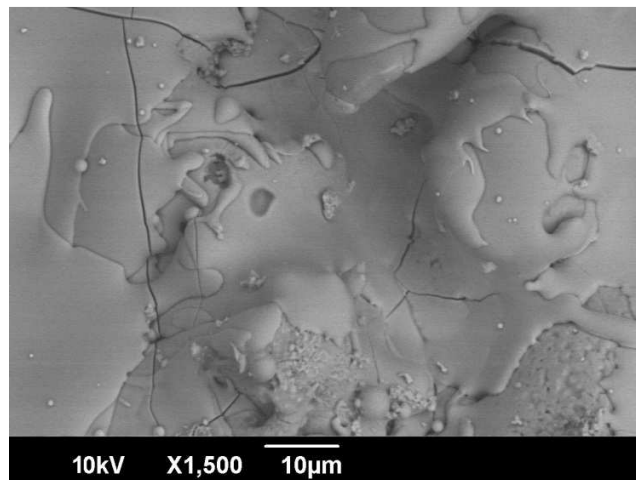
La Figura 3-7 es un acercamiento de la interfase entre el sustrato y el recubrimiento, (observada en una parte de la probeta donde se presentó desprendimiento del recubrimiento) donde se alcanzan a observar las irregularidades del sustrato luego de la preparación superficial (las cuales aumentan el área de contacto con el recubrimiento), y además es posible distinguir la forma en la que se van depositando las capas del recubrimiento a medida que se sitúan unos splats sobre otros, creando una estructura de forma laminar. Esta delaminación o desprendimiento del recubrimiento se puede presentar debido a las grietas generadas por las tensiones residuales (como se mencionó anteriormente), así como por la posible presencia de óxidos o partículas de suciedad en el sustrato antes de la deposición del recubrimiento [10, 37].

**Figura 3-7:** SEM interfase sustrato/recubrimiento de HA de 10  $\mu\text{m}$ .

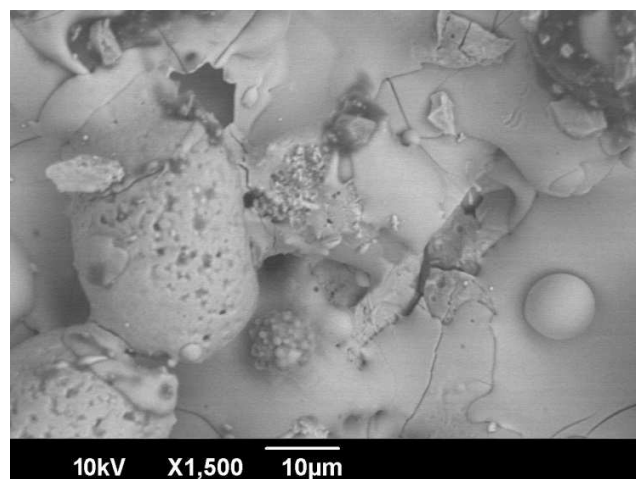


En la Figura 3-8 se observa una estructura un poco más uniforme que la obtenida con la HA de 10  $\mu\text{m}$ , con menor cantidad de partículas sin fundir y porosidades, donde se observan los diferentes splats depositados. La Figura 3-9 muestra una imagen del borde de la probeta, donde la estructura del recubrimiento cambia un poco presentando más porosidades y algunas partículas sin fundir, pero sin embargo no hay un desprendimiento aparente del recubrimiento.

**Figura 3-8:** SEM de recubrimiento de HA de 30  $\mu\text{m}$ .



**Figura 3-9:** SEM de recubrimiento de HA de 30  $\mu\text{m}$ .



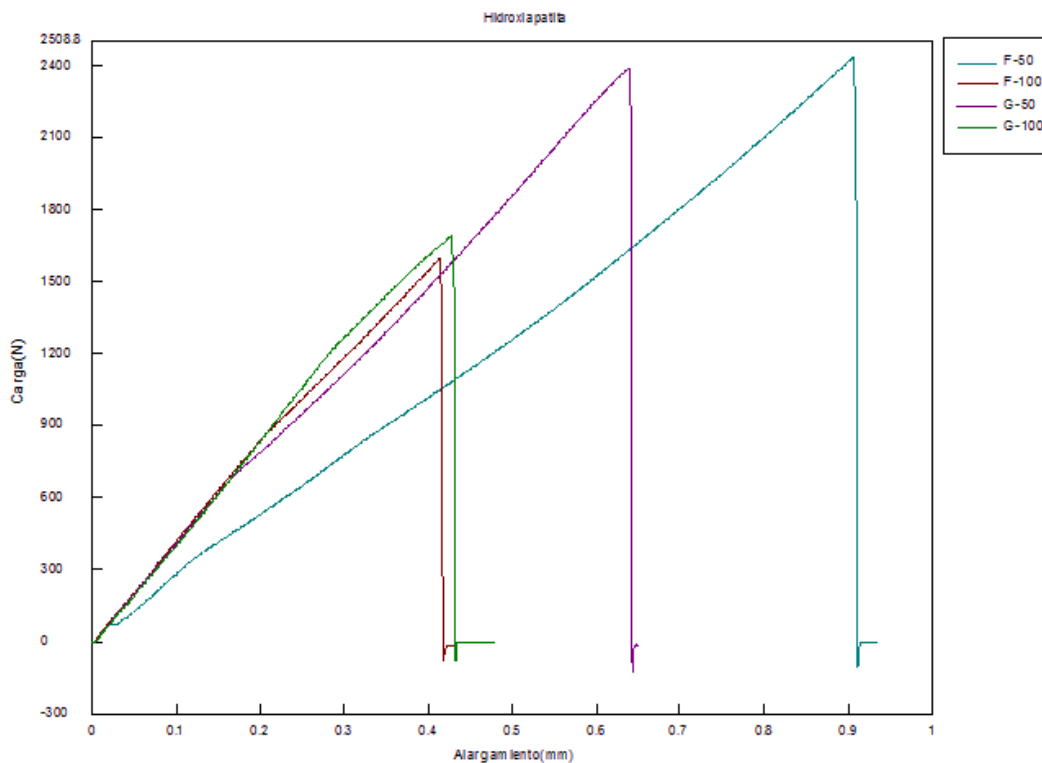
## 3.2 Ensayo de adherencia

Los resultados obtenidos para las muestras de los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano, de dos espesores de capa diferentes (50  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ ) depositados sobre sustratos preparados superficialmente con dos tipos de granalla, granalla fina (F) y granalla gruesa (G), se encuentran en la Gráfica 3-1 y en la Tabla 3-1 y Tabla 3-2, donde se encuentran valores muy similares para el esfuerzo soportado y al tipo de falla presentado.

Los resultados obtenidos para las muestras de los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano, de dos espesores de capa diferentes (100  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ ) depositados sobre sustratos que también fueron preparados superficialmente con dos tipos de granalla, granalla fina (F) y granalla gruesa (G), se encuentran en la Gráfica 3-2 y en la Tabla 3-3 y Tabla 3-4, donde también se encontraron valores muy similares para el esfuerzo soportado, pero se presentan algunas diferencias en cuanto al tipo de falla presentado y en cuanto al esfuerzo soportado por los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano, debido a la diferencia existente entre los espesores de los recubrimientos.

En la Gráfica 3-1 se observan las cargas soportadas por los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano, donde se encuentran valores similares entre las muestras, pero es posible notar que los recubrimientos de menor espesor soportaron una carga un poco mayor.

Los esfuerzos soportados por los recubrimientos y los valores de rugosidad superficial del sustrato de las muestras (medidos con un rugosímetro HOMMEL TESTER T500® de marca Hommelwerke® de 0,01  $\mu\text{m}$  de resolución), se encuentran en la Tabla 3-1, donde es posible observar cómo varía la rugosidad superficial del sustrato según el tipo de granalla empleada, y se hace visible un pequeño aumento de la rugosidad superficial de los sustratos preparados con granalla gruesa. En cuanto a los esfuerzos soportados, los recubrimientos tienen un comportamiento bastante similar, siendo un poco más resistentes los recubrimientos de menor espesor.







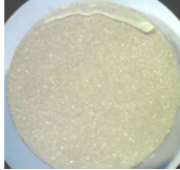
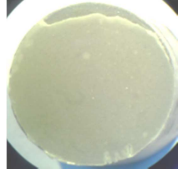
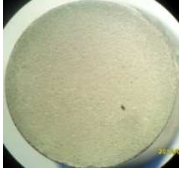

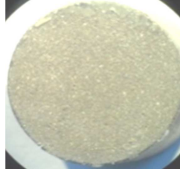
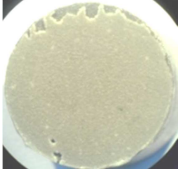



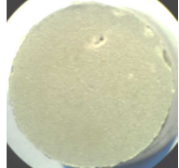
**Gráfica 3-1:** Carga soportada a tensión por los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$ .**Tabla 3-1:** Rugosidad superficial de los substratos y esfuerzo a tensión de los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$ .

Probeta Granalla-Espesor	$R_a$ substrato ( $\mu\text{m}$ )	$R_z$ substrato ( $\mu\text{m}$ )	$R_{m\acute{a}x}$ substrato ( $\mu\text{m}$ )	Esfuerzo (MPa)
F-50	4,5	28,1	37,0	7,78
F-100	2,9	18,8	23,9	5,11
G-50	6,5	36,7	47,8	7,63
G-100	6,4	36,4	46,2	5,41

La Tabla 3-2 muestra la comparación de las probetas y contraprobetas antes y después del ensayo de tensión, donde se observa que en la mayoría de las probetas una gran cantidad del recubrimiento se desprende de la probeta y queda en la contraprobeta, y en una de las probetas se desprende totalmente. Este tipo de falla se denomina como una falla principalmente adhesiva.



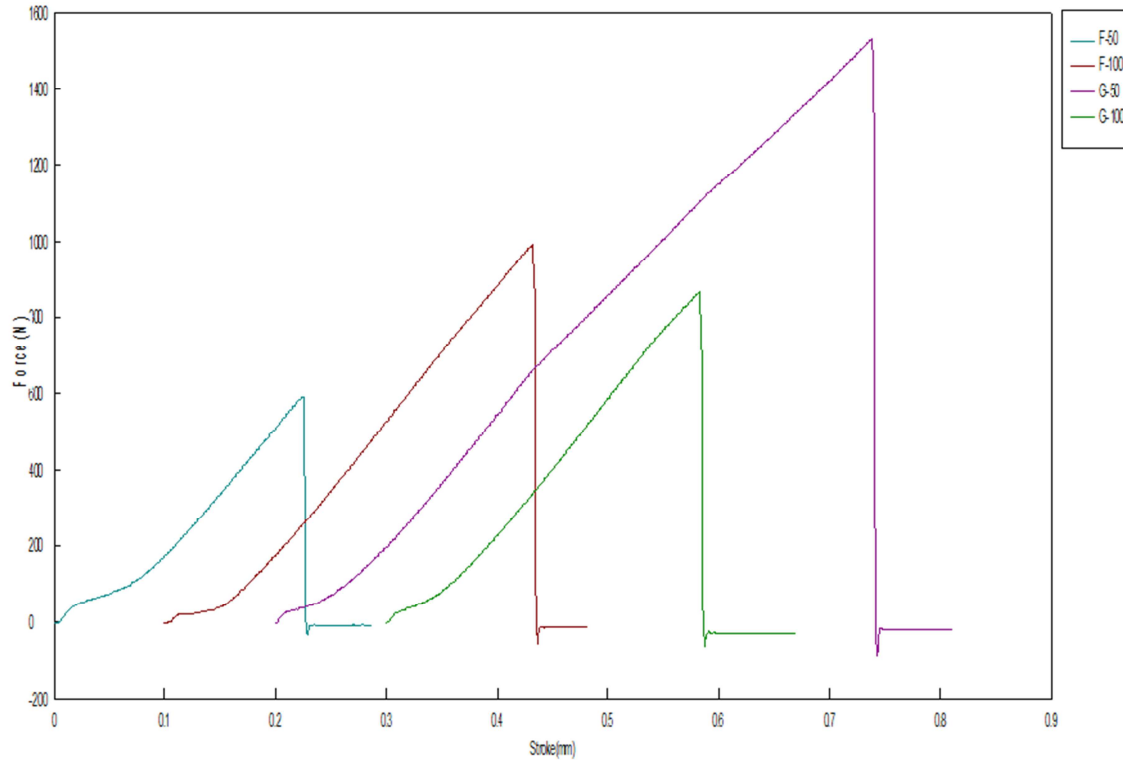
**Tabla 3-2:** Comparación de los resultados obtenidos en el ensayo de adherencia para las probetas y contraprobetas (recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$ ).

Probeta Granalla-Espesor	Antes		Después	
	Probeta	Contraprobeta	Probeta	Contraprobeta
F-50				
F-100				
G-50				
G-100				

En la Gráfica 3-2 se observa que las cargas soportadas por los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano presentaron una mayor variación, donde la mayor carga soportada fue por uno de las probetas preparadas superficialmente con la granalla gruesa, y la menor carga soportada fue por una de las probetas preparadas superficialmente con la granalla fina.

En la Tabla 3-3 se encuentran los valores de la rugosidad superficial de los substratos y el esfuerzo soportado por las probetas, donde se observa la rugosidad superficial que aumenta en los substratos modificados con la granalla gruesa, los cuales presentan en promedio un mejor comportamiento a tensión, donde uno de los recubrimientos de menor espesor soportó el mayor esfuerzo.

**Gráfica 3-2:** Resultados de carga soportada a tensión por los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$





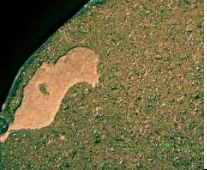
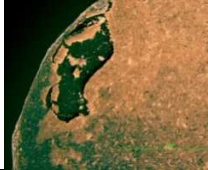


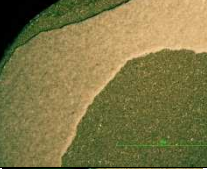



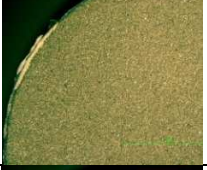



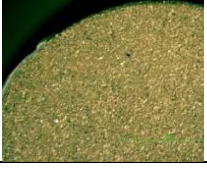
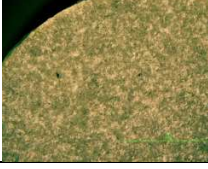
**Tabla 3-3.** Rugosidad superficial de los substratos y esfuerzo a tensión de los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$ .

Probeta Granalla-Espesor	$R_a$ substrato ( $\mu\text{m}$ )	$R_z$ substrato ( $\mu\text{m}$ )	$R_{\text{máx}}$ substrato ( $\mu\text{m}$ )	Esfuerzo (MPa)
F-100	1,79	12,56	14,78	1,9
F-150	2,32	15,42	19,77	3,17
G-100	5,65	33,35	44,21	4,89
G-150	7,45	40,47	49,15	2,78

En la Tabla 3-4 se encuentra una comparación de las probetas y contraprobetas antes y después de la prueba de adherencia, donde se observa en la mayoría de las probetas que un porcentaje significativo del recubrimiento se desprendió de estas y quedó adherido a las contraprobetas, y sólo en una de las muestras el recubrimiento se

desprendió totalmente; Este tipo de falla también es principalmente adhesivo. Se observa además la forma como se delaminan los recubrimientos, en especial los depositados sobre los sustratos preparados con granalla fina.

**Tabla 3-4.** Comparación de los resultados obtenidos en el ensayo de adherencia para las probetas y contraprobetas.

Probeta Granalla-Espesor	Antes		Después	
	Probeta	Contraprobeta	Probeta	Contraprobeta
F-100				
F-150				
G-100				
G-150				

Este cambio presentado en los esfuerzos soportados por los dos grupos de recubrimientos, muestra que la adherencia fue mejor en las muestras preparadas superficialmente con la granalla gruesa, la cual aumentó la rugosidad superficial del sustrato, generando una mayor área superficial para el contacto con el recubrimiento. Por otro lado se presentó una disminución del esfuerzo soportado al aumentar el espesor de la capa, debido a que a medida que aumenta el espesor de la capa aumentan las tensiones internas de la misma, que generan un mayor número de grietas que pueden facilitar el proceso de delaminación y desprendimiento del recubrimiento [10, 37].



## **4.Planeación y desarrollo del diseño experimental**

Con los resultados de la experimentación preliminar, fue posible determinar el planteamiento del diseño experimental para el desarrollo de las probetas con las diferentes variaciones de los parámetros de deposición, con el fin de conocer el efecto de estas variaciones en las características de adherencia y de cristalinidad del recubrimiento.

Para esto se mantuvieron constantes algunas características del proceso de deposición empleado en la experimentación preliminar, como los parámetros a variar (Rugosidad superficial, tamaño de grano de la HA y espesor del recubrimiento) y los parámetros a mantener constantes, aunque algunos de sus valores fueron modificados (según se especifica en la Tabla 4-2).

Estos recubrimientos fueron analizados mediante difractometrías y microscopías para la observación de la cristalinidad y morfología de los mismos, y finalmente la adherencia fue evaluada mediante ensayos de tensión según la norma ISO 13779.

### **4.1 Materiales y métodos**

Los recursos empleados (Substratos e Hidroxiapatita) fueron los mismos empleados en la experimentación preliminar, y sus características se encuentran especificadas en el capítulo 2, numeral 2.1.1.

El equipo de proyección térmica con plasma atmosférico también fue el mismo que se utilizó en la experimentación preliminar.

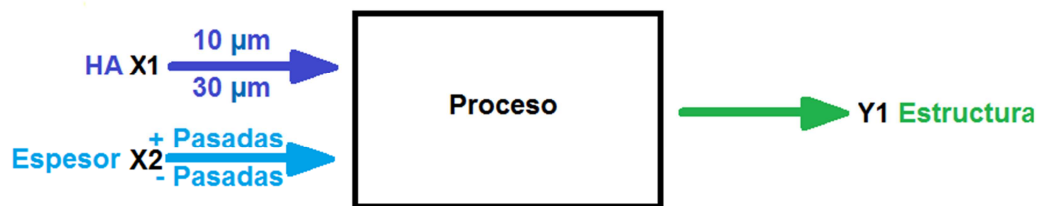
#### **4.1.1 Parámetros**

Los parámetros del proceso de recubrimiento que se planteó variar fueron la preparación superficial del substrato (R), el tamaño de grano de la hidroxiapatita (T) y el espesor del

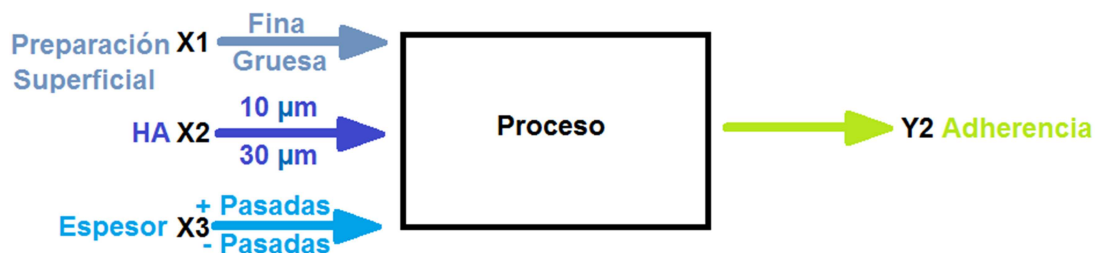
recubrimiento (E). Para cada una de estas variables se proyectó tomar 2 valores, en el caso de la rugosidad superficial del sustrato sería la obtenida mediante granalla gruesa (G) y mediante granalla fina (F), el tamaño de grano de la HA sería de  $10\ \mu\text{m}$  y  $30\ \mu\text{m}$ , y los espesores del recubrimiento variarían según el número de pasadas de acuerdo al tamaño de grano de la HA para obtener recubrimientos aproximadamente de los mismos espesores (para los recubrimientos de HA de  $10\ \mu\text{m}$ , 6 y 20 pasadas, y para los recubrimientos de HA de  $30\ \mu\text{m}$ , 3 y 10 pasadas).

La Figura 4-1 y la Figura 4-2 muestran los diagramas esquemáticos de los parámetros de entrada y salida del proceso de recubrimiento, para la evaluación de las características de calidad.

**Figura 4-1:** Diagrama esquemático de los parámetros de entrada y salida para el proceso de recubrimiento (Evaluación de la cristalinidad)



**Figura 4-2:** Diagrama esquemático de los parámetros de entrada y salida para el proceso de recubrimiento (Evaluación de la adherencia)



Conforme a esto, se planteó el uso de un diseño experimental factorial tipo  $2^k$ , con  $k=3$  (R, T y E), y con 3 réplicas, de modo que se tienen 8 combinaciones posibles y un total de 24 muestras o probetas [63].

La Tabla 4-1 expone las características de las variaciones realizadas en la deposición de los recubrimientos de hidroxiapatita. Los parámetros del proceso de deposición que se

mantuvieron constantes se especifican en la Tabla 4-2, y la Tabla 4-3 presenta los valores de las variaciones de parámetros empleados para cada combinación.

**Tabla 4-1.** Variaciones de los parámetros de deposición de los recubrimientos de HA.

		Variación							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Parámetros	Rugosidad	R1	R1	R2	R2	R1	R1	R2	R2
	Tamaño de grano	T1	T1	T1	T1	T2	T2	T2	T2
	Espesor	E1	E2	E1	E2	E1	E2	E1	E2

**Tabla 4-2.** Parámetros de deposición constantes.

Parámetro	Valor	S.I.
Gas principal	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Caudal de gas	10 ft <sup>3</sup> /h	0,28 m <sup>3</sup> /h
Presión de gas	80 Psi	0,55 MPa
Gas secundario	H	H
Caudal de gas	15 ft <sup>3</sup> /h	0,43 m <sup>3</sup> /h
Presión de gas	20 Psi	0,14 MPa
Amperaje	350 A	350 A
Voltaje	90 V	90 V
Gas de arrastre	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Caudal de gas	10 ft <sup>3</sup> /h	0,28 m <sup>3</sup> /h
Presión de gas	20 Psi	0,14 MPa
Rata de aplicación	6,5 lb/h	2,95 kg/h
Ángulo de inyección del polvo	90 °	90 °
Distancia de proyección	4 in	0,1016 m
Ángulo de proyección	90 °	90 °
Temperatura del substrato	25 °C	298,15 K

**Tabla 4-3.** Valores de los parámetros de las combinaciones del diseño experimental.

		Variación							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Parámetros	Granallado	F	F	G	G	F	F	G	G
	(R <sub>máx</sub> )	19 µm	19 µm	50 µm	50 µm	19 µm	19 µm	50 µm	50 µm
	Tamaño de grano	30	30	30	30	10	10	10	10
	N° de pasadas	3P	10P	3P	10P	6P	20P	6P	20P
	(Espesor)	100 µm	200 µm	100 µm	200 µm	100 µm	200 µm	100 µm	200 µm

### 4.1.2 Caracterizaciones

Las difractometrías se realizaron con un difractómetro de rayos X marca Panalytical® X'Pert PRO MPD, modelo HTK 16, el cual utiliza una configuración Bragg Brentano y de haz rasante. Se tomaron los valores de difracción entre los ángulos  $2\theta$  20° a 60°, con una resolución de 0,02°.

El microscopio empleado para los análisis SEM es un microscopio marca ZEISS®, modelo LSM 700, que opera en los modos de alto y bajo vacío (bajo este último se realizaron los análisis). Las imágenes fueron tomadas a 1500 aumentos y con energía de 30 kV.

### 4.1.3 Ensayo de adherencia

Para esta prueba fue empleada una máquina de ensayos mecánicos marca Shimadzu®, modelo AG-IC. La adherencia al sustrato de los recubrimientos fue evaluada mediante un ensayo de tensión realizado según la norma ISO 13779.



## 5. Caracterización de recubrimientos mediante difracción y microscopía

### 5.1.1 DRX

#### ▪ Identificación de Fases Amorfas

Los resultados de las difracciones se encuentran en las figuras Figura 5-1 a Figura 5-8, donde se encuentran identificados los picos de la HA y de las diferentes fases amorfas que se encontraron en los recubrimientos, de acuerdo a sus patrones de difracción especificados por las normas ISO 13779 y ASTM F2024.

De forma general, es posible observar la presencia de fases amorfas de TTCP,  $\alpha$ -TCP y  $\beta$ -TCP en la mayoría de los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano, las cuales se presentan debido a la degradación térmica que sufre la HA durante el proceso de deposición debido a las altas temperaturas que soporta dentro del plasma; Estas fases amorfas tienen un grado de solubilidad mayor al de la HA, donde las fases  $\alpha$ -TCP y  $\beta$ -TCP serían en este caso las fases con mayor solubilidad [37]. Dentro de estos recubrimientos de 30  $\mu\text{m}$  (1 a 4), no se observa una diferencia importante entre los recubrimientos de menor y mayor espesor, o sobre los de preparación superficial con granalla fina y de preparación superficial con granalla gruesa.

Por otro lado, en los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano (5 a 8), se observa un comportamiento similar al de los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$ , con la diferencia de que en la totalidad de los difractogramas se encuentra la presencia la fase amorfa CaO, la cual es una de las fases amorfas de mayor grado de solubilidad, aún mayor que el grado de solubilidad de las fases amorfas  $\alpha$ -TCP y  $\beta$ -TCP, lo que resulta ser poco deseable para los recubrimientos, puesto que una muy rápida reabsorción en el cuerpo puede degradarlos y comprometer la estabilidad del implante [13].

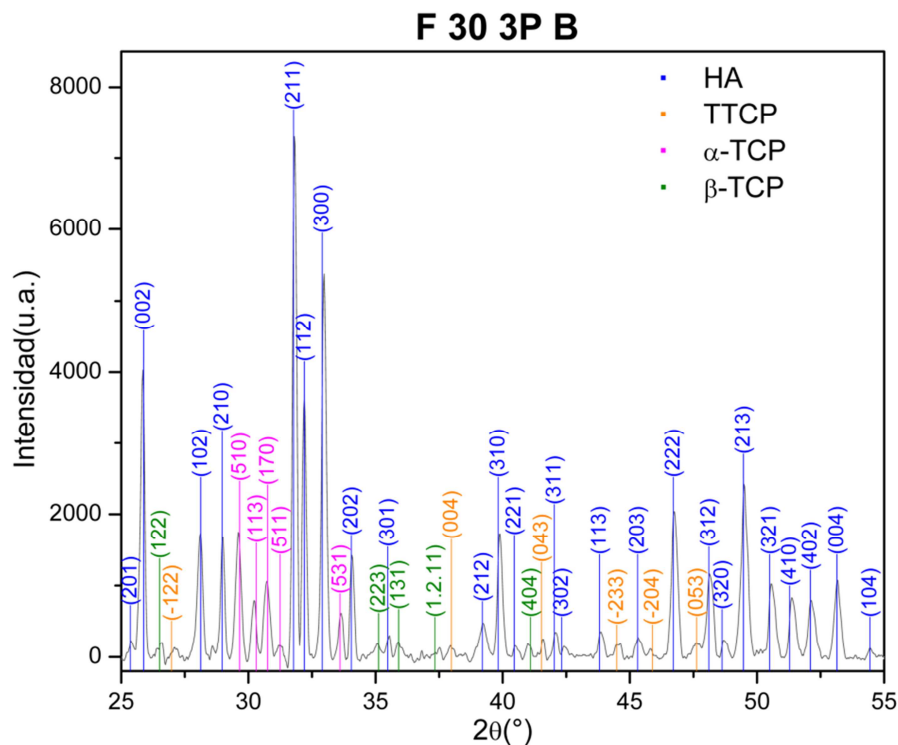
Adicionalmente, en estos recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$  se hace visible una mayor cantidad de ruido en los difractogramas, producto de los recubrimientos más amorfos.

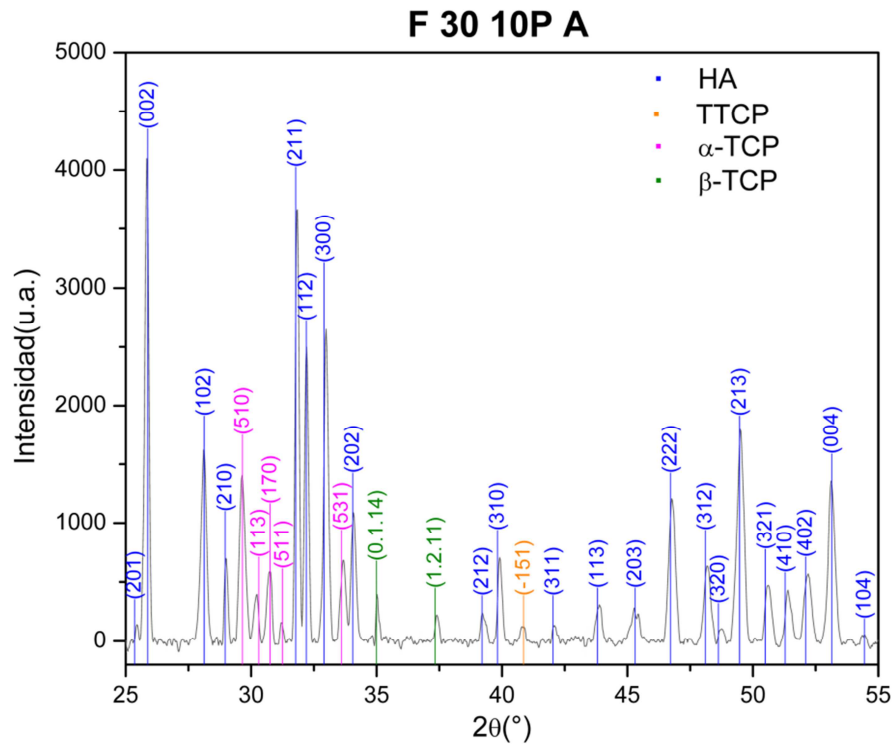
A continuación se encuentran las difractometrías más representativas de las 3 réplicas realizadas para cada una de las 8 variaciones de parámetros, en el Anexo A (Sección A1) se encuentran las imágenes correspondientes a las demás muestras (Figura A- 1 a Figura A- 16).

La Figura 5-1 muestra una de las difractometrías del primer grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla fina, con HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con tres pasadas (100  $\mu\text{m}$  de espesor). La Figura 5-2 muestra una de las difractometrías del segundo grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla fina, con HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con diez pasadas (200  $\mu\text{m}$  de espesor).

En las muestras de estos dos grupos es posible observar la presencia de fases amorfas de TTCP,  $\alpha$ -TCP y  $\beta$ -TCP.

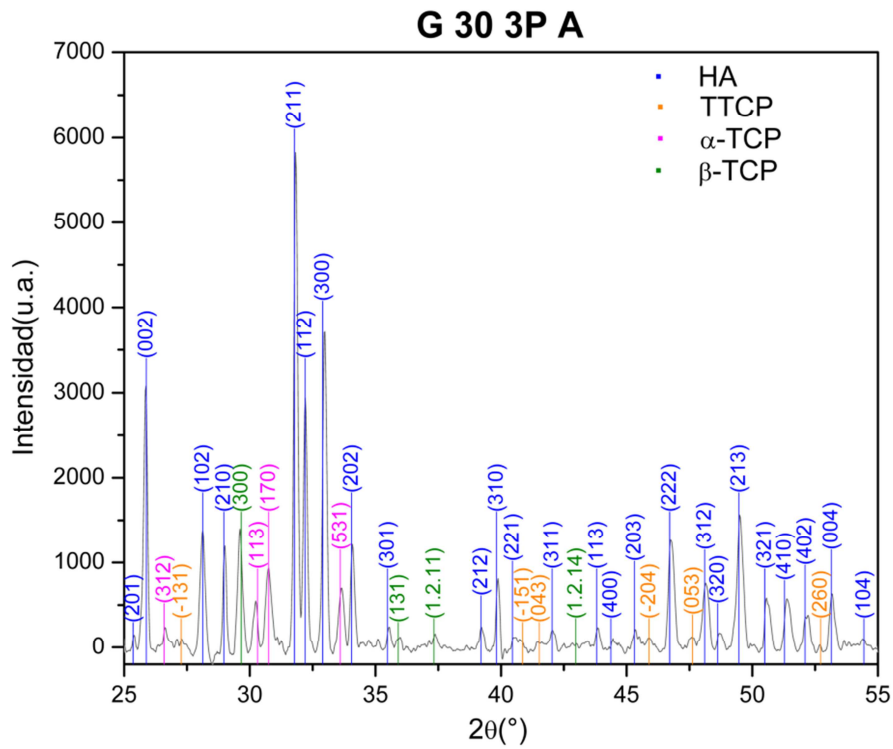
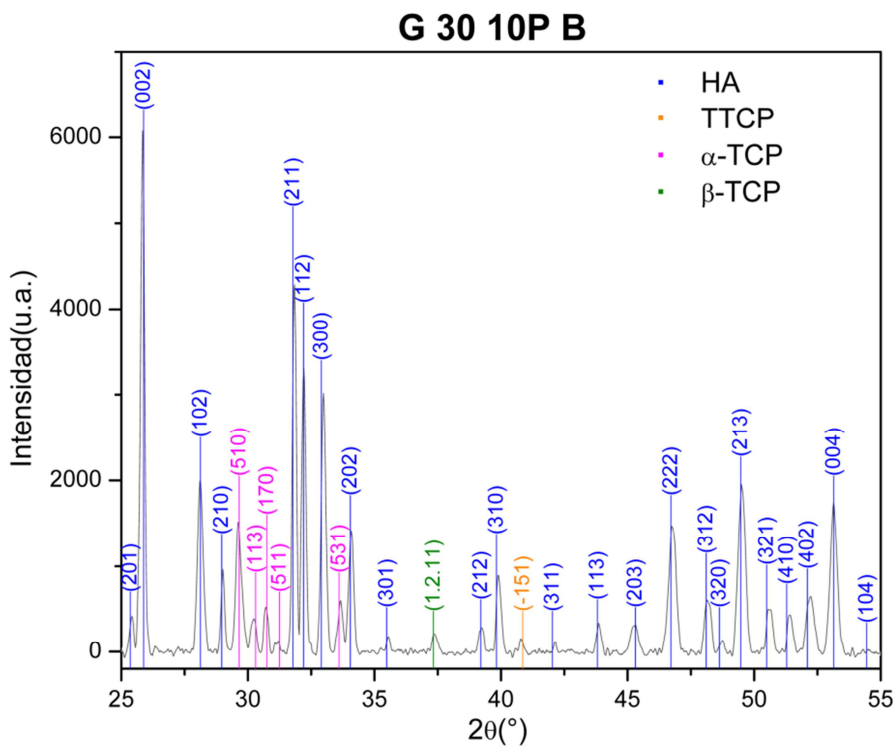
**Figura 5-1:** Difractometría del recubrimiento F 30 3P(100  $\mu\text{m}$ ) B (1B)



**Figura 5-2:** Difractometría del recubrimiento F 30 10P(200  $\mu\text{m}$ ) A (2A)

La Figura 5-3 muestra una de las difractometrías del tercer grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla gruesa, con HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con tres pasadas (100  $\mu\text{m}$  de espesor). La Figura 5-4 muestra una de las difractometrías del cuarto grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla gruesa, con HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con diez pasadas (200  $\mu\text{m}$  de espesor).

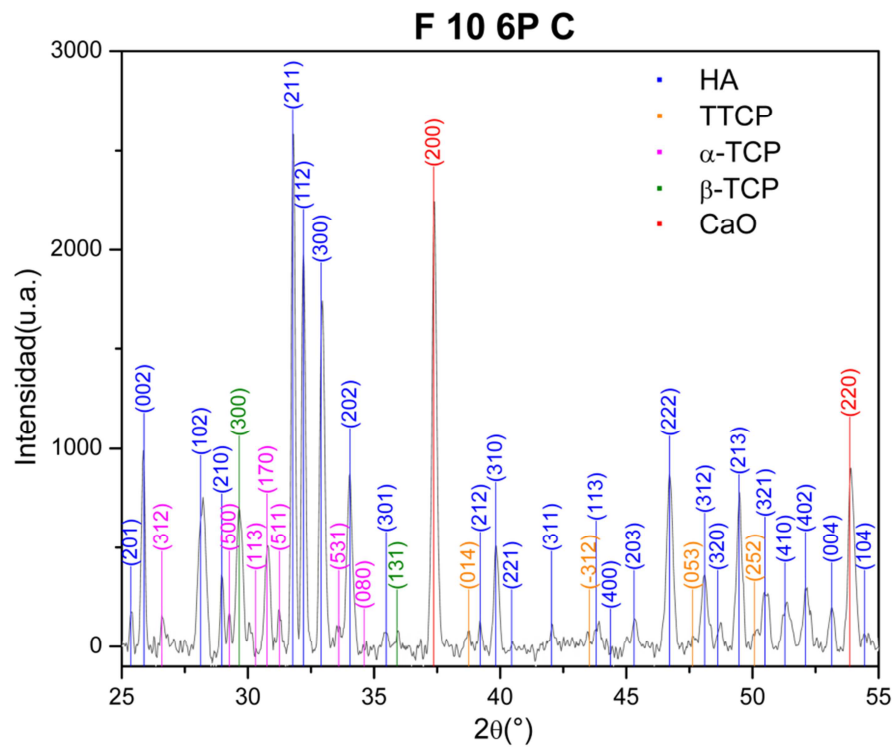
En las muestras de estos dos grupos también es posible observar la presencia de fases amorfas de TTCP,  $\alpha$ -TCP y  $\beta$ -TCP.

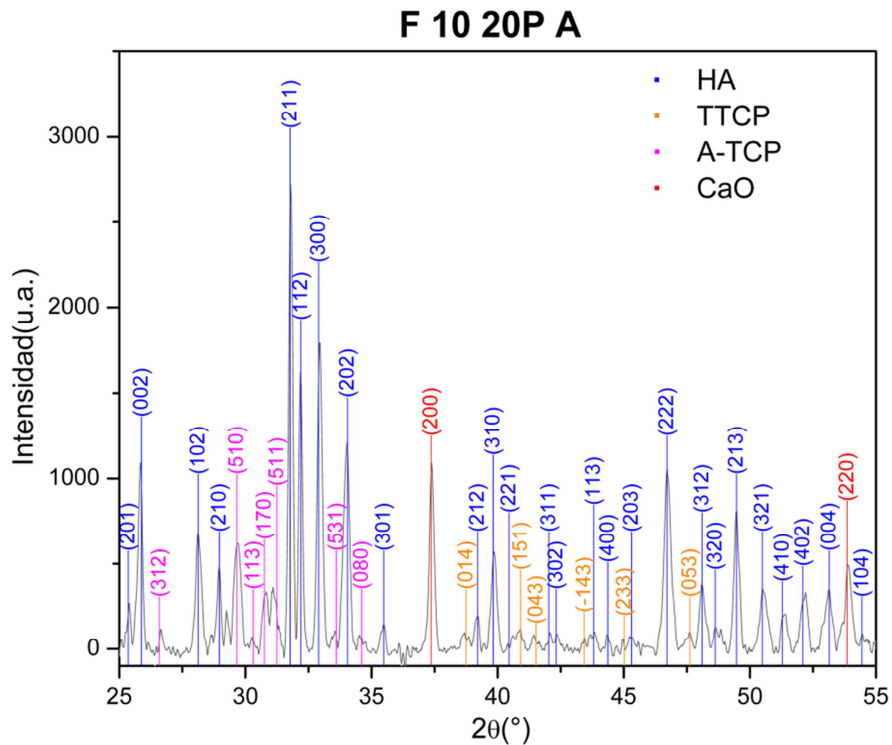
**Figura 5-3:** Difractometría del recubrimiento G 30 3P(100  $\mu\text{m}$ ) A (**3A**)**Figura 5-4:** Difractometría del recubrimiento G 30 10P(200  $\mu\text{m}$ ) B (**4B**)

La Figura 5-5 muestra una de las difractometrías del quinto grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla fina, con HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con seis pasadas (100  $\mu\text{m}$  de espesor). La Figura 5-6 muestra una de las difractometrías del sexto grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla fina, con HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con veinte pasadas (200  $\mu\text{m}$  de espesor).

En cinco de las muestras de estos dos grupos es posible observar la presencia de fases amorfas de TTCP,  $\alpha$ -TCP,  $\beta$ -TCP y CaO, sólo en una (6A) no se encontró la fase amorfa  $\beta$ -TCP.

**Figura 5-5:** Difractometría del recubrimiento F 10 6P(100  $\mu\text{m}$ ) C (5C)

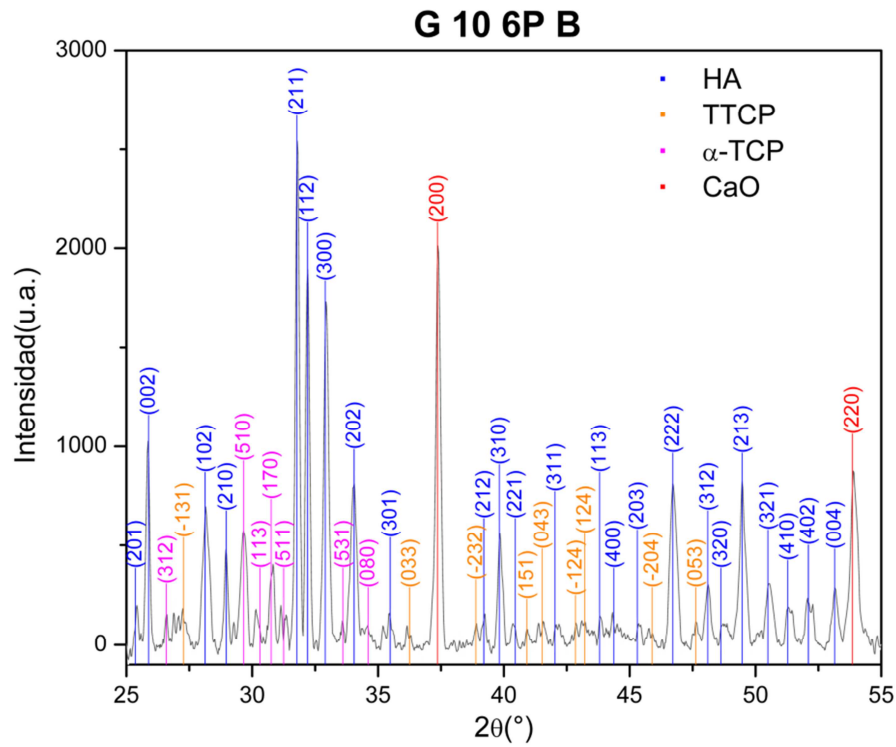


**Figura 5-6:** Difractometría del recubrimiento F 10 20P(200  $\mu\text{m}$ ) A (6A)

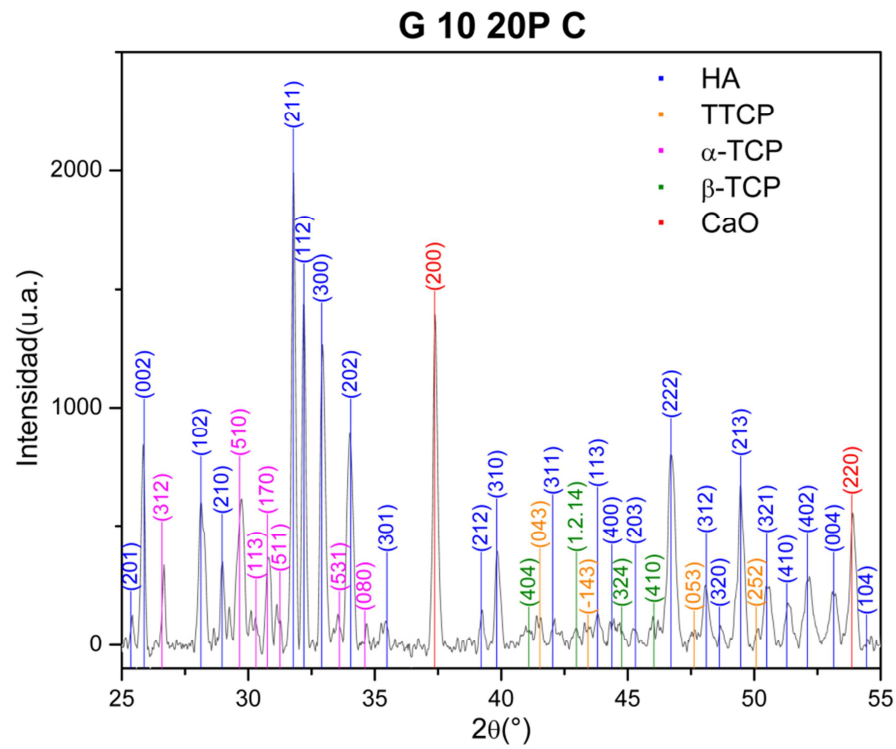
La Figura 5-7 muestra una de las difractometrías del séptimo grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla gruesa, con HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con seis pasadas (100  $\mu\text{m}$  de espesor). La Figura 5-8 muestra una de las difractometrías del octavo grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla gruesa, con HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con veinte pasadas (200  $\mu\text{m}$  de espesor).

En cinco de las muestras de estos dos grupos es posible observar la presencia de fases amorfas de TTCP,  $\alpha$ -TCP,  $\beta$ -TCP y CaO, sólo en una (7B) no se encontró la fase amorfa  $\beta$ -TCP.

**Figura 5-7:** Difractometría del recubrimiento G 10 6P(100 µm) B (7B)



**Figura 5-8:** Difractometría del recubrimiento G 10 20P(200 µm) C (8C)



▪ **Cálculo de la cristalinidad**

El porcentaje de cristalinidad de los recubrimientos fue calculado mediante el método de Rutland, el cual se basa en la comparación del área total bajo el patrón de difracción (o difractograma) con el área de la región amorfa [37, 64]. El porcentaje de cristalinidad se determina mediante la siguiente ecuación (Ecuación (5.1)):

$$\text{Cristalinidad (\%)} = \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \times 100$$

(5.1)

Los resultados de realizar estas comparaciones en los difractogramas de los recubrimientos se encuentran consignados en la Tabla 5-1, donde se encuentra el porcentaje de cristalinidad calculado para cada una de las muestras, y la cristalinidad promedio de cada grupo de recubrimientos, para las 8 variaciones. En esta tabla es posible ver que en general, los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano (1 a 4) poseen un mayor porcentaje de cristalinidad que los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano (5 a 8), donde no es evidente una diferencia significativa entre los recubrimientos depositados sobre sustratos preparados con granalla fina de los depositados sobre los preparados con granalla gruesa, ni entre los recubrimientos de mayor y menor espesor.

Estos grados de cristalinidad reflejan la degradación térmica sufrida por la HA, que disminuye por consiguiente la cristalinidad de la HA pura y genera la presencia de fases amorfas, como las que se encontraron en las difractometrías (Figura 5-1 a Figura 5-8).

**Tabla 5-1:** Porcentaje de cristalinidad de los recubrimientos depositados

Probetas	Probeta Granalla-HA-Espesor	Cristalinidad (%)	Cristalinidad Promedio (%)
1	1A - F 30 3P(100 $\mu\text{m}$ ) A	55,17	55,52
	1B - F 30 3P(100 $\mu\text{m}$ ) B	55,78	
	1C - F 30 3P(100 $\mu\text{m}$ ) C	55,61	
2	2A - F 30 10P(200 $\mu\text{m}$ ) A	54,59	51,43
	2B - F 30 10P(200 $\mu\text{m}$ ) B	50,39	
	2C - F 30 10P(200 $\mu\text{m}$ ) C	49,32	



**Tabla 5-1:** (Continuación)

Probetas	Probeta Granalla-HA-Espesor	Cristalinidad (%)	Cristalinidad Promedio (%)
3	3A - G 30 3P(100 µm) A	53,28	54,49
	3B - G 30 3P(100 µm) B	56,35	
	3C - G 30 3P(100 µm) C	53,83	
4	4A - G 30 10P(200 µm) A	56,60	57,48
	4B - G 30 10P(200 µm) B	58,99	
	4C - G 30 10P(200 µm) C	56,84	
5	5A - F 10 6P(100 µm) A	42,83	41,95
	5B - F 10 6P(100 µm) B	39,85	
	5C - F 10 6P(100 µm) C	43,16	
6	6A - F 10 20P(200 µm) A	49,10	46,10
	6B - F 10 20P(200 µm) B	44,50	
	6C - F 10 20P(200 µm) C	44,71	
7	7A - G 10 6P(100 µm) A	40,06	40,37
	7B - G 10 6P(100 µm) B	40,96	
	7C - G 10 6P(100 µm) C	40,10	
8	8A - G 10 20P(200 µm) A	41,69	40,96
	8B - G 10 20P(200 µm) B	39,83	
	8C - G 10 20P(200 µm) C	41,36	

### 5.1.2 Morfología mediante SEM

Las microscopías de los recubrimientos se encuentran en las figuras Figura 5-9 a Figura 5-16, donde se observan las características morfológicas de los recubrimientos depositados.

De forma general, los recubrimientos de HA de 30 µm de tamaño de grano (1 a 4), presentan características representativas de los recubrimientos depositados mediante proyección térmica con plasma (Figura 1-6), los cuales incluyen algunas partículas sin

fundir como pequeñas esferas de material (HA), porosidades o cavidades (falta de material), la formación de splats de formas desiguales y unas pequeñas grietas generadas por las tensiones residuales que se generan debido a la presencia de tensiones internas asociadas al crecimiento de las capas, y al choque térmico y la diferencia de temperaturas existente entre el substrato metálico y la HA fundida, los cuales hacen que también se presenten tensiones térmicas [10, 37, 62].

En estos 4 primeros grupos de recubrimientos, no se observa una diferencia importante entre los recubrimientos depositados sobre los substratos preparados superficialmente con la granalla fina y los depositados sobre los preparados con granalla gruesa. En los recubrimientos de menor espesor (1 y 3), sin embargo, se alcanza a observar una pequeña diferencia con los recubrimientos de mayor espesor (2 y 4) en cuanto a la cantidad de partículas sin fundir y a la cantidad de grietas observadas, donde en los recubrimientos de menor espesor se observa una cantidad un poco mayor de partículas sin fundir y de poros, pero en los recubrimientos de mayor espesor se encuentra una mayor cantidad de grietas. Esta mayor cantidad de grietas encontradas en los recubrimientos de mayor espesor se debe a que las tensiones internas del recubrimiento aumentan a medida que lo hace el espesor de la capa [10, 37].

En los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano (5 a 8), se observan también recubrimientos con las características representativas de los recubrimientos depositados mediante proyección térmica con plasma, donde se observa una cantidad mucho mayor de partículas sin fundir en comparación con los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano, así como una mayor cantidad de poros y cavidades y una mayor cantidad de grietas. Bajo estas condiciones, no es tan evidente la formación de los splats de HA, mientras que en los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$  es más fácil observarlos.

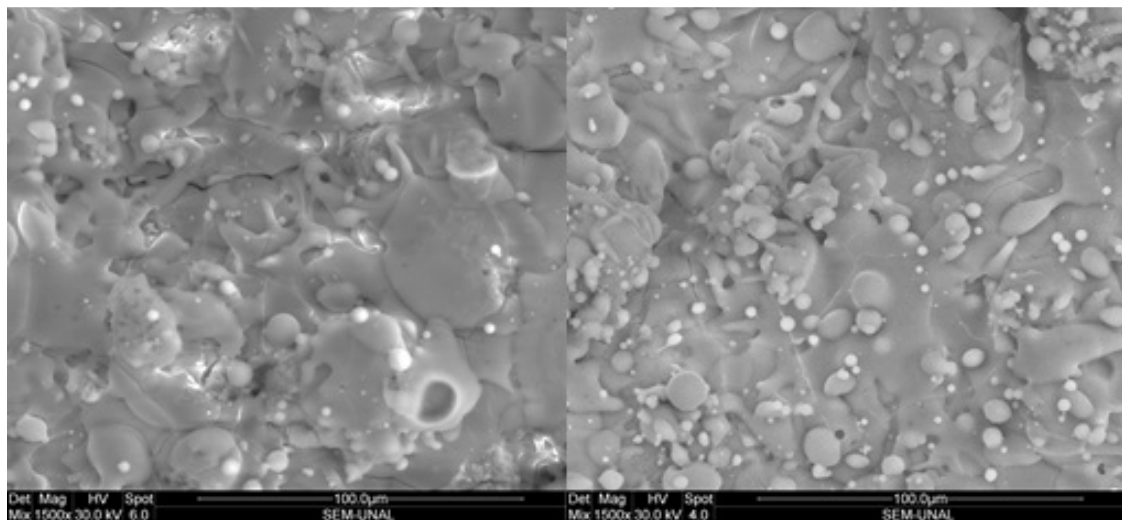
En estos 4 grupos de recubrimientos, tampoco se observa una diferencia significativa entre los recubrimientos depositados sobre los substratos preparados superficialmente con la granalla fina y los depositados sobre los preparados con granalla gruesa. En los recubrimientos de mayor espesor (6 y 8), sin embargo, también se presenta una muy leve diferencia en cuanto a la cantidad de partículas sin fundir y a las grietas observadas en los recubrimientos de menor espesor (5 y 7), donde en estas últimos las partículas sin fundir se encuentran en una menor cantidad, y las grietas observadas también son un poco más pequeñas y menos profundas.

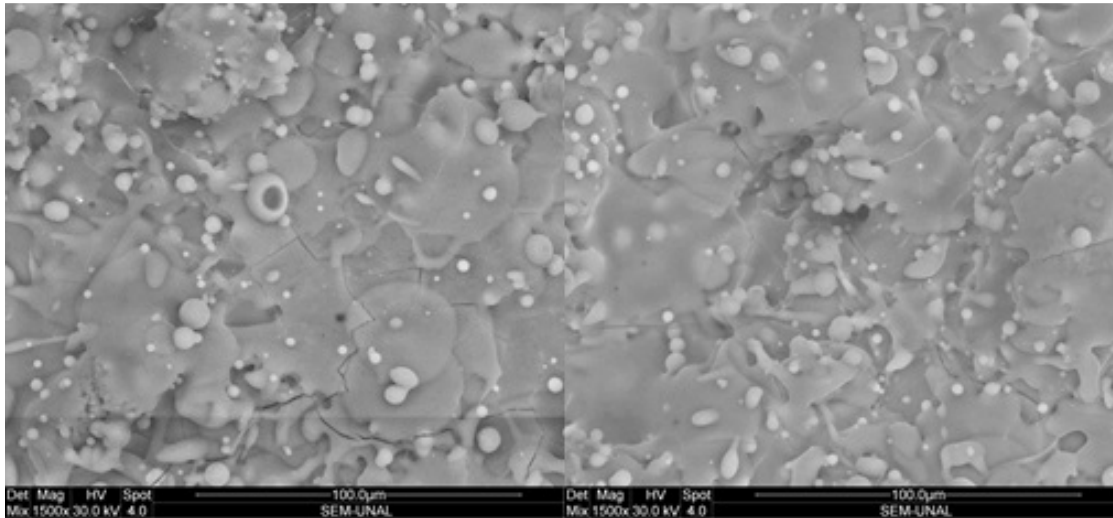
A continuación se encuentran las microscopías más representativas de las 3 réplicas realizadas para cada una de las 8 variaciones de parámetros, en el Anexo A (Sección A2) se encuentran las imágenes correspondientes a las demás muestras (Figura A- 17 a Figura A- 32).

En la Figura 5-9 se encuentran las microscopías de una de las muestras del primer grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla fina, con HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con tres pasadas (100  $\mu\text{m}$  de espesor). En la Figura 5-10 se encuentran las microscopías de una de las muestras del segundo grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla fina, con HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con diez pasadas (200  $\mu\text{m}$  de espesor).

En estas muestras es posible observar la presencia de splats de formas desiguales, algunas partículas sin fundir, poros y cavidades, y algunas pequeñas grietas, las cuales se encuentran más pronunciadas en las muestras del segundo grupo de recubrimientos, que a su vez tienen una menor cantidad de partículas sin fundir y menor cantidad de poros.

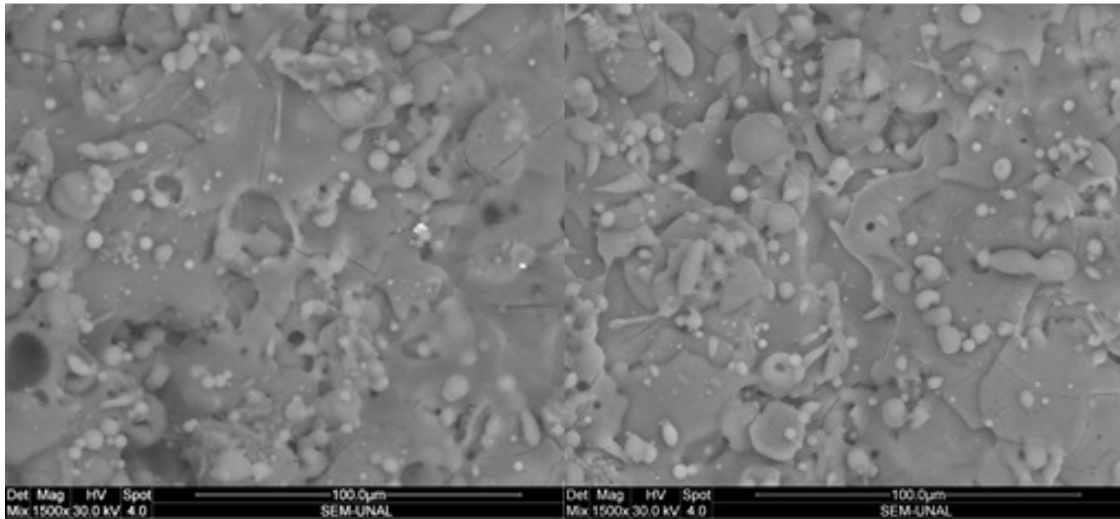
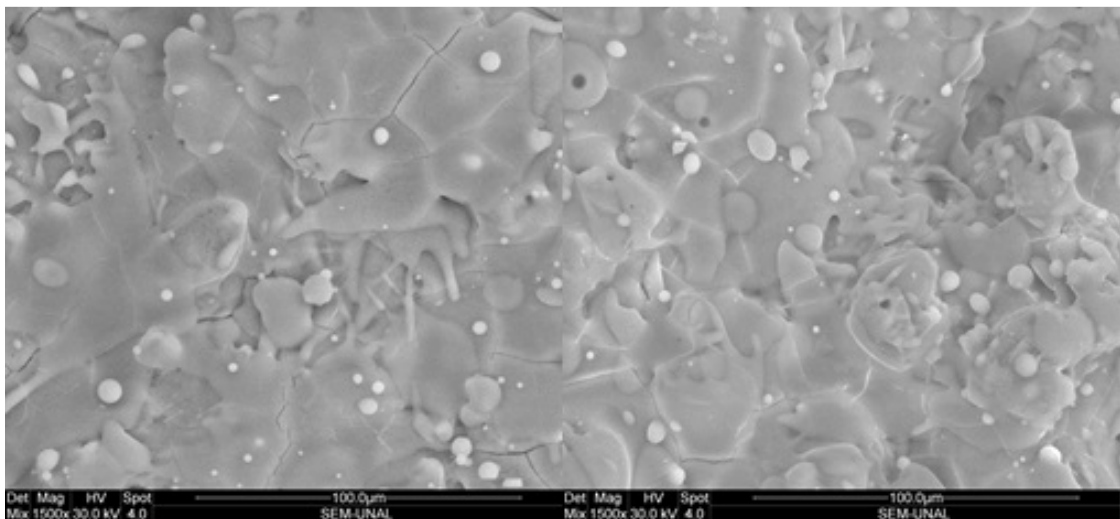
**Figura 5-9:** Imágenes SEM de recubrimiento F 30 3P(100  $\mu\text{m}$ ) B (1B)



**Figura 5-10:** Imágenes SEM de recubrimiento F 30 10P(200  $\mu\text{m}$ ) C (2C)

En la Figura 5-11 se encuentran las microscopías de una de las muestras del tercer grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla gruesa, con HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con tres pasadas (100  $\mu\text{m}$  de espesor). En la Figura 5-12 se encuentran las microscopías de una de las muestras del cuarto grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla gruesa, con HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con diez pasadas (200  $\mu\text{m}$  de espesor).

En estas muestras también es posible observar la presencia de splats de formas desiguales, algunas partículas sin fundir, poros y cavidades, y algunas pequeñas grietas. En las muestras del cuarto grupo de recubrimientos se encuentran grietas en una mayor cantidad, pero tienen una menor cantidad de partículas sin fundir y menor cantidad de poros.

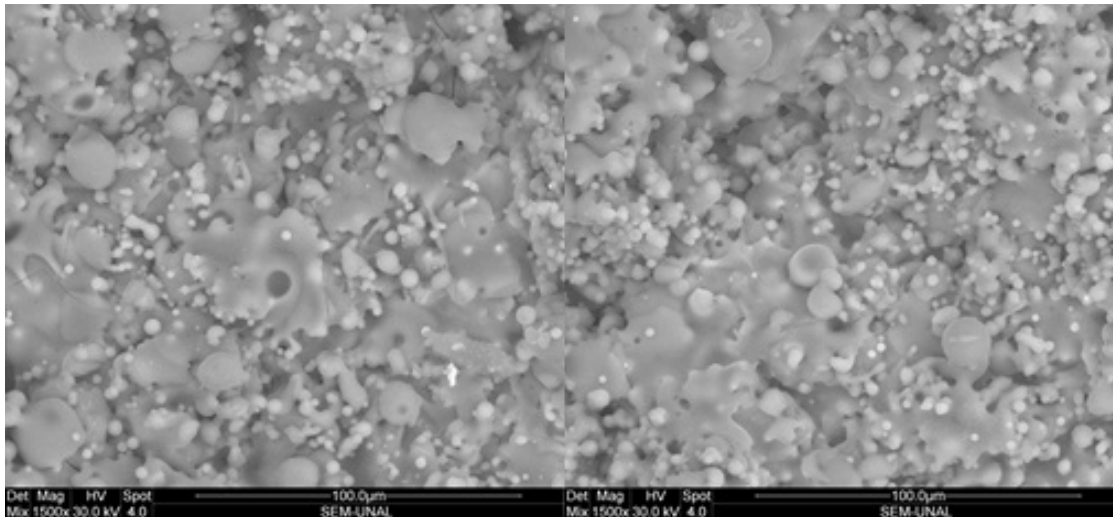
**Figura 5-11:** Imágenes SEM de recubrimiento G 30 3P(100  $\mu\text{m}$ ) A (3A)**Figura 5-12:** Imágenes SEM de recubrimiento G 30 10P(200  $\mu\text{m}$ ) C (4C)

En la Figura 5-13 se encuentran las microscopías de una de las muestras del quinto grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla fina, con HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con seis pasadas (100  $\mu\text{m}$  de espesor). En la Figura 5-14 se encuentran las microscopías de una de las muestras del sexto grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla fina, con HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con veinte pasadas (200  $\mu\text{m}$  de espesor).

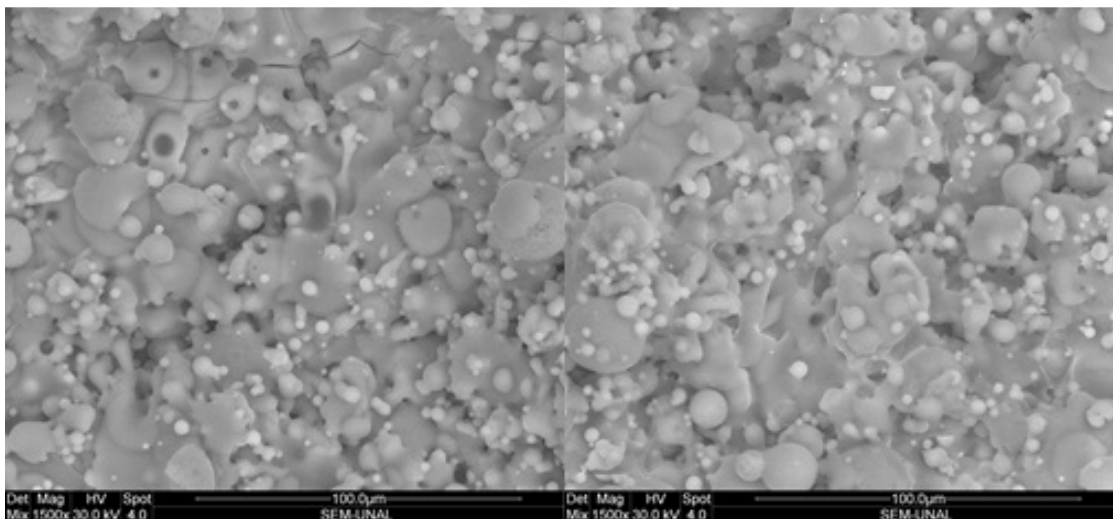
En estas muestras no es tan evidente la presencia o la formación de splats de material depositado, por el contrario se observa una cantidad considerable de partículas sin

fundir, poros y cavidades, y se observa la formación de grietas. En las muestras del sexto grupo, sin embargo estas grietas son un poco más profundas y la cantidad de partículas sin fundir es levemente menor.

**Figura 5-13:** Imágenes SEM de recubrimiento F 10 6P(100  $\mu\text{m}$ ) A (5A)



**Figura 5-14:** Imágenes SEM de recubrimiento F 10 20P(200  $\mu\text{m}$ ) A (6A)

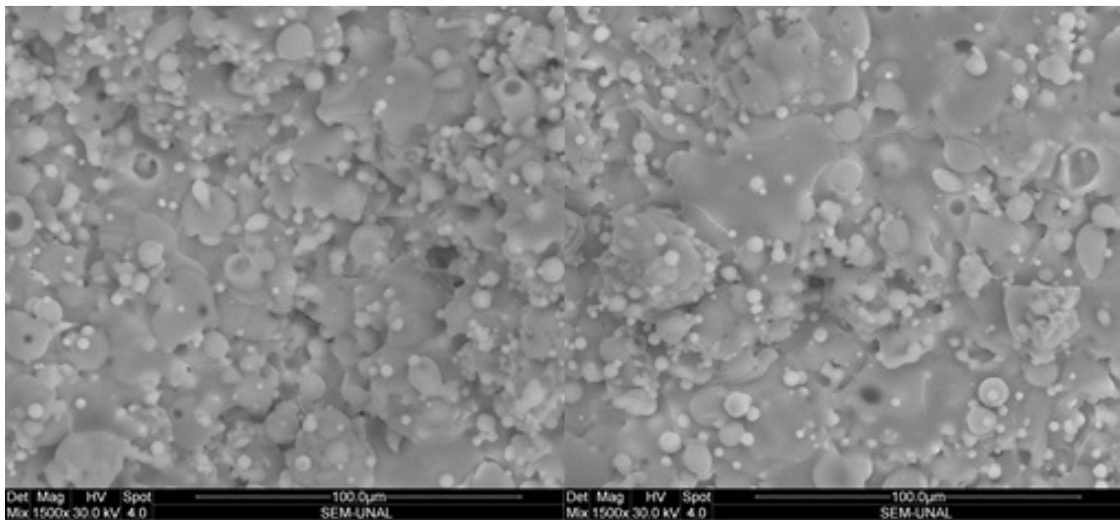


En la Figura 5-15 se encuentran las microscopías de una de las muestras del séptimo grupo de recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla gruesa, con HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con seis pasadas (100  $\mu\text{m}$  de espesor). En la Figura 5-16 se encuentran las microscopías de una de las muestras del octavo grupo de

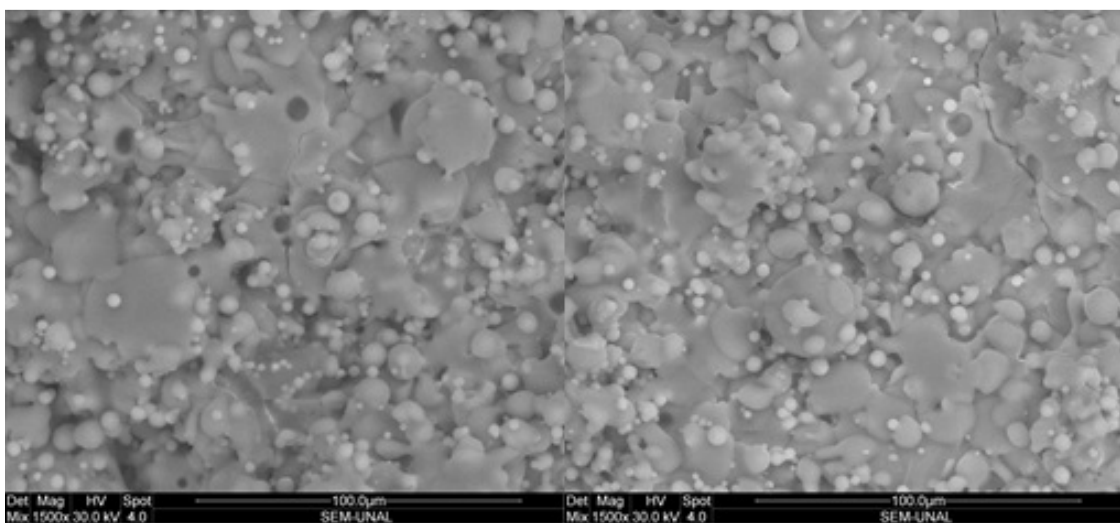
recubrimientos, depositados sobre sustrato preparado con granalla gruesa, con HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y con veinte pasadas (200  $\mu\text{m}$  de espesor).

En estas muestras tampoco es tan evidente la presencia o la formación de splats de material depositado, y también se observa una cantidad considerable de partículas sin fundir, poros y cavidades, así como la formación de grietas. De la misma forma, en las muestras del octavo grupo, las grietas que se observan son un poco más profundas y la cantidad de partículas sin fundir es levemente menor.

**Figura 5-15:** Imágenes SEM de recubrimiento G 10 6P(100  $\mu\text{m}$ ) C (7C)



**Figura 5-16:** Imágenes SEM de recubrimiento G 10 20P(200  $\mu\text{m}$ ) A (8A)







## 6. Prueba de adherencia de los recubrimientos

Los resultados de los ensayos a tensión de las 24 probetas se encuentran consignados en la Tabla 6-1, donde se encuentran los esfuerzos soportados por cada uno de los recubrimientos de las muestras hasta el desprendimiento de los substratos, y en la Tabla 6-2 se encuentra un promedio del esfuerzo soportado en las réplicas de cada uno de las 8 variaciones de parámetros. En estos resultados es posible observar en general, un mejor comportamiento en las probetas preparadas superficialmente con la granalla gruesa, las cuales poseen una mayor rugosidad superficial, lo que permite que exista una mayor área de contacto entre el recubrimiento y el substrato, y que por consiguiente mejora el anclaje mecánico [9, 10, 37].

En cuanto a la diferencia entre los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano y los de HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano, se observa un muy leve aumento en el esfuerzo soportado por los recubrimientos de HA de mayor tamaño de grano, así como en los recubrimientos de menor número de pasadas. Este mejor comportamiento frente a la tensión, se debe a la mayor cristalinidad que poseen los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano respecto a los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$ , así como a la menor cantidad de grietas que se encontraron en los recubrimientos de menor espesor o de menor número de pasadas, puesto que estas grietas favorecen la generación y propagación de fracturas que llevan a la delaminación de la capa y al desprendimiento del recubrimiento del substrato [10, 37, 65]. Adicionalmente, la disminución del esfuerzo soportado por los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$  pudo haber sido influenciada por la gran presencia de poros y cavidades de estos, pues aunque para el uso de estos recubrimientos en implantes es necesaria la presencia de poros en donde se depositen células para el crecimiento de nuevo hueso, el exceso de los mismos puede disminuir las propiedades mecánicas del recubrimiento [12, 37, 66].

En la Tabla 6-1 se encuentran los valores de la rugosidad superficial de los substratos preparados previamente a la deposición de los recubrimientos, donde es evidente la diferencia entre la rugosidad superficial de los substratos preparados con granalla fina de los substratos preparados con granalla gruesa, y se encuentran los esfuerzos soportados por cada una de las muestras.

**Tabla 6-1:** Rugosidad superficial de los substratos y esfuerzo a tensión de los recubrimientos.

Probetas	Probeta Granalla-HA-Espesor	R <sub>a</sub> substrato ( $\mu\text{m}$ )	R <sub>z</sub> substrato ( $\mu\text{m}$ )	R <sub>máx</sub> substrato ( $\mu\text{m}$ )	Esfuerzo (MPa)
1	1A - F 30 3P(100 $\mu\text{m}$ ) A	2,19	15,59	19,92	1,27
	1B - F 30 3P(100 $\mu\text{m}$ ) B	2,19	15,49	20,74	2,31
	1C - F 30 3P(100 $\mu\text{m}$ ) C	2,00	13,34	17,16	3,69
2	2A - F 30 10P(200 $\mu\text{m}$ ) A	2,14	13,93	16,53	3,21
	2B - F 30 10P(200 $\mu\text{m}$ ) B	2,01	14,16	19,01	2,91
	2C - F 30 10P(200 $\mu\text{m}$ ) C	2,22	14,99	17,89	2,33
3	3A - G 30 3P(100 $\mu\text{m}$ ) A	7,14	36,93	48,87	6,90
	3B - G 30 3P(100 $\mu\text{m}$ ) B	5,77	33,39	45,46	7,02
	3C - G 30 3P(100 $\mu\text{m}$ ) C	6,84	38,74	55,22	6,68
4	4A - G 30 10P(200 $\mu\text{m}$ ) A	7,85	41,60	53,21	6,41
	4B - G 30 10P(200 $\mu\text{m}$ ) B	6,19	36,05	46,65	7,17
	4C - G 30 10P(200 $\mu\text{m}$ ) C	5,79	34,49	43,99	5,60
5	5A - F 10 6P(100 $\mu\text{m}$ ) A	2,04	13,27	15,76	1,64
	5B - F 10 6P(100 $\mu\text{m}$ ) B	2,31	15,11	17,77	2,06
	5C - F 10 6P(100 $\mu\text{m}$ ) C	2,41	15,46	18,82	2,74
6	6A - F 10 20P(200 $\mu\text{m}$ ) A	2,25	15,42	19,55	2,72
	6B - F 10 20P(200 $\mu\text{m}$ ) B	2,50	15,61	18,43	2,50
	6C - F 10 20P(200 $\mu\text{m}$ ) C	2,41	16,12	20,68	0,41
7	7A - G 10 6P(100 $\mu\text{m}$ ) A	5,98	36,12	43,78	6,36
	7B - G 10 6P(100 $\mu\text{m}$ ) B	7,07	40,56	49,96	5,62
	7C - G 10 6P(100 $\mu\text{m}$ ) C	7,32	42,00	55,17	6,64
8	8A - G 10 20P(200 $\mu\text{m}$ ) A	7,31	41,03	53,93	6,46
	8B - G 10 20P(200 $\mu\text{m}$ ) B	6,84	39,45	47,48	6,48
	8C - G 10 20P(200 $\mu\text{m}$ ) C	7,87	43,97	52,20	5,60

**Tabla 6-2:** Promedio de los esfuerzos a tensión de los recubrimientos.

Grupo Probetas	Parámetros	Esfuerzo Promedio (MPa)
1	F 30 3P(100 $\mu\text{m}$ )	2,43
2	F 30 10P(200 $\mu\text{m}$ )	2,82
3	G 30 3P(100 $\mu\text{m}$ )	6,87
4	G 30 10P(200 $\mu\text{m}$ )	6,40
5	F 10 6P(100 $\mu\text{m}$ )	2,15
6	F 10 20P(200 $\mu\text{m}$ )	1,88
7	G 10 6P(100 $\mu\text{m}$ )	6,21
8	G 10 20P(200 $\mu\text{m}$ )	6,18

La Tabla 6-3 muestra la comparación de las probetas y contraprobetas, antes y después de realizado el ensayo a tensión, donde se puede observar el comportamiento de la falla y comprobar que esta fue principalmente adhesiva, pues en la mayoría de las muestras prácticamente la totalidad del recubrimiento sufre un desprendimiento del sustrato.

En una buena parte de las muestras también se observa cómo la falla y el desprendimiento del recubrimiento comienza desde el borde de la probeta, donde se ha perdido una parte del material, debido a la propagación de las pequeñas grietas que quedan en los recubrimientos, (que como se mencionó anteriormente son generadas por los tensiones residuales) y que se pudieron observar en las microscopías, y la mayor cantidad de poros y partículas sin fundir que tienden a quedar hacia los bordes de las probetas.

Las pérdidas de material hacia el borde de las probetas, que en general se encuentran en las probetas preparadas superficialmente con granalla fina o con sustratos con menor rugosidad superficial y que por lo tanto poseían una menor área de contacto entre el recubrimiento y el sustrato, hicieron que la falla frente a tensión se presentara más rápidamente, lo que puede observarse en los bajos resultados de los esfuerzos soportados en la Tabla 6-1 y la Tabla 6-2.

En los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano (1 a 4) se observa una falla principalmente adhesiva donde sólo en el primer grupo de recubrimientos, se quedó una muy pequeña cantidad de recubrimiento adherido al sustrato, así como también en una

sola de las muestras hubo una pequeña pérdida del recubrimiento debido a la menor capacidad de anclaje que proporciona la preparación superficial con granalla fina.

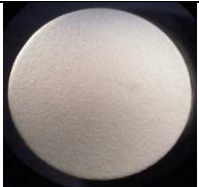

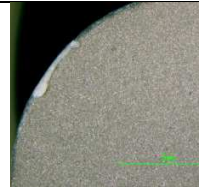
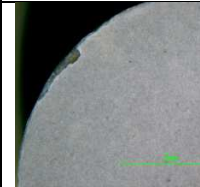


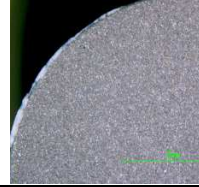
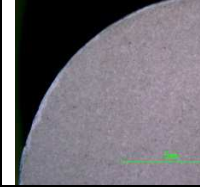


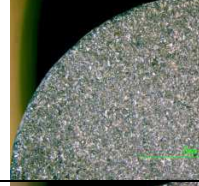



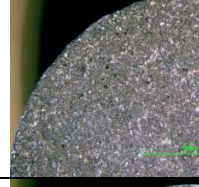
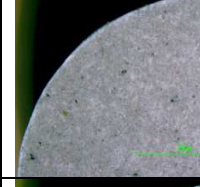

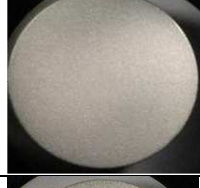
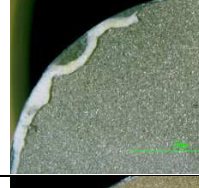
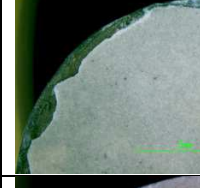

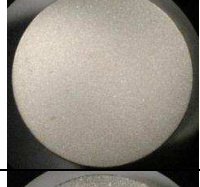
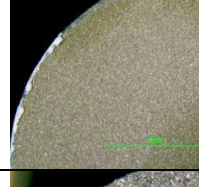
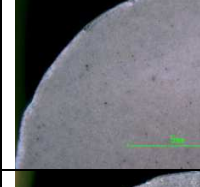


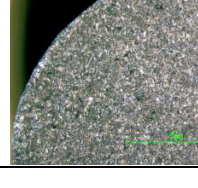
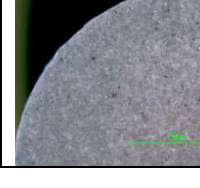
Adicionalmente, no se observa una diferencia entre el tipo de falla presentada en los recubrimientos de mayor espesor y los de menor espesor, así como entre los recubrimientos depositados sobre sustratos preparados superficialmente con granalla gruesa y los preparados con granalla fina.

En los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano (5 a 8) también se observa una falla principalmente adhesiva donde prácticamente la totalidad del recubrimiento se desprendió del sustrato, sin embargo se observa una buena cantidad de muestras con pequeñas pérdidas del recubrimiento, en especial en las probetas preparadas superficialmente con la granalla fina, donde la menor rugosidad superficial hace menor la capacidad de anclaje. Estas pérdidas de material, pueden deberse también a la presencia de óxidos o inclusiones en la superficie del sustrato, previa a la deposición del recubrimiento, o a tensiones externas como presión por contacto con otros materiales, que junto con las grietas originadas por la presencia de tensiones residuales, pueden llevar a una delaminación de la capa y el desprendimiento del recubrimiento [10, 37].



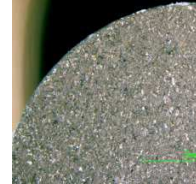
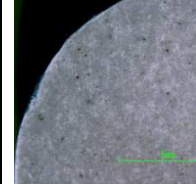
Comparando por otro lado los recubrimientos de menor espesor y los de mayor espesor, y los recubrimientos depositados sobre sustratos preparados superficialmente con granalla fina y los preparados con granalla gruesa, no se encuentra una gran diferencia entre el tipo de falla presentada.

A continuación se presentan los resultados del ensayo de tensión (comparación de probetas y contraprobetas) de las muestras más representativas de las 3 réplicas realizadas para cada una de las 8 variaciones de parámetros, en el Anexo B se encuentran las imágenes correspondientes a las demás muestras (Tabla B- 1).

**Tabla 6-3:** Comparación de los resultados obtenidos en el ensayo de adherencia para las probetas y contraprobetas.

Probeta Granalla-HA-Espesor	Antes		Después	
	Probeta	Contraprobeta	Probeta	Contraprobeta
<b>1C</b> - F 30 3P(100 µm) C				
<b>2A</b> - F 30 10P(200 µm) A				
<b>3B</b> - G 30 3P(100 µm) B				
<b>4B</b> - G 30 10P(200 µm) B				
<b>5B</b> - F 10 6P(100 µm) B				
<b>6B</b> - F 10 20P(200 µm) B				
<b>7A</b> - G 10 6P(100 µm) A				

**Tabla 6-3:** (Continuación).

Probeta Granalla-HA-Espesor	Antes		Después	
	Probeta	Contraprobeta	Probeta	Contraprobeta
<b>8C</b> - G 10 20P(200 $\mu$ m) C				

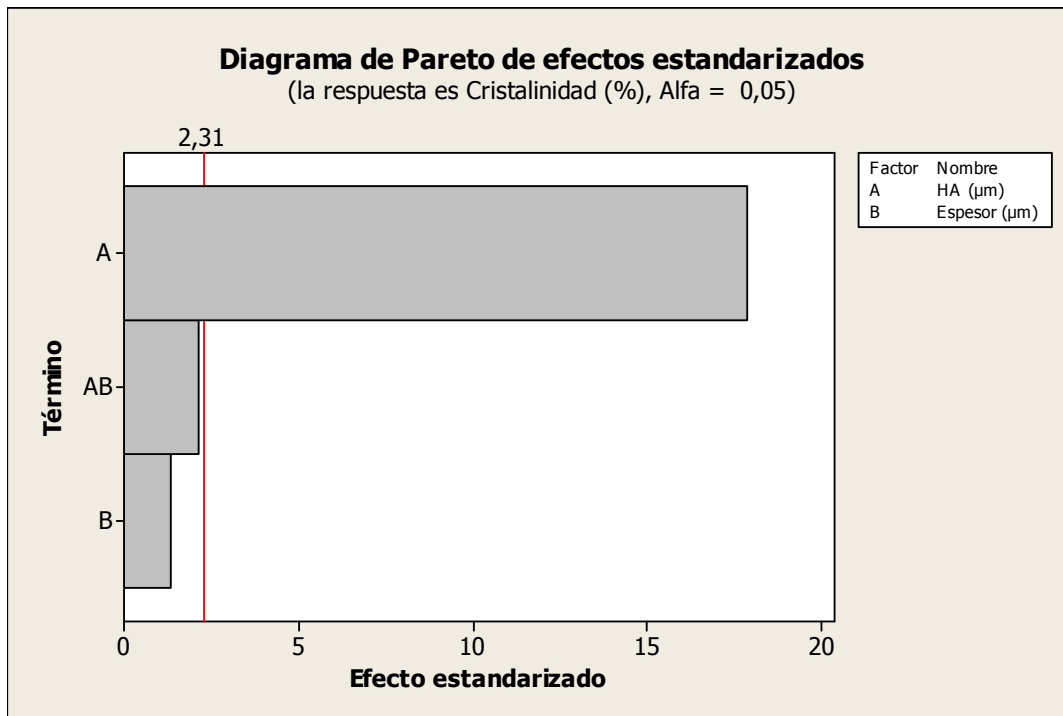
## 7. Análisis y discusión de resultados

### 7.1 Cristalinidad

Los recubrimientos de HA de 30  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano resultaron ser los recubrimientos con las mejores características de cristalinidad y con una presencia de fases amorfas menor, cumpliendo con los requerimientos especificados para la su aplicación en el recubrimiento de implantes y tornillos de fijación ortopédicos, para los cuales se aconseja tener un porcentaje de cristalinidad del recubrimiento mayor al 45 % [60], puesto que a unos valores altos de cristalinidad se les asocia un comportamiento más estable de los recubrimientos dentro del cuerpo [12].

Los recubrimientos de HA de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño de grano resultaron tener unas pobres características de cristalinidad y una presencia alta de fases amorfas de alta solubilidad dentro del cuerpo humano, lo que resulta ser algo inconveniente para los recubrimientos puesto que aunque se espera una cierta disolución o absorción dentro del cuerpo para la adaptación biológica del implante al hueso, una degradación muy rápida podría comprometer el buen funcionamiento del mismo [37, 65].

La Gráfica 7-1 muestra el diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la cristalinidad, el cual muestra los factores con más influencia en la cristalinidad del recubrimiento, empleando un nivel de significancia ( $\alpha$ ) del 5%. En este caso se realizó la comparación entre los parámetros de tamaño de grano de la HA y el espesor del recubrimiento, donde se observa que la HA es el factor que más afecta la cristalinidad del recubrimiento. Esto se debe a que la HA de menor tamaño de grano sufre una degradación térmica mayor ante las altas temperaturas que soporta en el plasma, lo que causa una pérdida de la cristalinidad y la presencia de fases amorfas dentro del recubrimiento, como se pudo percibir en las difractometrías.

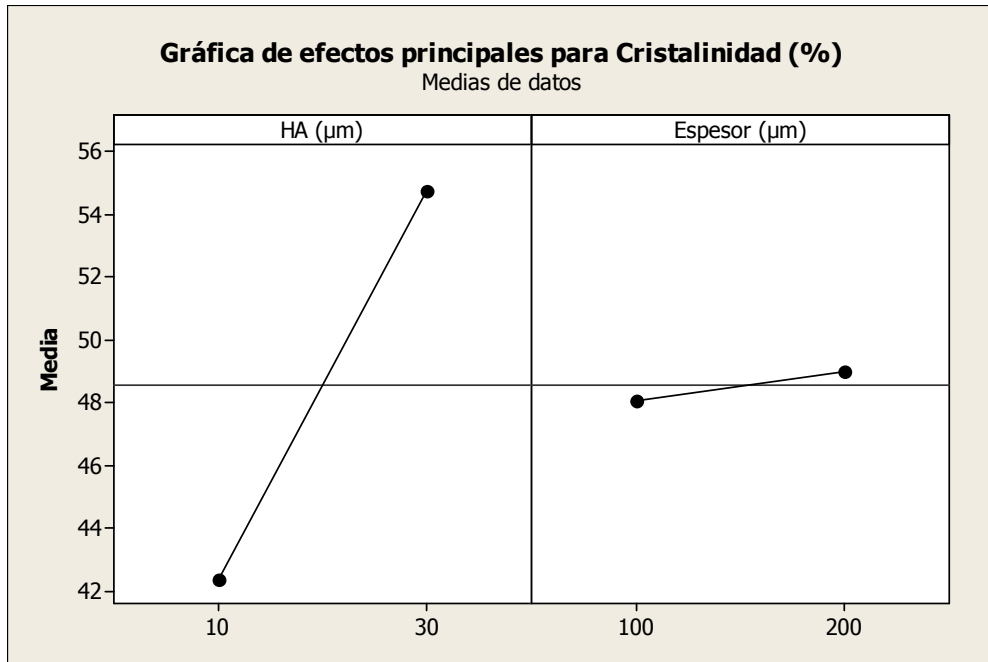
**Gráfica 7-1:** Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la Cristalinidad

La Gráfica 7-2 muestra la forma en la que influyen los parámetros de tamaño de grano de la HA y de espesor de recubrimiento en la cristalinidad del mismo, donde se evidencia el cambio significativo que sufre la cristalinidad al variar el parámetro de tamaño de grano de la HA, mientras que un cambio en el espesor del recubrimiento no afecta de forma tan trascendental la misma.

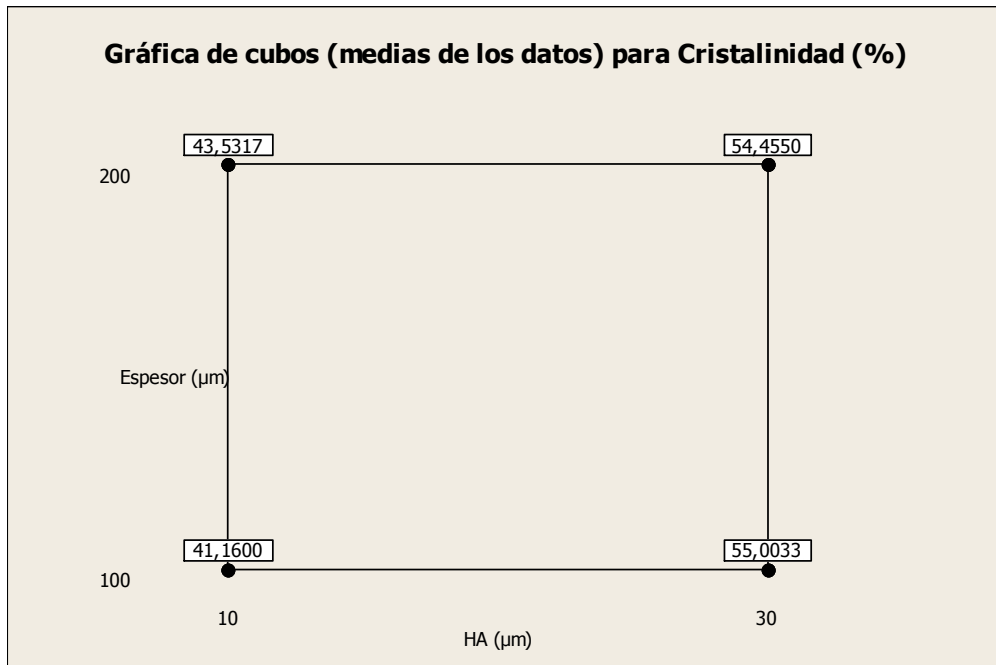
En la Gráfica 7-3 se muestra un resumen de los valores (promedio) de la cristalinidad para los 8 grupos de recubrimientos, con los resultados promediados para los grupos con diferente preparación superficial (1 y 3, 2 y 4, 5 y 7, 6 y 8).



**Gráfica 7-2:** Gráfica de efectos principales para la cristalinidad



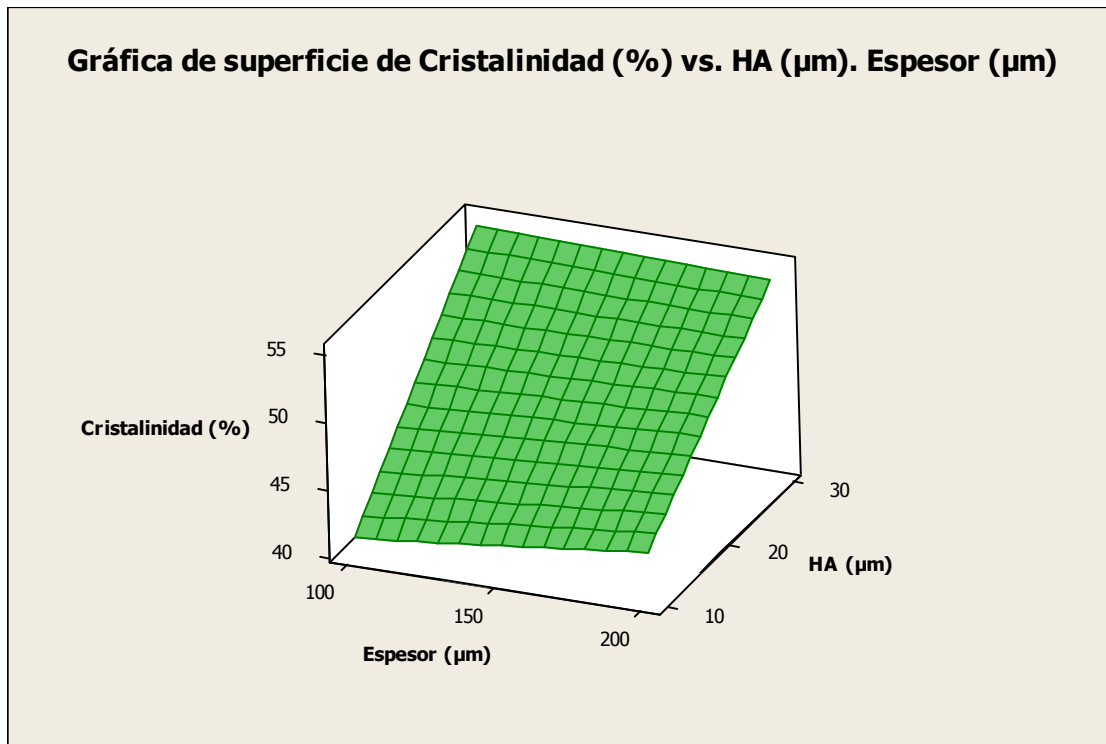
**Gráfica 7-3:** Gráfica de cubos para la cristalinidad



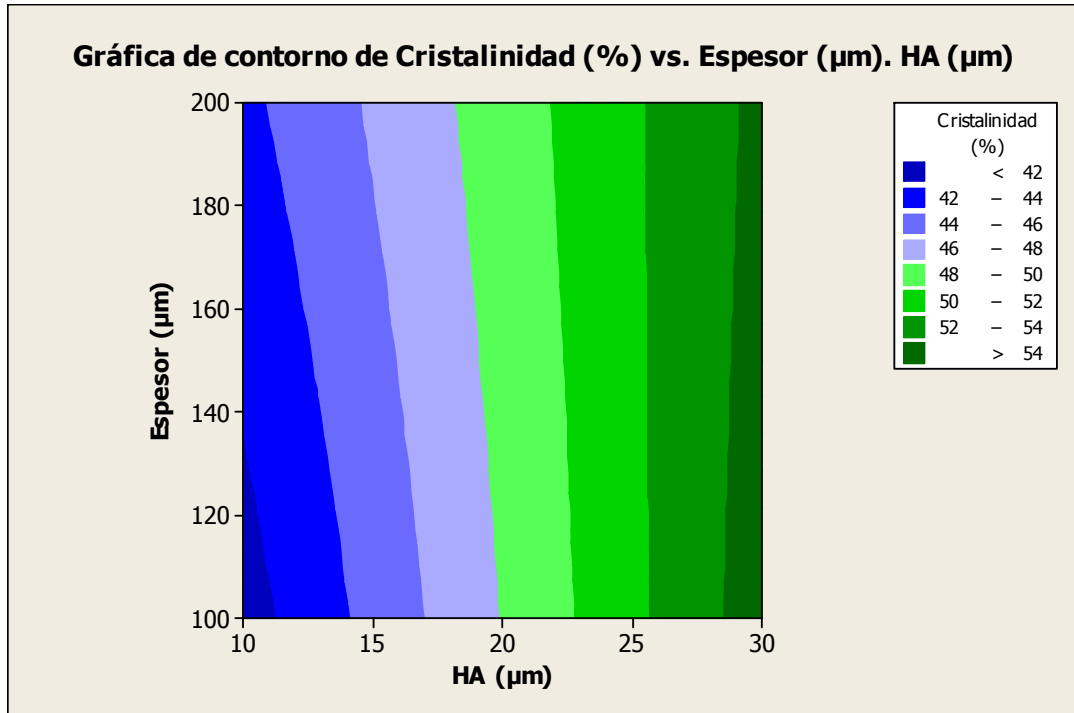
En la Gráfica 7-4 se encuentra la gráfica de superficie para la cristalinidad, donde se hace la comparación simultánea de la influencia de los parámetros de tamaño de grano

de la HA y del espesor del recubrimiento. Allí se observa la forma en que a medida que aumenta el tamaño de grano de la HA aumenta la cristalinidad del mismo. También se nota que con el aumento del espesor, aumenta levemente la cristalinidad, sin embargo, en la gráfica de contorno para la cristalinidad (Gráfica 7-5) al comparar estos mismos parámetros (HA y espesor), se encuentra que los mayores valores de cristalinidad para el recubrimiento se obtienen empleando la HA de mayor tamaño de grano (30  $\mu\text{m}$ ) y menores espesores para el recubrimiento.

**Gráfica 7-4:** Gráfica de superficie de cristalinidad (Comparación entre el tamaño de grano de la HA y el espesor del recubrimiento)



**Gráfica 7-5:** Gráfica de contorno de Cristalinidad (Comparación entre el tamaño de grano de la HA y el espesor del recubrimiento)



De acuerdo a lo anteriormente planteado, la ecuación de regresión para la característica de cristalinidad, teniendo en cuenta la significancia de los parámetros de tamaño de grano de la HA y de espesor del recubrimiento, sería la ecuación de la forma (Ecuación 7.1):

$$Cristalinidad (\%) = 34,7867 + 0,619167 * HA + 0,00911667 * E \tag{7.1}$$

Donde *HA* es el tamaño de grano de la hidroxiapatita en µm, y *E* el espesor del recubrimiento en µm.

## 7.2 Adherencia

La adherencia de los recubrimientos resultó ser mucho mejor para los recubrimientos depositados sobre el substrato preparado superficialmente con la granalla gruesa, la cual permitió obtener una rugosidad superficial mucho mayor (50 µm como  $R_{m\acute{a}x}$ , promedio) que la obtenida con la granalla fina (19 µm como  $R_{m\acute{a}x}$ , promedio). Esta mayor rugosidad

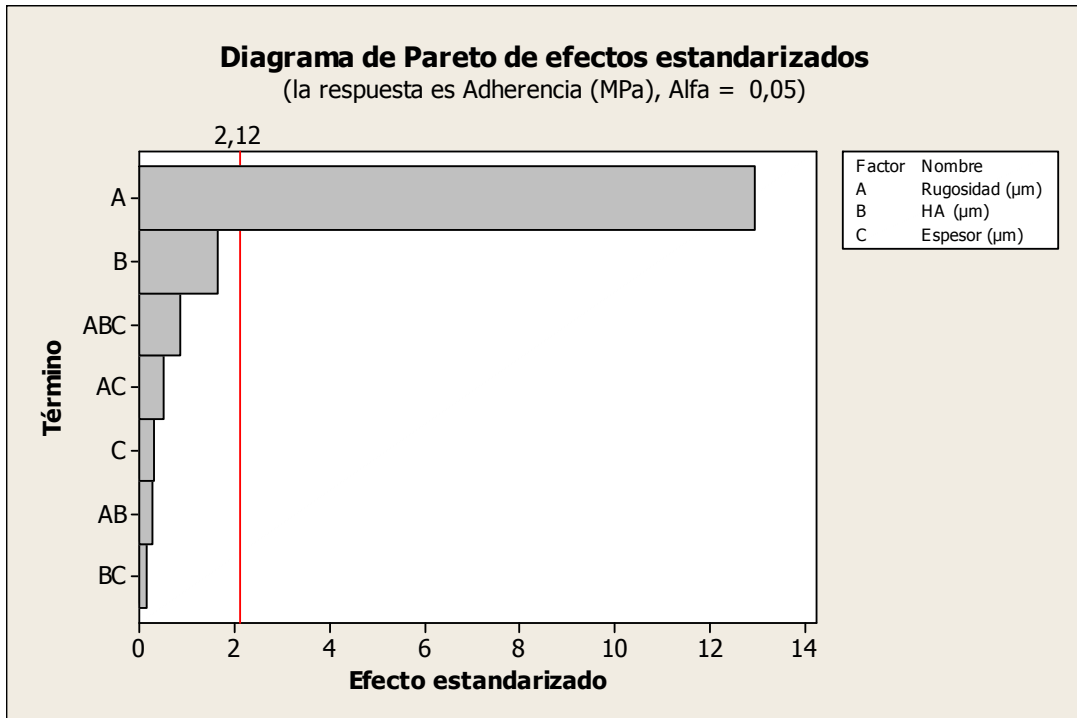
superficial, le brindó al substrato una mayor área superficial que permitió tener mayor área de contacto entre las partículas de material depositado y el substrato, aumentando de esta forma el anclaje mecánico [10, 37].

El comportamiento de los recubrimientos de HA de mayor tamaño de grano resultó ser un poco mejor que el de los recubrimientos de la HA de menor tamaño de grano, esto gracias a que poseen una mayor cristalinidad y (como se observó en las microscopías) un recubrimiento con una morfología mucho más uniforme que estos últimos, en los cuales la presencia de mayor cantidad de poros, cavidades y de partículas sin fundir, disminuye las propiedades mecánicas del recubrimiento [37].

Por otro lado, se percibió una leve disminución de la resistencia de los recubrimientos de mayor número de capas depositadas o de mayor espesor, debido a la cantidad de grietas que se formaron en estos (observadas en las microscopías), las cuales propiciaron un desprendimiento más rápido del recubrimiento, e incluso en algunos de los recubrimientos con menor rugosidad del substrato y menor tamaño de grano de la HA, se generó la pérdida prematura del recubrimiento [10, 37].

La Gráfica 7-6 muestra el diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la adherencia, el cual muestra los factores con más influencia en la adherencia del recubrimiento al substrato, empleando un nivel de significancia ( $\alpha$ ) del 5%. Para esta se realizó la comparación entre los parámetros de rugosidad superficial del substrato, tamaño de grano de la HA y el espesor del recubrimiento, donde se observa que la rugosidad superficial del substrato es el factor que más afecta la adherencia del recubrimiento. Esto se debe a que la preparación superficial del substrato modifica el área del mismo que entra en contacto con las partículas de HA fundida, permitiendo que también haya un mejor anclaje mecánico.

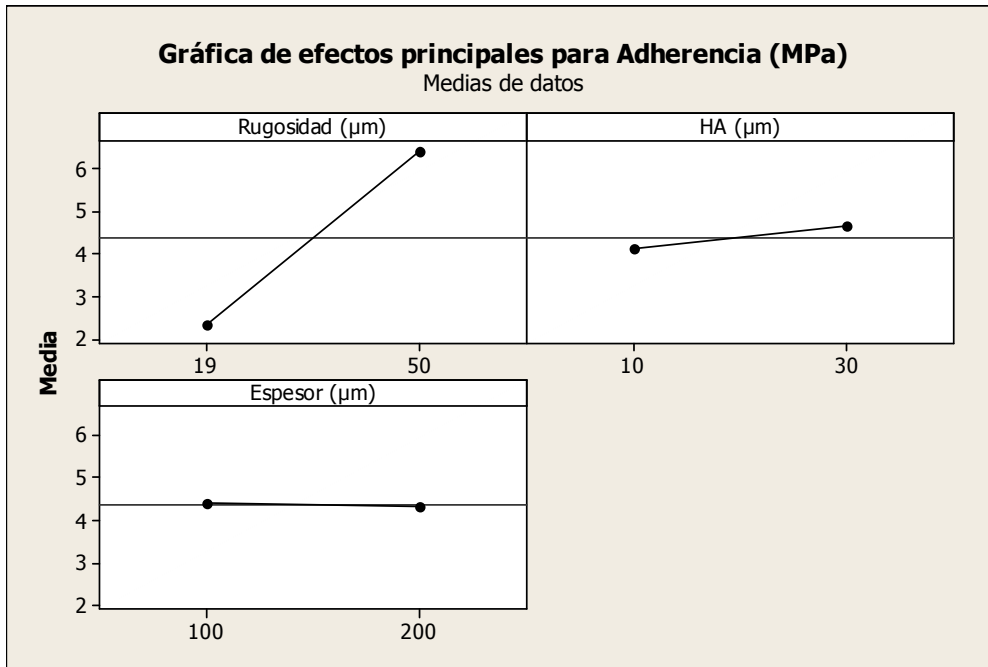
**Gráfica 7-6:** Diagrama de Pareto para la Adherencia



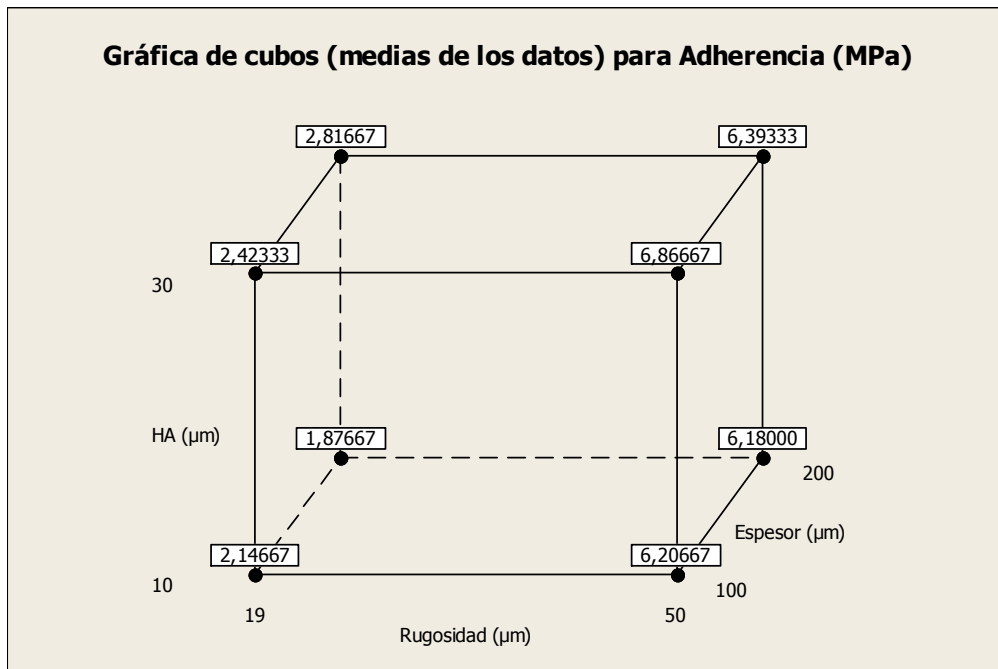
En la Gráfica 7-7 se muestra la forma en la que influyen los parámetros de rugosidad superficial, tamaño de grano de la HA y de espesor de recubrimiento en la adherencia del mismo, donde se evidencia el cambio significativo que sufre la adherencia cuando se varía la rugosidad superficial del sustrato, mientras que el cambio en el tamaño de grano de la HA y el cambio en el espesor del recubrimiento no la afectan de forma importante.

En la Gráfica 7-8 se muestra un resumen de los valores (promedio) de la adherencia para cada una de los 8 grupos de recubrimientos.

**Gráfica 7-7:** Gráfica de efectos principales para la adherencia



**Gráfica 7-8:** Gráfica de cubos para la Adherencia

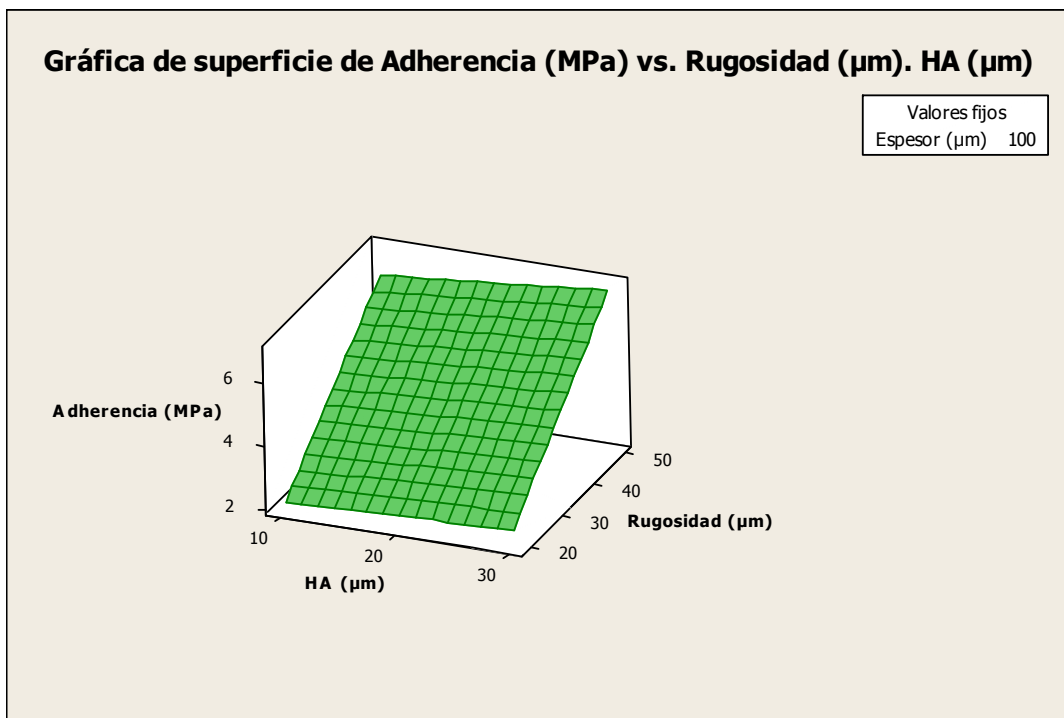


En la Gráfica 7-9 se encuentra la gráfica de superficie para la adherencia, donde se hace la comparación simultánea de la influencia de los parámetros de rugosidad superficial y

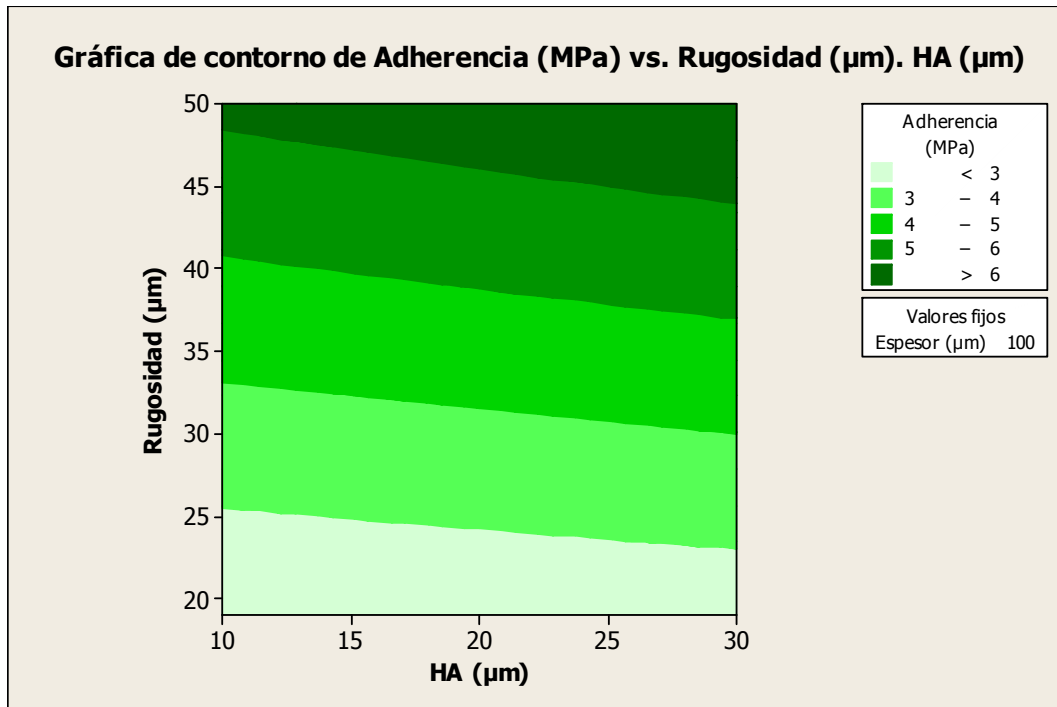
tamaño de grano de la HA, para un espesor de recubrimiento de valor constante (100  $\mu\text{m}$ ). En esta se observa como a medida que aumenta la rugosidad del sustrato y aumenta el tamaño de grano de la HA, aumenta la adherencia del recubrimiento.

Esta situación se observa también en la gráfica de contorno para la adherencia (Gráfica 7-10), donde al comparar estos mismos parámetros (Rugosidad y HA), se encuentra que los mayores valores de adherencia para el recubrimiento se obtienen empleando la HA de mayor tamaño de grano (30  $\mu\text{m}$ ) y altos valores de rugosidad superficial.

**Gráfica 7-9:** Gráfica de superficie tridimensional (efectos de la rugosidad y el tamaño de grano de la HA) para la Adherencia



**Gráfica 7-10:** Gráfica de contorno (efectos de la rugosidad y el tamaño de grano de la HA) para la Adherencia



Con lo planteado anteriormente, la ecuación de regresión para la característica de adherencia, teniendo en cuenta la significancia de los parámetros de rugosidad superficial del sustrato, tamaño de grano de la HA y de espesor del recubrimiento, sería la ecuación de la forma (Ecuación (7.2)):

$$Adherencia (MPa) = -0,575766 + 0,132124 * R + 0,026125 * HA - 0,000941667 * E \quad (7.2)$$

Donde,  $R$  es la rugosidad superficial del sustrato en  $\mu\text{m}$ ,  $HA$  es el tamaño de grano de la hidroxiapatita en  $\mu\text{m}$ , y  $E$  el espesor del recubrimiento en  $\mu\text{m}$ .



## 8. Conclusiones y recomendaciones

### 8.1 Conclusiones

Al recubrir los implantes y tornillos ortopédicos metálicos con biocerámicas como la hidroxiapatita, lo que se busca principalmente es sumar a las buenas características mecánicas de los metales, las buenas características de biocompatibilidad de las biocerámicas; Para obtener esto se debe conseguir que el recubrimiento permanezca en el implante el tiempo suficiente para alcanzar su adaptación al hueso (soportar el par torsor de inserción y la degradación dentro del cuerpo humano), esto se logra entre otras cualidades, a través de una buena cristalinidad y una buena adherencia del recubrimiento al sustrato.

La deposición de recubrimientos de hidroxiapatita sobre sustratos de acero inoxidable implantable mediante el proceso de proyección térmica con plasma atmosférico resulta ser un proceso bastante complejo debido al gran número de parámetros que intervienen y que pueden incidir en las características finales del recubrimiento y afectarlo de forma positiva o negativa, por lo que resulta bastante importante tener un conocimiento previo acerca de los mismos, con el fin de poder escoger los más adecuados para desarrollar la aplicación de acuerdo a sus necesidades específicas.

Uno de los parámetros que tiene una gran influencia en la calidad de los recubrimientos obtenidos es el tamaño de grano de la hidroxiapatita, el cual resulta afectar la cristalinidad y calidad superficial del recubrimiento depositado.

Al comparar los dos tamaños de grano de la hidroxiapatita empleados, se encontró un mejor comportamiento en la hidroxiapatita de mayor tamaño de grano (30  $\mu\text{m}$ ), con la cual se obtuvieron recubrimientos con una superficie más homogénea y menos porosa y con mayores porcentajes de cristalinidad. Estas características a su vez, permitieron que los recubrimientos presentaran un mejor comportamiento de la

adherencia al sustrato, soportando esfuerzos mayores a los soportados por los recubrimientos de hidroxiapatita de menor tamaño de grano.

Otro de los parámetros importantes, y que afecta especialmente la adherencia de los recubrimientos al sustrato, es la preparación superficial del sustrato previa a la deposición del recubrimiento, la cual mediante el aumento de la rugosidad superficial busca aumentar el área de contacto y por lo tanto las fuerzas anclaje entre el recubrimiento y el sustrato.

Lo que se pudo observar entonces fue que al aumentar la rugosidad superficial del sustrato aumentó la adherencia de los recubrimientos al mismo, obteniendo los mayores valores de esfuerzo soportado para las probetas con la mayor rugosidad superficial (50  $\mu\text{m}$ ).

Finalmente, al comparar los resultados obtenidos es posible notar que el espesor del recubrimiento no parece ser un parámetro tan significativo para las características de calidad de los recubrimientos obtenidos, sin embargo se alcanza a percibir un mejor comportamiento de los recubrimientos de menor espesor, ya que en estos recubrimientos se observa una menor cantidad de microgrietas, las cuales pueden afectar de forma negativa la adherencia de los recubrimientos al generar fallas que los llevan más fácilmente a su desprendimiento.

Desde un punto de vista general, se encuentra que con los parámetros de deposición empleados, es posible la obtención de recubrimientos de hidroxiapatita de una calidad adecuada para la aplicación en la cual se espera que puedan desempeñarse, pues empleando los valores establecidos para el tamaño de grano de la hidroxiapatita, el espesor del recubrimiento y la rugosidad superficial del sustrato, se obtuvieron valores de cristalinidad y de adherencia al sustrato adecuados, que junto con las características morfológicas que se observan, son adecuadas para el cumplimiento de las funciones de resistencia mecánica y de biocompatibilidad.

De esta forma se espera que los resultados obtenidos en este estudio, apoyados por estudios complementarios de investigación, como por ejemplo del comportamiento real del recubrimiento dentro del cuerpo humano, puedan aportar al desarrollo de

tornillos ortopédicos recubiertos con hidroxiapatita y a su futura producción con el apoyo de tecnologías y recursos disponibles en nuestro país.

## 8.2 Recomendaciones

Para lograr una buena adherencia del recubrimiento al sustrato, es importante reconocer los fenómenos que ocurren en la interfaz recubrimiento-sustrato para poder controlar los aspectos que puedan llegar a afectarla, y de esta forma tomar las medidas necesarias para evitar el desprendimiento prematuro del recubrimiento, como lo pueden ser principalmente la presencia de partículas de suciedad o de óxidos.

Es importante también tratar de mantener los parámetros de deposición lo más constantes y homogéneos posible, puesto que un cambio en alguno de los parámetros de deposición (especialmente los parámetros cinemáticos como la potencia, velocidad transversal, la distancia de proyección, ángulo de proyección, etc.) puede cambiar las características y el comportamiento del recubrimiento depositado, y afectar su calidad, cambios que pueden suceder cuando el equipo de proyección es manejado por una o varias personas y no es controlado por una máquina.

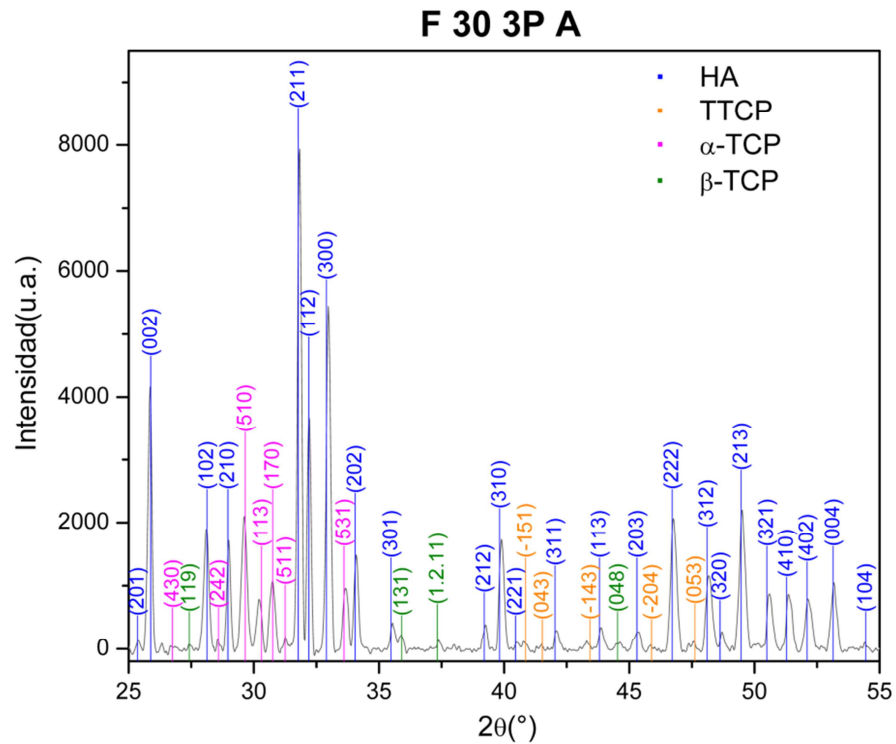
Aunque con los parámetros empleados para el desarrollo de los recubrimientos se buscaba emplear un proceso lo más sencillo posible para dar respuesta a la necesidad planteada, sería interesante tener en cuenta la posibilidad de incluir dentro del proceso la aplicación de un precalentamiento de los sustratos (que reduzca el choque térmico entre el sustrato y las partículas de material fundido) o un tratamiento térmico posterior a la deposición (que permita aumentar la cristalinidad de los recubrimientos y la disminución de las irregularidades de los mismos), y ponerlos en consideración a la hora de evaluar los costos/beneficios de su implementación en un proceso de producción en masa.

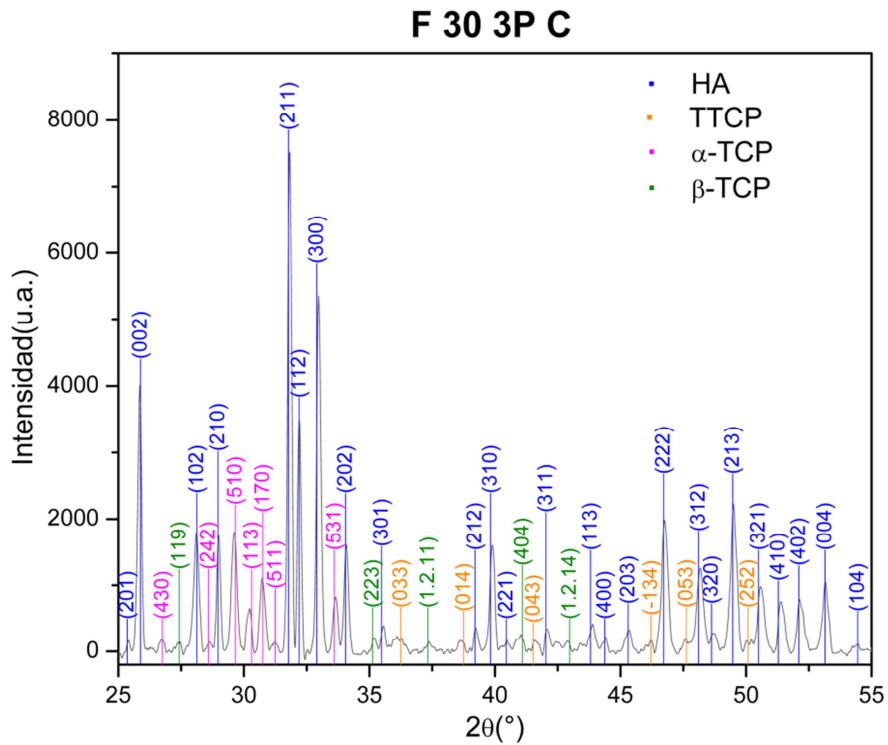
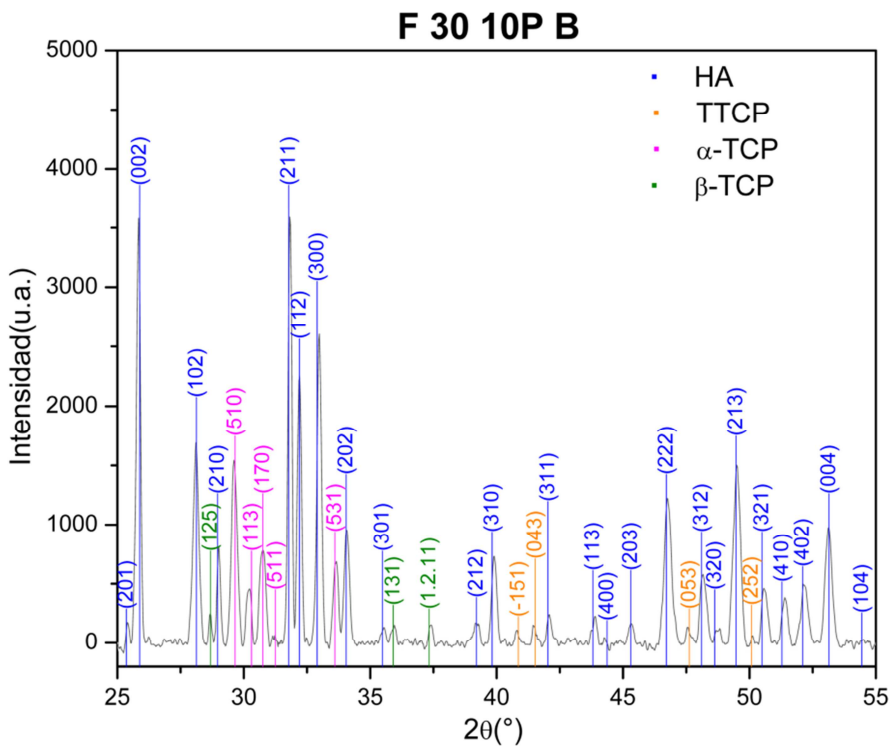


# A. Anexo: Difractometrías e Imágenes SEM

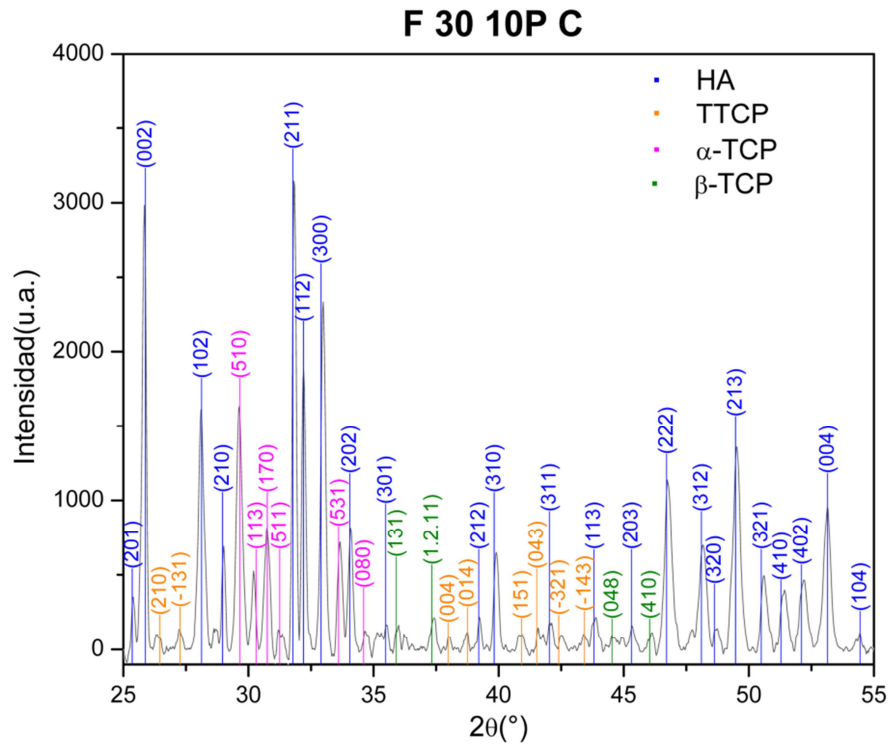
## A1. DRX (Identificación de fases amorfas)

Figura A- 1: Difractometría del recubrimiento F 30 3P(100  $\mu\text{m}$ ) A (1A)

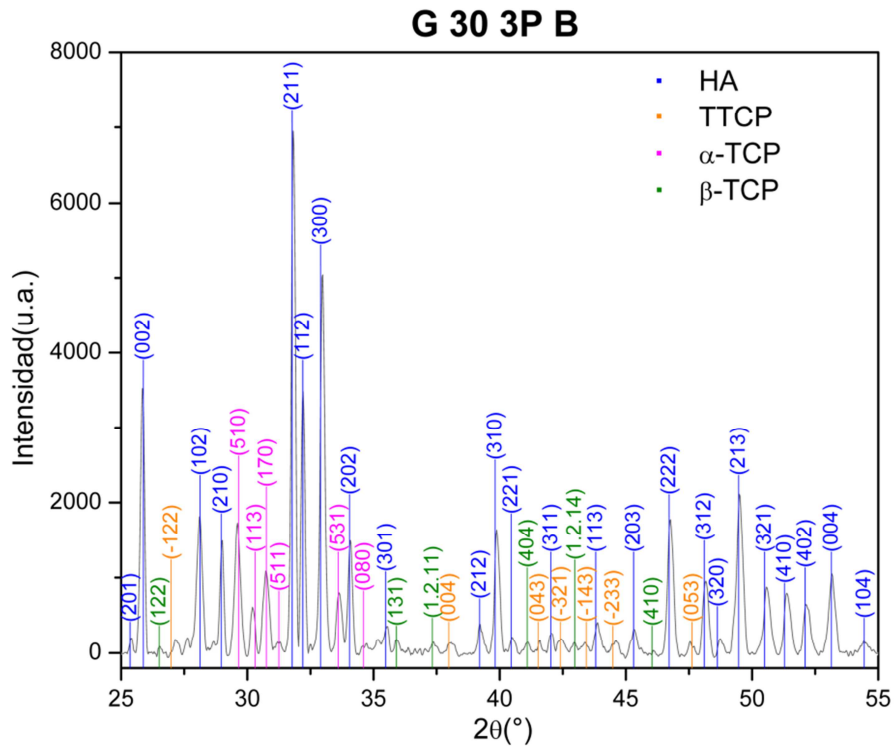


**Figura A- 2:** Difractometría del recubrimiento F 30 3P(100  $\mu\text{m}$ ) C (**1C**)**Figura A- 3:** Difractometría del recubrimiento F 30 10P(200  $\mu\text{m}$ ) B (**2B**)

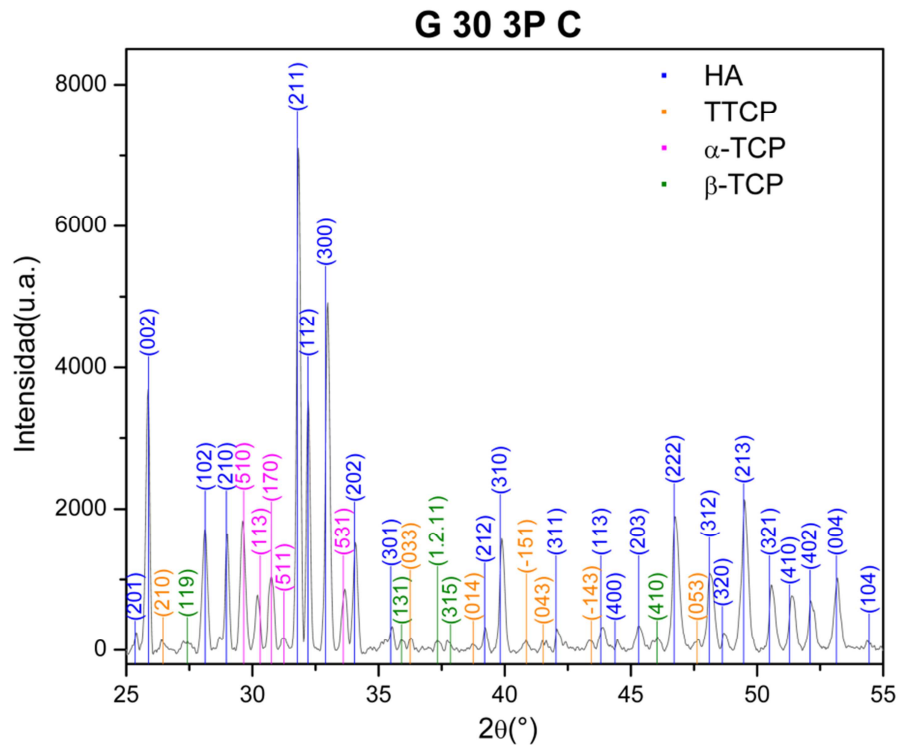
**Figura A- 4:** Difractometría del recubrimiento F 30 10P(200 µm) C (2C)



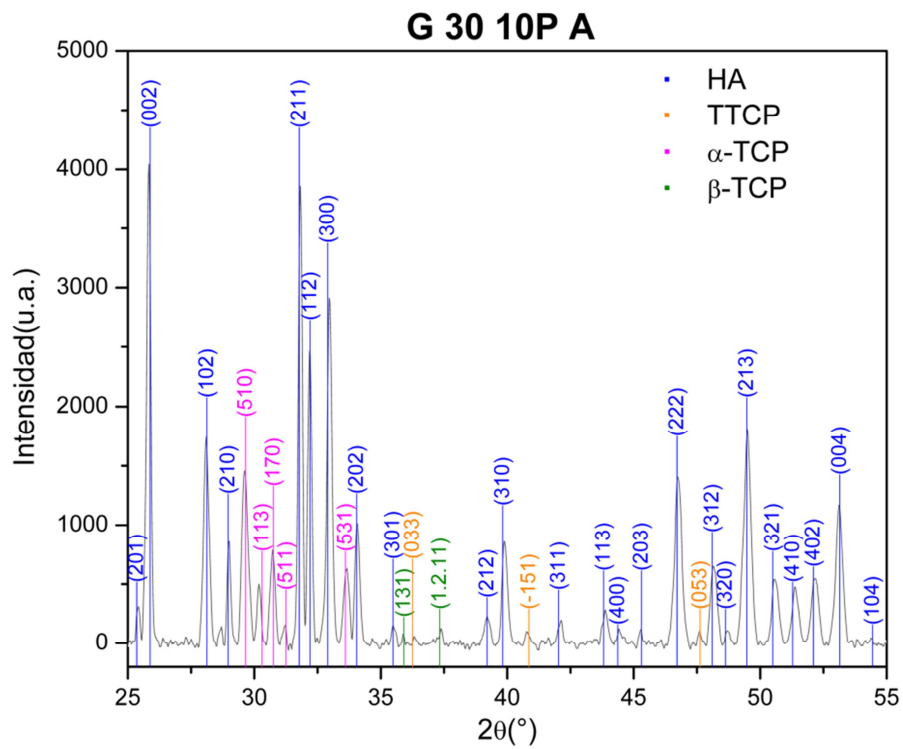
**Figura A- 5:** Difractometría del recubrimiento G 30 3P(100 µm) B (3B)



**Figura A- 6:** Difractometría del recubrimiento G 30 3P(100  $\mu\text{m}$ ) C (**3C**)

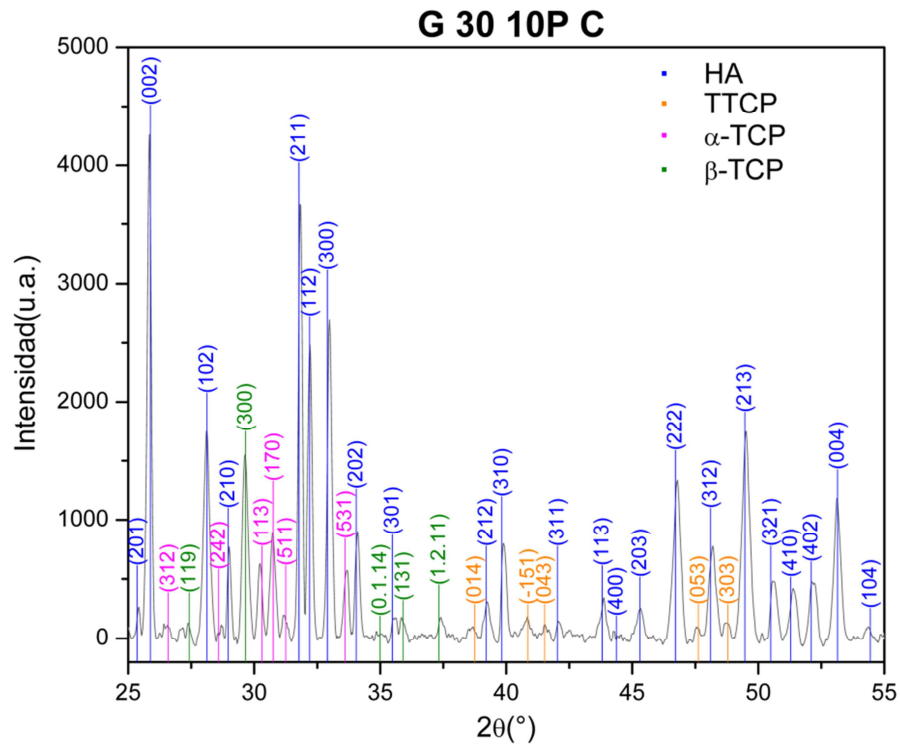


**Figura A- 7:** Difractometría del recubrimiento G 30 10P(200  $\mu\text{m}$ ) A (**4A**)





**Figura A- 8:** Difractometría del recubrimiento G 30 10P(200 µm) C (4C)



**Figura A- 9:** Difractometría del recubrimiento F 10 6P(100 µm) A (5A)

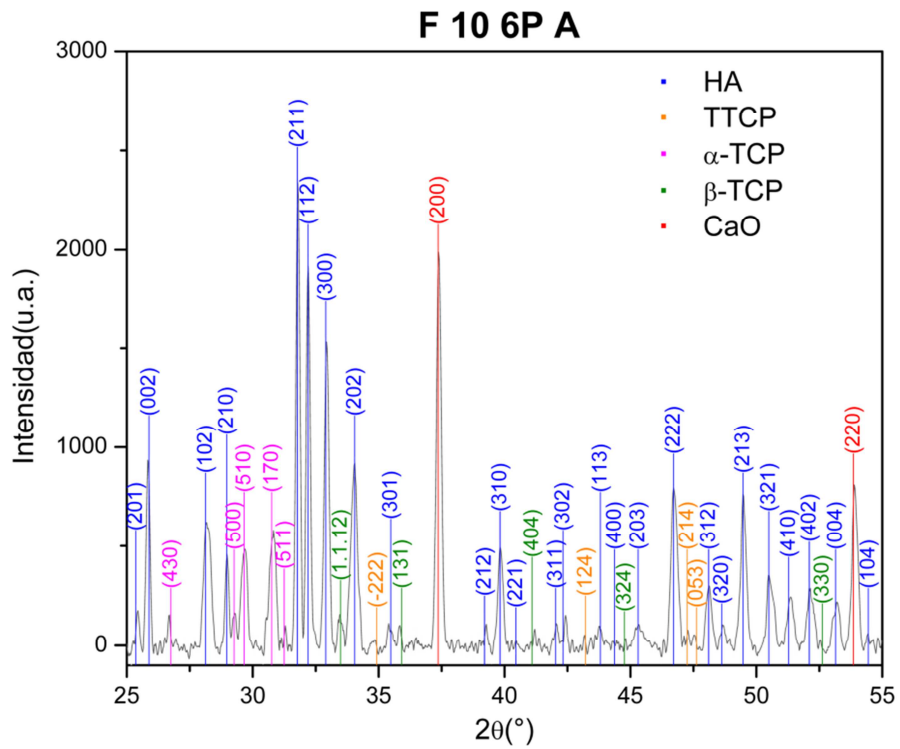
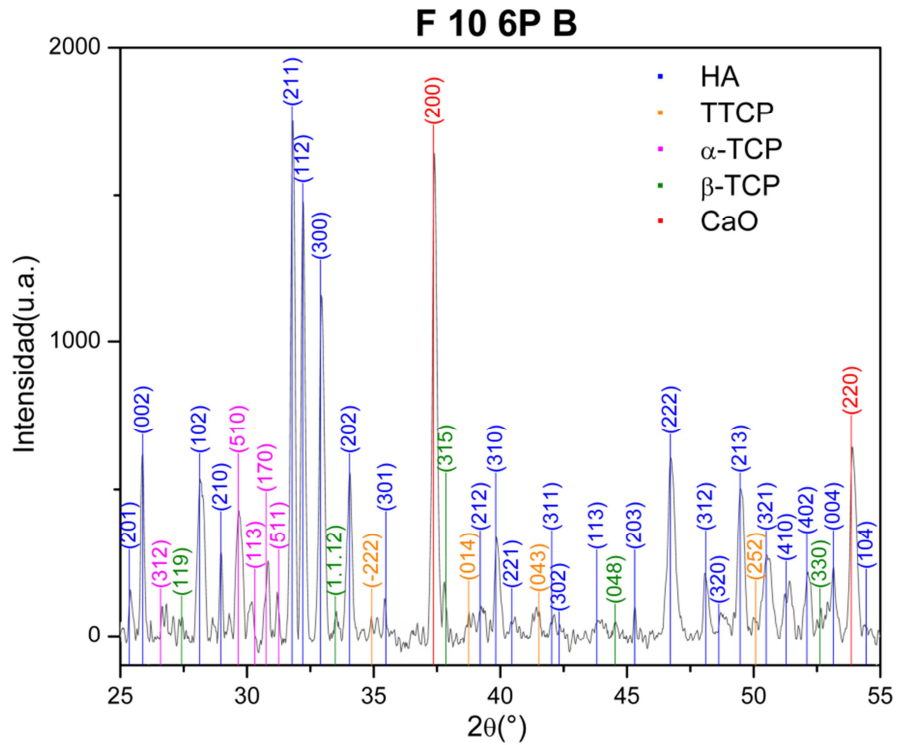
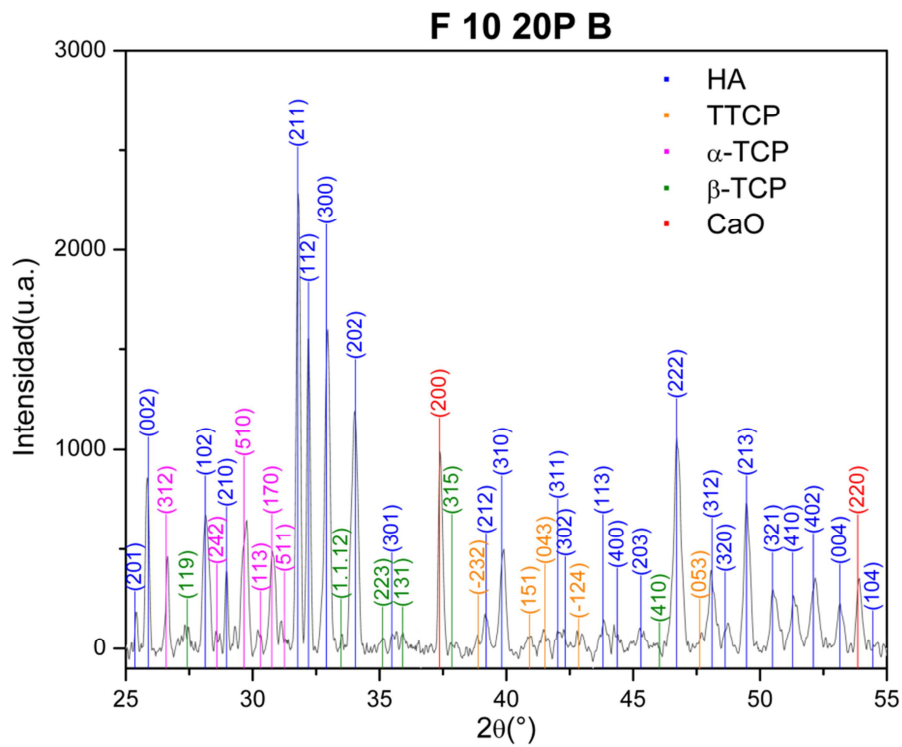
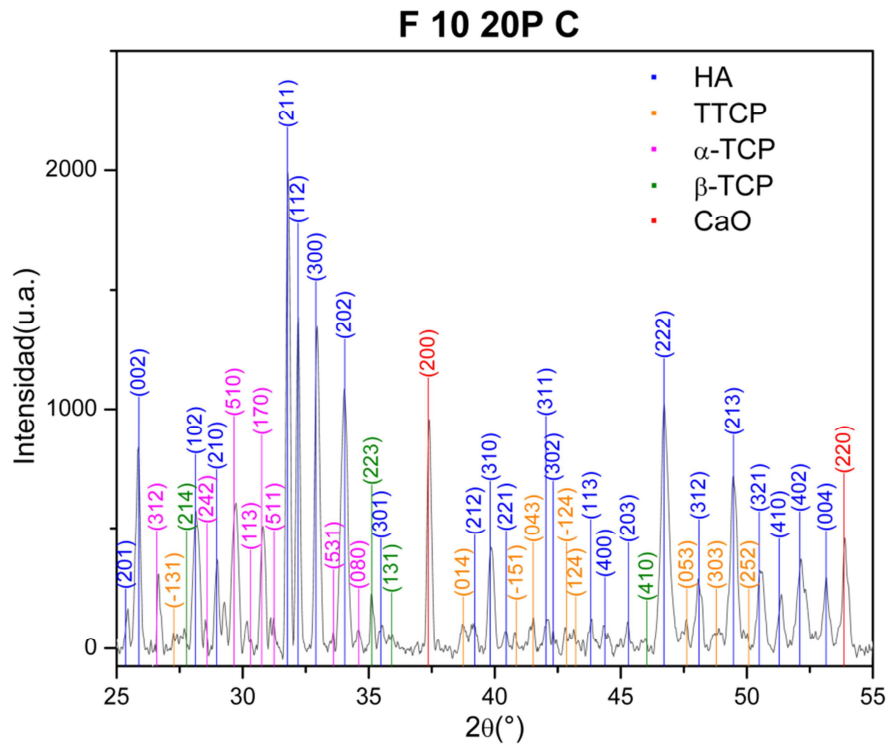


Figura A- 10: Difractometría del recubrimiento F 10 6P(100  $\mu\text{m}$ ) B (5B)Figura A- 11: Difractometría del recubrimiento F 10 20P(200  $\mu\text{m}$ ) B (6B)

**Figura A- 12:** Difractometría del recubrimiento F 10 20P(200 µm) C (6C)



**Figura A- 13:** Difractometría del recubrimiento G 10 6P(100 µm) A (7A)

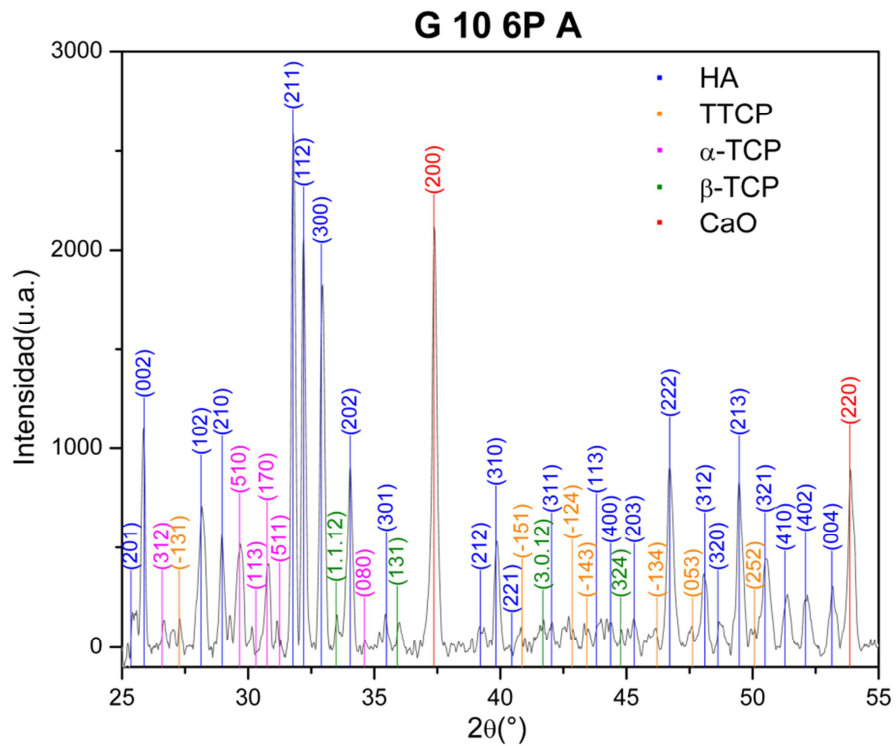
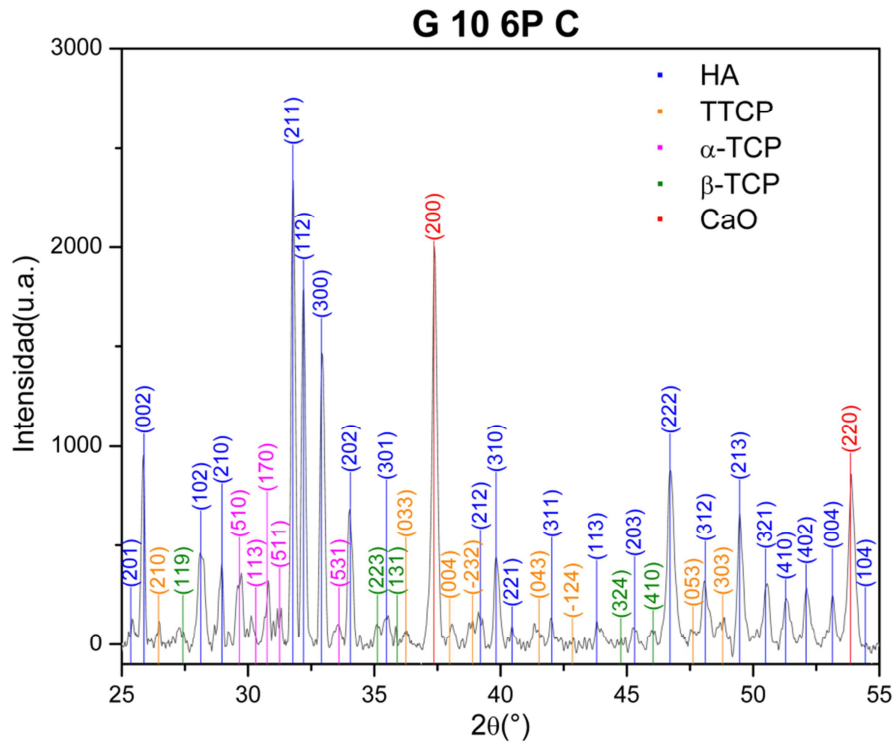
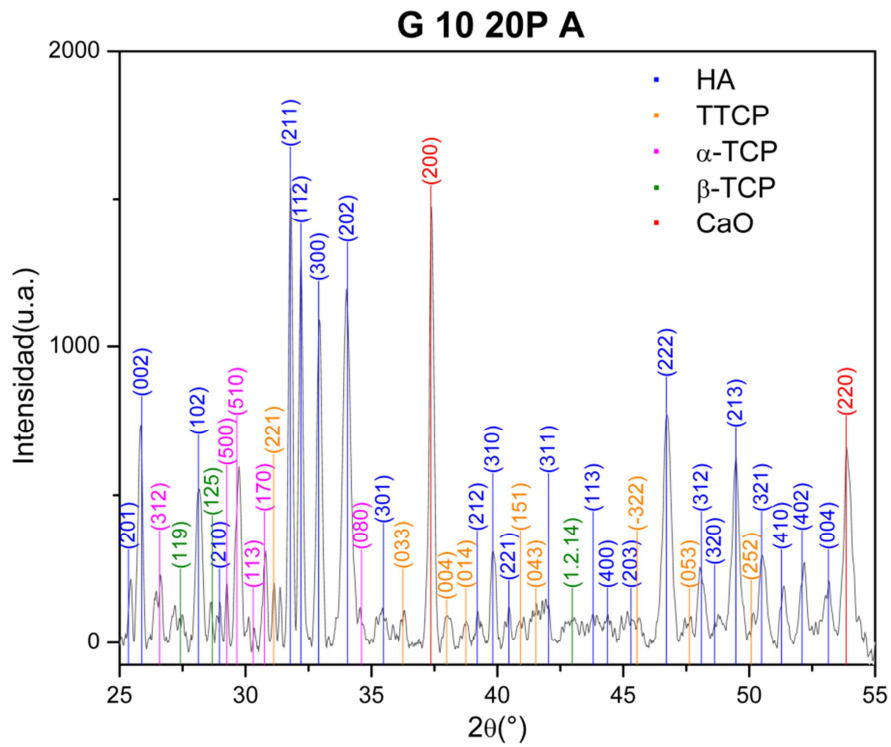
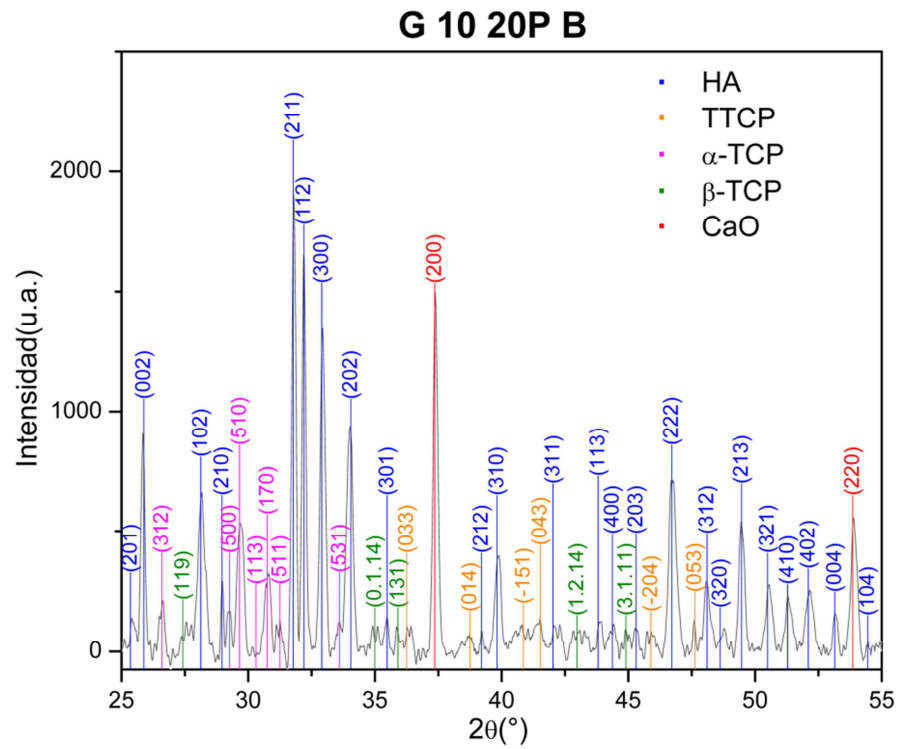


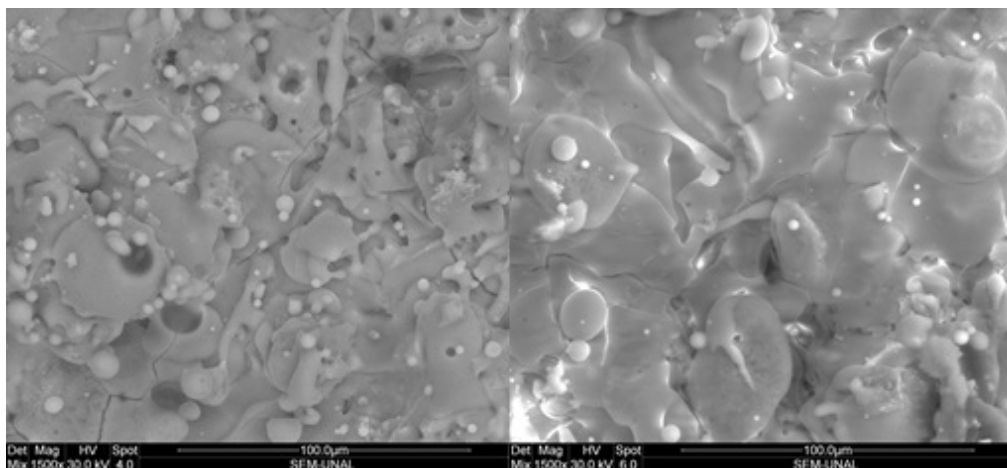
Figura A- 14: Difractometría del recubrimiento G 10 6P(100  $\mu\text{m}$ ) C (7C)Figura A- 15: Difractometría del recubrimiento G 10 20P(200  $\mu\text{m}$ ) A (8A)

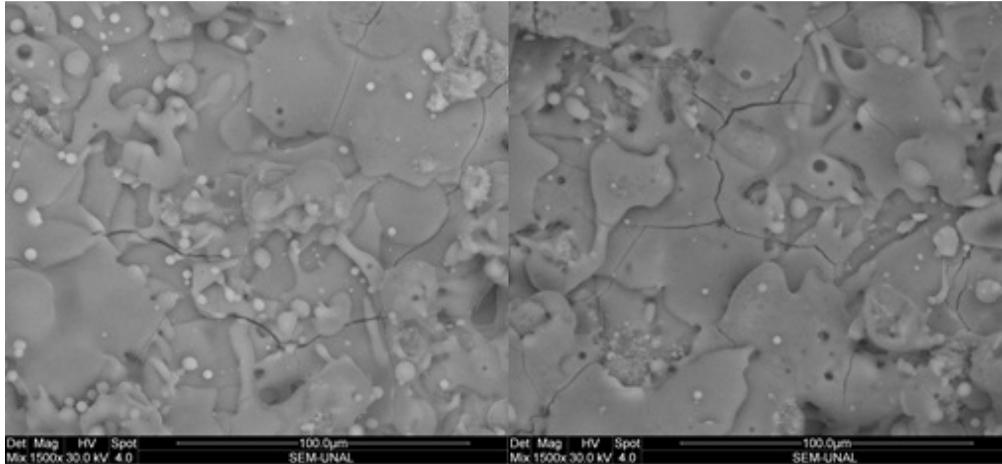
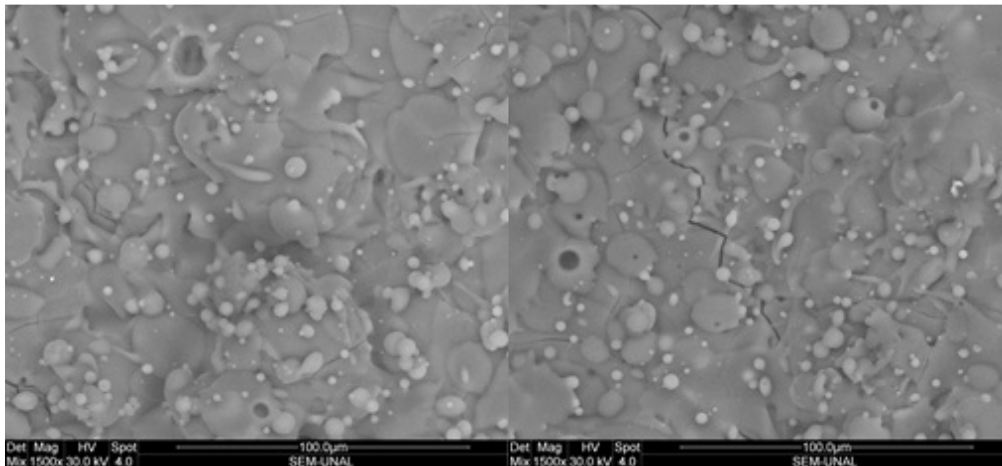
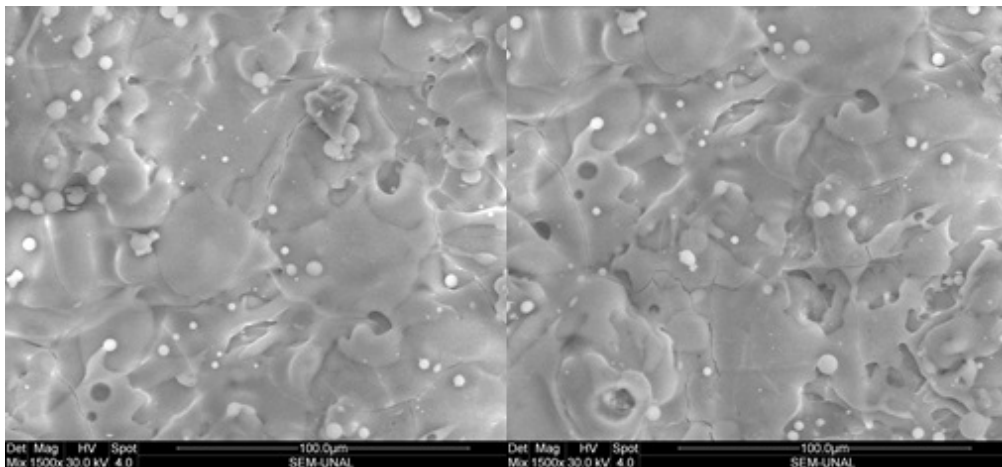
**Figura A- 16:** Difractometría del recubrimiento G 10 20P(200 μm) B (8B)

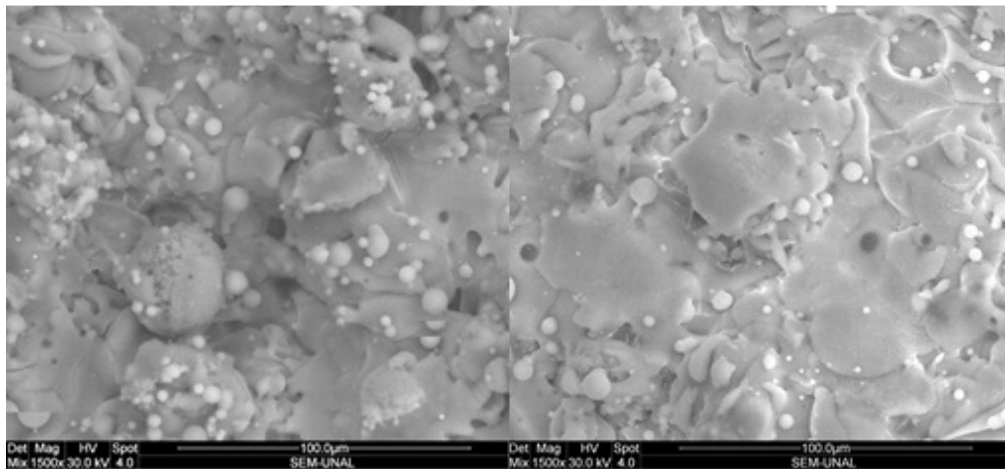
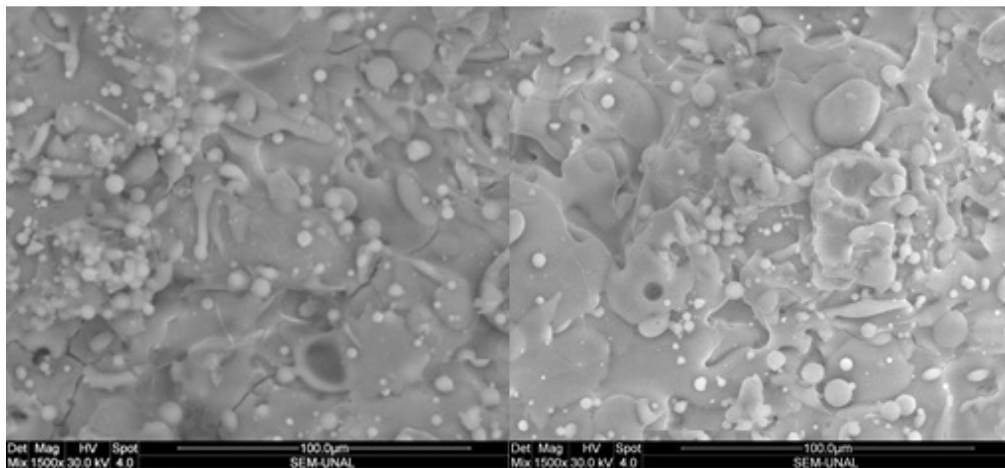
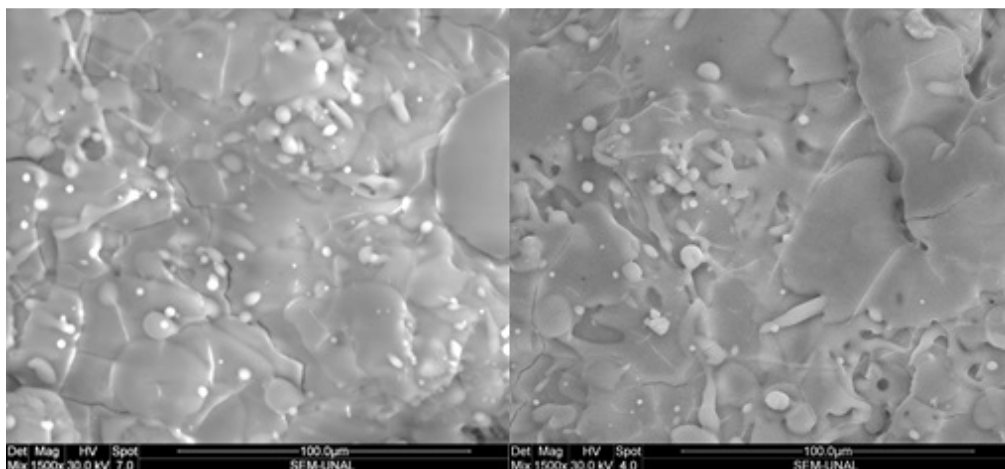


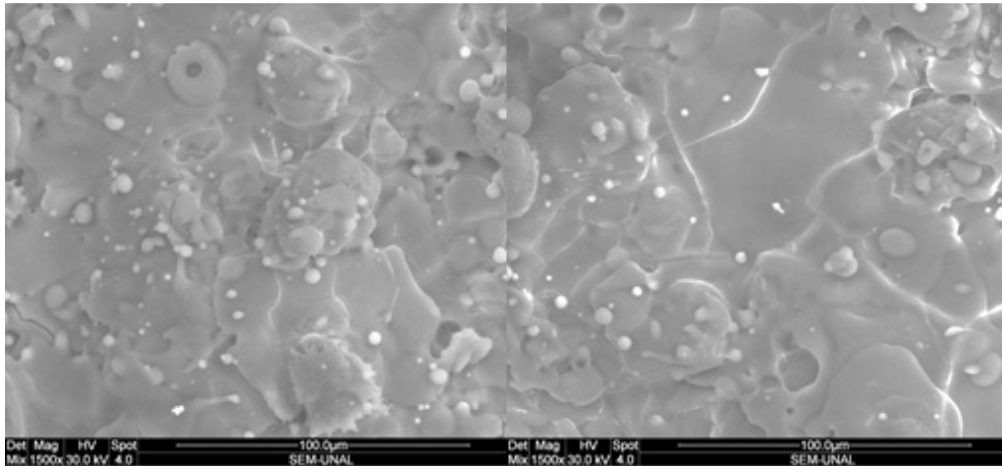
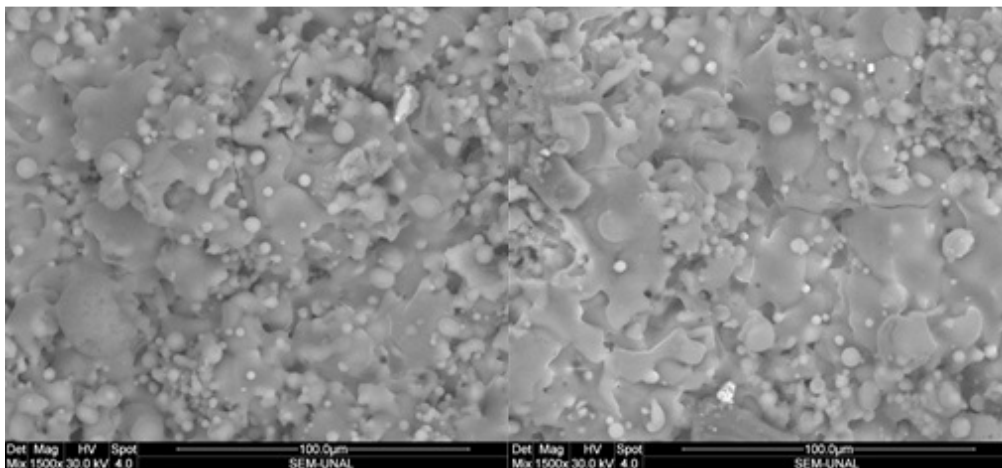
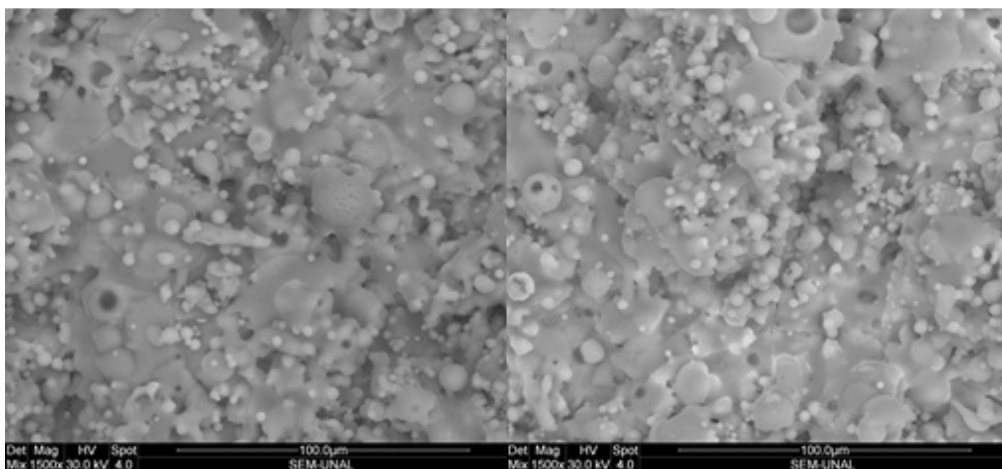
## A2. Imágenes SEM

**Figura A- 17:** Imágenes SEM de recubrimiento F 30 3P(100 μm) A (1A)

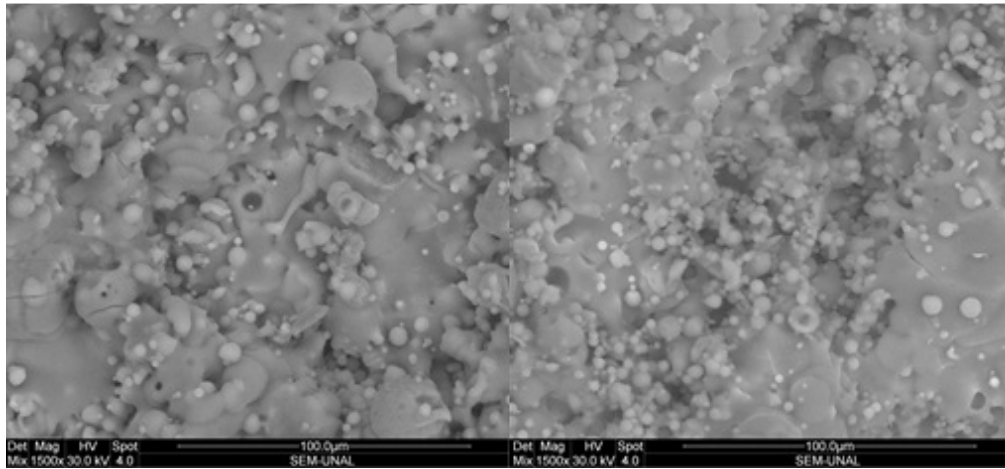
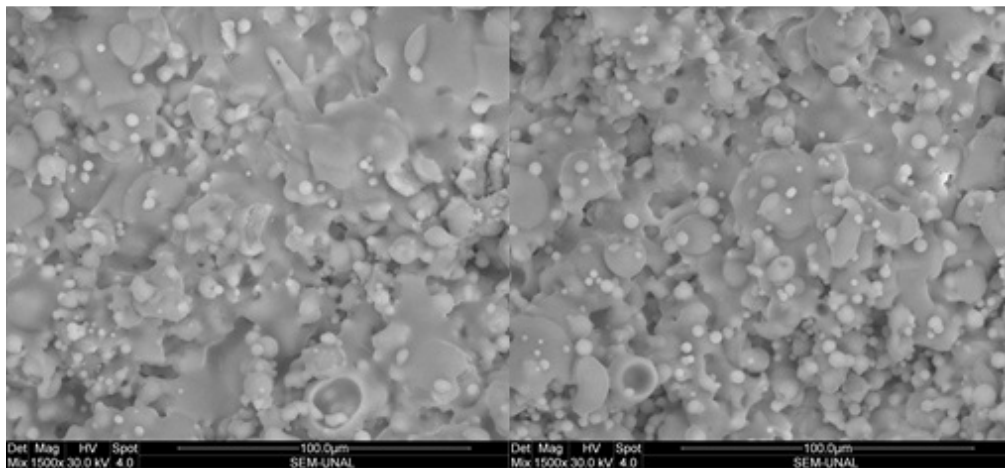
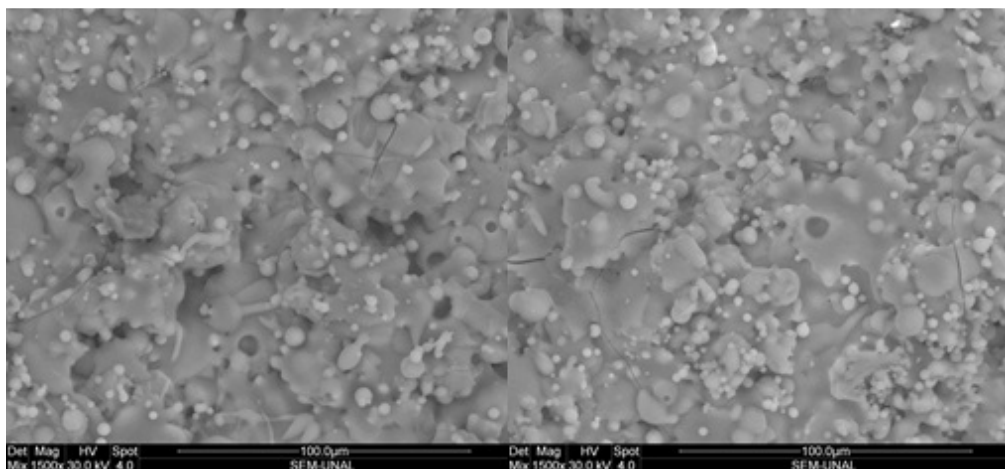


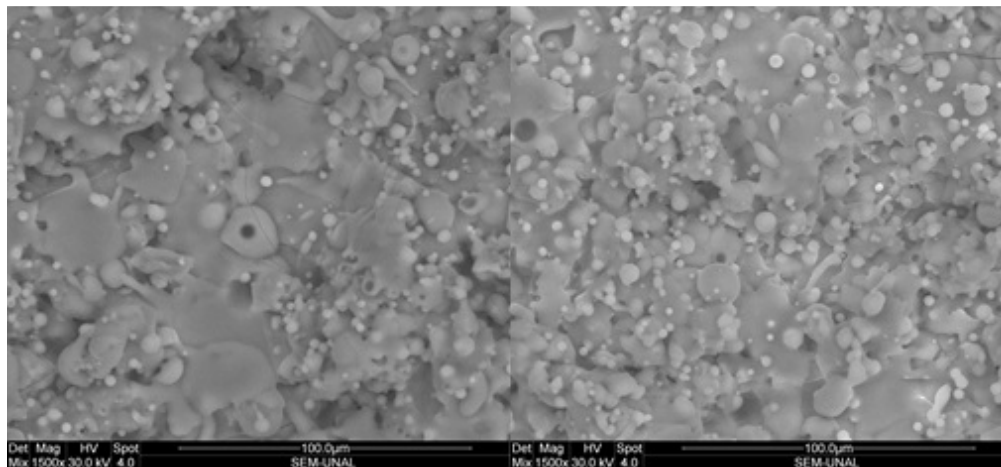
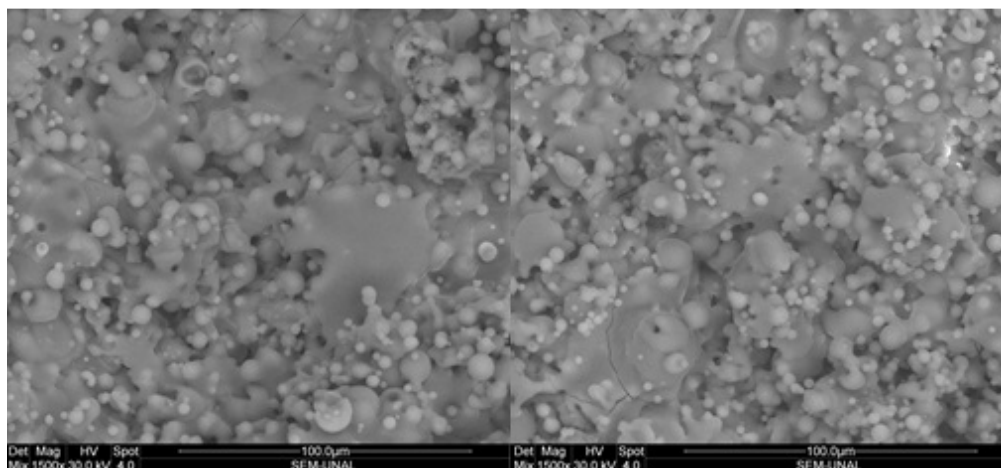
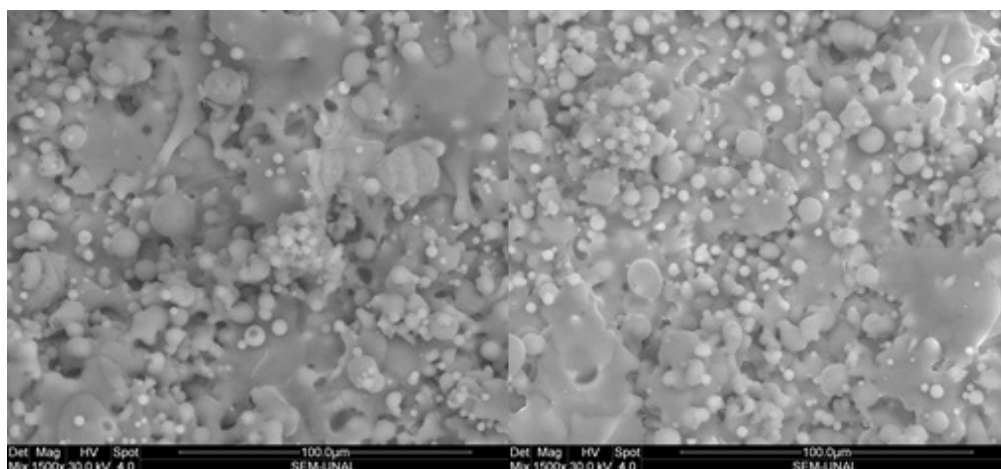
**Figura A- 18:** Imágenes SEM de recubrimiento F 30 3P(100  $\mu\text{m}$ ) C (1C)**Figura A- 19:** Imágenes SEM de recubrimiento F 30 10P(200  $\mu\text{m}$ ) A (2A)**Figura A- 20:** Imágenes SEM de recubrimiento F 30 10P(200  $\mu\text{m}$ ) B (2B)

**Figura A- 21:** Imágenes SEM de recubrimiento G 30 3P(100  $\mu\text{m}$ ) B (3B)**Figura A- 22:** Imágenes SEM de recubrimiento G 30 3P(100  $\mu\text{m}$ ) C (3C)**Figura A- 23:** Imágenes SEM de recubrimiento G 30 10P(200  $\mu\text{m}$ ) A (4A)

**Figura A- 24:** Imágenes SEM de recubrimiento G 30 10P(200  $\mu\text{m}$ ) B (4B)**Figura A- 25:** Imágenes SEM de recubrimiento F 10 6P(100  $\mu\text{m}$ ) B (5B)**Figura A- 26:** Imágenes SEM de recubrimiento F 10 6P(100  $\mu\text{m}$ ) C (5C)



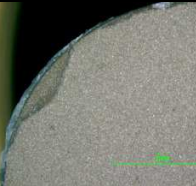
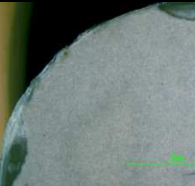
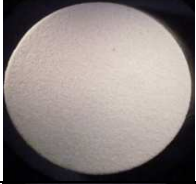

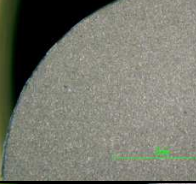
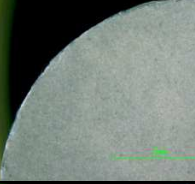



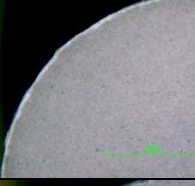

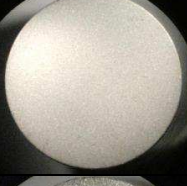
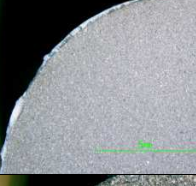
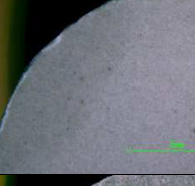
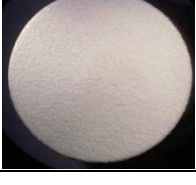

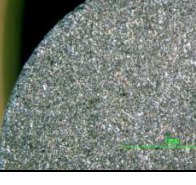
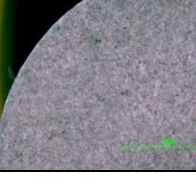


**Figura A- 27:** Imágenes SEM de recubrimiento F 10 20P(200  $\mu\text{m}$ ) B (6B)**Figura A- 28:** Imágenes SEM de recubrimiento F 10 20P(200  $\mu\text{m}$ ) C (6C)**Figura A- 29:** Imágenes SEM de recubrimiento G 10 6P(100  $\mu\text{m}$ ) A (7A)



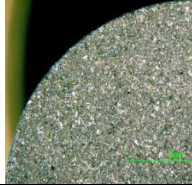
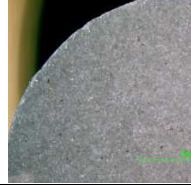


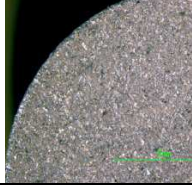
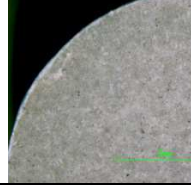




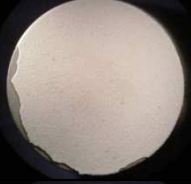
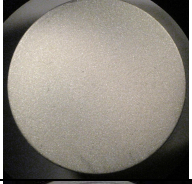
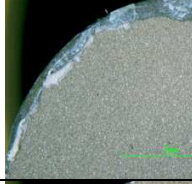
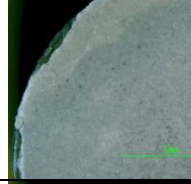



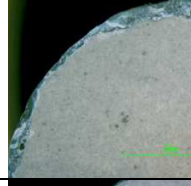

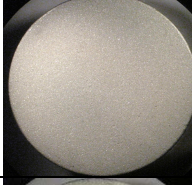

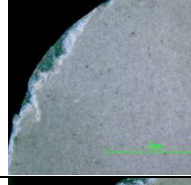


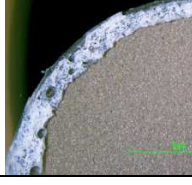

**Figura A- 30:** Imágenes SEM de recubrimiento G 10 6P(100  $\mu\text{m}$ ) B (7B)**Figura A- 31:** Imágenes SEM de recubrimiento G 10 20P(200  $\mu\text{m}$ ) B (8B)**Figura A- 32:** Imágenes SEM de recubrimiento G 10 20P(200  $\mu\text{m}$ ) C (8C)

## B. Anexo: Resultados ensayo de adherencia



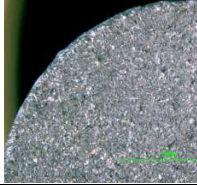
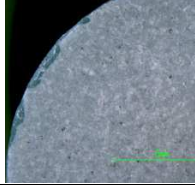


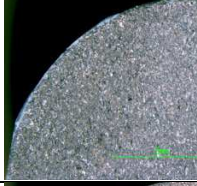
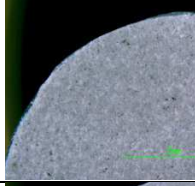



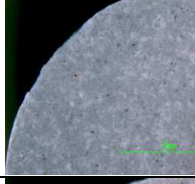



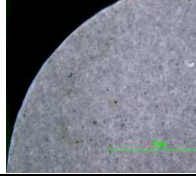
**Tabla B- 1:** Comparación de los resultados obtenidos en el ensayo de adherencia para las probetas y contraprobetas (Continuación Tabla 6-3).

Probeta Granalla-HA-Espesor	Antes		Después	
	Probeta	Contraprobeta	Probeta	Contraprobeta
<b>1A - F 30 3P(100 μm) A</b>				
<b>1B - F 30 3P(100 μm) B</b>				
<b>2B - F 30 10P(200 μm) B</b>				
<b>2C - F 30 10P(200 μm) C</b>				
<b>3A - G 30 3P(100 μm) A</b>				

**Tabla B- 1:** (Continuación).

Probeta Granalla-HA-Espesor	Antes		Después	
	Probeta	Contraprobeta	Probeta	Contraprobeta
<b>3C</b> - G 30 3P(100 $\mu$ m) C				
<b>4A</b> - G 30 10P(200 $\mu$ m) A				
<b>4C</b> - G 30 10P(200 $\mu$ m) C				
<b>5A</b> - F 10 6P(100 $\mu$ m) A				
<b>5C</b> - F 10 6P(100 $\mu$ m) C				
<b>6A</b> - F 10 20P(200 $\mu$ m) A				
<b>6C</b> - F 10 20P(200 $\mu$ m) C				

**Tabla B- 1:** (Continuación).

Probeta Granalla-HA-Espesor	Antes		Después	
	Probeta	Contraprobeta	Probeta	Contraprobeta
<b>7B</b> - G 10 6P(100 µm) B				
<b>7C</b> - G 10 6P(100 µm) C				
<b>8A</b> - G 10 20P(200 µm) A				
<b>8B</b> - G 10 20P(200 µm) B				



## Bibliografía

- [1] B. Valdez, M. Schoor, E. Valdez, and M. Carrillo, "Biomateriales para la rehabilitación del cuerpo humano," *Ciencia y Desarrollo en Internet-Conacyt*, pp. 1-10, Dec-2005.
- [2] E. Castañeda, "Biomateriales de naturaleza inorgánica: Metales, Aleaciones y Cerámicas," in *Conferencia Magistral de la Real Academia de Farmacia*, 2009, pp. 1-24.
- [3] A. Murcia, J. Paz, and A. Maestro, "La fijación protésica de la hidroxiapatita The prosthetic fixation with hidroxyapatite," *Revista Española de Cirugía Osteoarticular*, vol. 35, pp. 239-245, 2000.
- [4] L. L. Hench, "Bioceramics: From Concept to Clinic," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, no. 7, pp. 1487-1510, Jul. 1991.
- [5] S. M. a. Shibli and a. C. Jayalekshmi, "Development of phosphate inter layered hydroxyapatite coating for stainless steel implants," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 13, pp. 4103-4110, Apr. 2008.
- [6] R. Jaworski, L. Pawlowski, C. Pierlot, F. Roudet, S. Kozerski, and F. Petit, "Recent Developments in Suspension Plasma Sprayed Titanium Oxide and Hydroxyapatite Coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 19, no. 1-2, pp. 240-247, Nov. 2009.
- [7] E. A. Kulinich, T. A. Khabas, and V. I. Vereshchagin, "Development of Glass Ceramic Coatings Containing hydroxyapatite," *Glass and Ceramics*, vol. 64, pp. 143-145, 2007.
- [8] M. F. Morks, "Fabrication and characterization of plasma-sprayed HA/SiO<sub>2</sub> coatings for biomedical application.," *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 1, no. 1, pp. 105-11, Jan. 2008.
- [9] B. J. Griffiths, D. T. Gawne, and G. Dong, "The erosion of steel surfaces by grit-blasting as a preparation for plasma spraying," *Wear*, vol. 194, pp. 95-102, 1996.
- [10] J. M. Abella, *Láminas delgadas y recubrimientos, preparación, propiedades y aplicaciones*. 2003.

- 
- [11] M. H. Lee et al., "Differential cytokine responses of murine macrophage J774A.1 cells to stainless steel coated with and without hydroxyapatite," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 9–11, pp. 5729-5732, Feb. 2007.
- [12] M. Cimerman, A. Cör, M. Ceh, A. Kristan, J. Pizem, and M. Tonin, "Microstructural analysis of implant-bone interface of hydroxyapatite-coated and uncoated Schanz screws," *Journal of materials science. Materials in medicine*, vol. 16, no. 7, pp. 627-34, Jul. 2005.
- [13] J. Fernandez, J. M. Gilemany, and M. Gaona, "La proyección térmica en la obtención de recubrimientos biocompatibles : ventajas de la proyección térmica por alta velocidad (HVOF) sobre la proyección térmica por plasma atmosférico (APS)," *Biomecánica*, vol. 13, no. 1, pp. 16-39, 2005.
- [14] K. S. Katti, "Biomaterials in total joint replacement," *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*, vol. 39, no. 3, pp. 133-42, Dec. 2004.
- [15] M. M. Méndez, "Desarrollo de la porosidad en hidroxiapatita y en recubrimientos cerámicos para uso ortopédico," Instituto Politécnico Nacional, 2006.
- [16] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, and K. W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review," *Composites Science and Technology*, vol. 61, no. 9, pp. 1189-1224, Jul. 2001.
- [17] B. Ratner, A. Hoffmann, F. Schoen, and J. Lemons, "Biomaterials Science. An introduction to materials in medicine," *Academic Press*, 1996.
- [18] S. R. Paital and N. B. Dahotre, "Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 66, no. 1–3, pp. 1-70, Aug. 2009.
- [19] D. K. Pattanayak, B. T. Rao, and T. R. R. Mohan, "Calcium phosphate bioceramics and bioceramic composites," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 59, no. 3, pp. 432-447, Nov. 2010.
- [20] B. Aksakal and C. Hanyaloglu, "Bioceramic dip-coating on Ti-6Al-4V and 316L SS implant materials," *Journal of materials science. Materials in medicine*, vol. 19, no. 5, pp. 2097-104, May 2008.
- [21] M. Vallet-Regí, "Biocerámicas," *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, pp. 167-175, 2003.
- [22] X. Bai, S. Sandukas, M. R. Appleford, J. L. Ong, and A. Rabiei, "Deposition and investigation of functionally graded calcium phosphate coatings on titanium," *Acta biomaterialia*, vol. 5, no. 9, pp. 3563-72, Nov. 2009.
- [23] M. E. Londoño, A. Echavarría, and F. De La Calle, "Características cristal químicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas," *Revista EIA*, Medellín (Colombia), pp. 109-118, Jun-2006.



- 
- [24] V. A. Dubok, "Bioceramics :Yesterday, Today, Tomorrow," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 39, no. 414, pp. 381-394, 2001.
- [25] A. Krajewski and A. Ravaglioli, "Bioceramics and Biological Glasses," in *Integrated Biomaterials Science*, Springer., R. Barbucci, Ed. 2002, pp. 189-254.
- [26] H. Yuan, K. D. E. Groot, and I. Sa, "Calcium Phosphate Biomaterials: An Overview," in *Learning from nature how to design new implantable biomaterials*, Springer., R. L. Reis and S. Weiner, Eds. 2004, pp. 37-57.
- [27] R. Z. Legeros, G. Daculsi, and J. P. Legeros, "Bioactive Bioceramics," in *Musculoskeletal tissue regeneration, Biological materials and methods*, Springer., W. S. Pietrzak, Ed. 2008, pp. 153-181.
- [28] A. Sobczak, Z. Kowalski, and Z. Wzorek, "Preparation of hydroxyapatite from animal bones," *Acta of bioengineering and biomechanics / Wrocław University of Technology*, vol. 11, no. 4, pp. 23-8, Jan. 2009.
- [29] X. Liu, P. Chu, and C. Ding, "Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 47, no. 3-4, pp. 49-121, Dec. 2004.
- [30] Y.-P. Lu, Y.-M. Chen, S.-T. Li, and J.-H. Wang, "Surface nanocrystallization of hydroxyapatite coating," *Acta biomaterialia*, vol. 4, no. 6, pp. 1865-72, Nov. 2008.
- [31] B. Tanner, "An introduction of thermal spray technology." Sulzer Metco, 2005.
- [32] J. Cizek, K. a. Khor, and Z. Prochazka, "Influence of spraying conditions on thermal and velocity properties of plasma sprayed hydroxyapatite," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 27, no. 2, pp. 340-344, Mar. 2007.
- [33] J. Davis, "Handbook of thermal spray technology," 2004.
- [34] F. E. García and J. M. Cuetos, "Recubrimientos de Proyección por Plasma," in *Encuentro de Tribología*, 2001.
- [35] R. S. C. Paredes, S. C. Amico, and a. S. C. M. d' Oliveira, "The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 9, pp. 3049-3055, Feb. 2006.
- [36] J. Marulanda, *Rociado Térmico*. p. 136.
- [37] T. J. Levingstone, "Optimisation of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings," Dublin City University - Ireland, 2008.
- [38] A. Fumero, "Recubrimientos de Hidroxiapatita de Producción Nacional Obtendidos por Plasma Atmosférico," Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, 2008.

- 
- [39] R. B. Heimann, "Thermal spraying of biomaterials," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 5, pp. 2012-2019, Oct. 2006.
- [40] D. S. Seo and J. K. Lee, "Microstructural Disintegration in Dense Hydroxyapatite and Hydroxyapatite-Coated Metal Implants," *Metals and Materials International*, vol. 13, no. 4, pp. 311-316, 2007.
- [41] P. Cheang and K. A. Khor, "Addressing processing problems associated with plasma spraying of hydroxyapatite coatings," *Biomaterials*, vol. 17, no. 5, pp. 537-44, Mar. 1996.
- [42] S. Sampath and X. Jiang, "Splat formation and microstructure development during plasma spraying: deposition temperature effects," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 304-306, pp. 144-150, May 2001.
- [43] C.-wen Cui and Q. Li, "Three-dimensional numerical simulation of splat formation on substrates in plasma spraying," *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, vol. 16, no. 3, pp. 347-351, Jun. 2011.
- [44] Y.-P. Lu, G.-Y. Xiao, S.-T. Li, R.-X. Sun, and M.-S. Li, "Microstructural inhomogeneity in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings and effect of post-heat treatment," *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 6, pp. 2412-2421, Jan. 2006.
- [45] A. Dey, A. K. Mukhopadhyay, S. Gangadharan, M. K. Sinha, and D. Basu, "Characterization of Microplasma Sprayed Hydroxyapatite Coating," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 18, no. 4, pp. 578-592, Sep. 2009.
- [46] J. D. Haman, K. K. Chittur, D. E. Crawmer, C. Drive, L. C. Lucas, and T. A. South, "Four Point Bend Testing of Calcium Phosphate Coatings," in *Biomedical Engineering Conference*, 1997, pp. 305-308.
- [47] C. P. Ossa and A. Tschiptschin, "Resistencia a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos con alto contenido de nitrógeno recubiertos con hidroxiapatita por aspersión por plasma," *Scienta Et Technica*, vol. XIII, pp. 501-506, 2007.
- [48] M. Gaona, "Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in vitro de la función osteoblástica," Universidad de Barcelona, 2007.
- [49] T. Kameyama, "Hybrid bioceramics with metals and polymers for better biomaterials Implantation," *Bulletin of Material Science*, vol. 22, no. 3, pp. 641-646, 1999.
- [50] M. H. Fathi, M. Salehi, a Saatchi, V. Mortazavi, and S. B. Moosavi, "In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implants.," *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*, vol. 19, no. 3, pp. 188-98, May 2003.

- 
- [51] H. Li, Z.-X. Li, Y.-Z. Wu, and Q. Wei, "Characterization of plasma sprayed hydroxyapatite/ZrO<sub>2</sub> graded coating," *Materials & Design*, vol. 30, no. 9, pp. 3920-3924, Oct. 2009.
- [52] A. Pareja, C. P. García, P. J. Abad, and M. E. Márquez, "Estudio in vitro de la citotoxicidad y genotoxicidad de los productos liberados del acero inoxidable 316L con recubrimientos cerámicos bioactivos," *IATREIA*, vol. 20, no. 1, pp. 12-20, 2007.
- [53] W. Xue, S. Tao, X. Liu, X. Zheng, and C. Ding, "In vivo evaluation of plasma sprayed hydroxyapatite coatings having different crystallinity," *Biomaterials*, vol. 25, no. 3, pp. 415-421, Feb. 2004.
- [54] C. F. Feng, K. A. Khor, Y. W. Gu, and P. Cheang, "Analysis of phase changes in plasma-sprayed Ti – 6Al – 4V / hydroxyapatite composite coatings by DSC," *Materials Letters*, vol. 51, no. October, pp. 88-93, 2001.
- [55] Y. Cao, J. Weng, J. Chen, J. Feng, Z. Yang, and X. Zhang, "Water vapour-treated hydroxyapatite coatings after plasma spraying and their characteristics," *Biomaterials*, vol. 17, no. 4, pp. 419-24, Feb. 1996.
- [56] S. Ashroff, S. A. Napper, P. N. Hale, U. Siriwardane, and D. P. Mukherjee, "Stability of hydroxyapatite coating of different crystallinities on a titanium alloy implant material after cyclic fatigue," in *Biomedical Engineering Conference*, 1996, pp. 14-17.
- [57] L. Sun, C. C. Berndt, and C. P. Grey, "Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 360, no. 1–2, pp. 70-84, Nov. 2003.
- [58] J. Fernandez, M. Gaona, and J. M. Guilemany, "Tribological Study of Plasma Hydroxyapatite Coatings," *Biomecánica*, vol. 13, pp. 16-39, 2005.
- [59] C. H. Quek, K. A. Khor, and P. Cheang, "Influence of processing parameters in the plasma spraying of hydroxyapatite / Ti6Al4V composite coatings," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 90, pp. 550-555, 1999.
- [60] ISO 13779, "Implants for Surgery - Hydroxyapatite." 2008.
- [61] ASTM, "Standard Practice for X-ray Diffraction Determination of Phase Content of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating." pp. 1-4, 2012.
- [62] J. F. Shackelford, *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. 2005, pp. 251-253.
- [63] D. C. Montgomery and G. C. Runger, *Probabilidad y Estadística aplicadas a la Ingeniería*. 2002, pp. 617-666.

- [64] G. Singh, S. Singh, and S. Prakash, "Surface characterization of plasma sprayed pure and reinforced hydroxyapatite coating on Ti6Al4V alloy," *Surface & Coatings Technology*, vol. 205, no. 20, pp. 4814-4820, 2011.
- [65] G. Piza Vallespir, "Clavos de fijación externa recubiertos de hidroxiapatita. Estudio clínico en alargamientos de extremidades," Universidad Autónoma de Barcelona, 2001.
- [66] C. A. De Carvalho Zavaglia, R. F. Silva, J. A. Santos, and C. R. Pellicari de Lima, "Caracterización de Recubrimientos de Hidroxiapatita depositados sobre la aleación Ti-6Al-7Nb a través de Aspersion Térmica a Plasma."