



UNIVERSITAT DE BARCELONA



FACULTAT DE QUÍMICA
DEPARTAMENT DE CIÈNCIA DELS MATERIALS I ENGINYERIA
METAL·LÚRGICA

Programa: Tecnología de Materiales, bienio 2002-2004

Recubrimientos biocompatibles obtenidos por
Proyección Térmica y estudio *in vitro* de la función
osteoblástica

Memoria presentada para optar al
grado de Doctor en Ciencias Químicas
por Mireia Gaona Latorre,
bajo la dirección del Profesor Josep
Maria Guilemany Casadamon y el
Profesor Javier Fernández González

Barcelona, Junio 2007

CAPÍTULO 4:

Recubrimientos de hidroxiapatita obtenidos mediante proyección térmica por plasma atmosférico

4.1 Introducción

Desde mediados de los años 80 se han utilizado recubrimientos de HA obtenidos por proyección térmica de plasma atmosférico (APS) sobre implantes metálicos en el campo de la odontología y ortopedia [1, 2]. Entre las ventajas de usar este tipo de recubrimientos en aplicaciones ortopédicas están la de una unión directa, más rápida y duradera entre el hueso y el implante, como proteger a los tejidos circundantes del desprendimiento de iones del implante metálico [3]. Diversos estudios han demostrado que existe una mejora de la adherencia entre el hueso y una superficie rugosa de titanio si se recubre con HA mediante la técnica de plasma atmosférico (Figura 4-1).

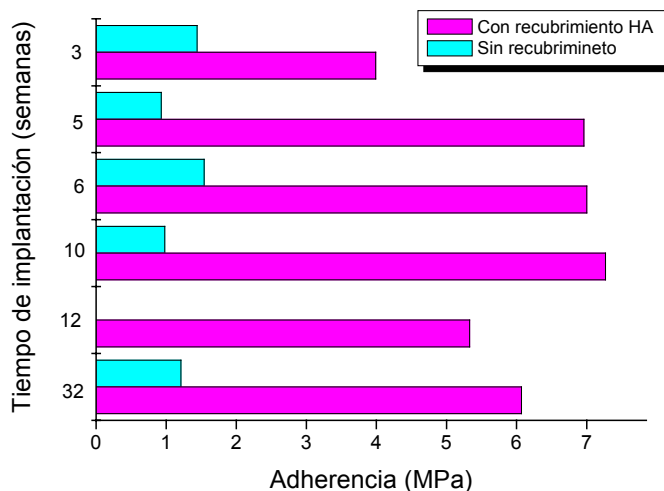


Figura 4-1: Comparación de la adherencia de la interfaz entre hueso y titanio poroso recubierto con HA y sin recubrir [4].

A pesar de las ventajas enumeradas anteriormente aun existen reticencias en el uso de este tipo de recubrimientos en implantes, sobretodo en lo que concierne a su estabilidad a largo plazo. Existen autores que recomiendan el uso de recubrimientos de HA documentando un éxito superior al 90% tras 5-10 años de implantación [5], mientras que otros autores han demostrado que existe una gran degradación del recubrimiento sobretodo en áreas donde hay grandes cargas [6]. Uno de los puntos críticos es la resorción y degradación de estos recubrimientos en medios fisiológicos, que puede provocar una pérdida de la adherencia al substrato y un desprendimiento de partículas del recubrimiento que incrementen el desgaste por tercer cuerpo del polietileno del cotilo, y provoque osteolisis.

4.2 Objetivos

Los objetivos de este capítulo son:

- Obtención y caracterización de recubrimientos de hidroxiapatita (HA) sobre sustratos de Ti6Al4V, mediante técnicas de Proyección Térmica por Plasma Atmosférico (APS) similares a los que se producen industrialmente.
- Optimización de los parámetros de proyección para mejorar las características de los recubrimientos de HA que fueron obtenidos anteriormente.
- Estudio de los procesos fisicoquímicos que se producen en el polvo de hidroxiapatita (HA) durante el proceso de proyección, centrándose principalmente en la variación de la pureza y la cristalinidad de los recubrimientos.

4.3 Resultados

Previamente a la obtención de los recubrimientos se caracterizaron las materias primas utilizadas.

4.3.1 Caracterización del polvo de proyección

El polvo de proyección de hidroxiapatita utilizado para la obtención de recubrimientos fue CAPTAL 30 de Plasma Biotol Limited (Tideswell, UK).

a) Distribución del tamaño de partícula

El estudio de la distribución granulométrica mediante la técnica de análisis de tamaño de partícula por dispersión laser muestra una distribución en forma de campana de Gauss del volumen diferencial (Figura 4-2). En la Tabla 4-1 se muestra la estadística, donde se corrobora que el 80% de las partículas se encuentra entre 18 y 52 μm con un diámetro medio de $32.59 \pm 3.08 \mu\text{m}$.

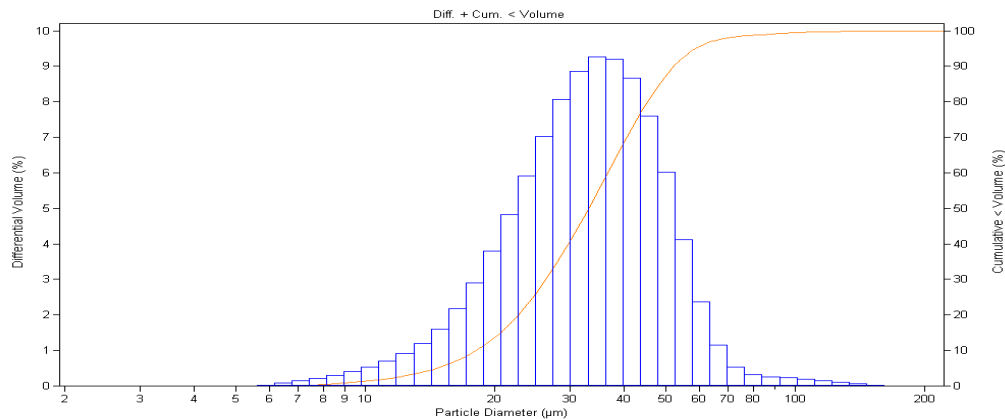


Figura 4-2: Distribución de tamaño de partículas del polvo de HA. El volumen diferencial se expresa en barras y el volumen acumulado en forma de línea continua.

Este polvo tiene una granulometría adecuada para ser proyectado mediante APS y HVOF, además de una distribución estrecha donde no existen colas de finos ni de gruesos, lo que asegura una buena alimentación. Las distribuciones anchas no son

aconsejables porque al tener diferente tamaños de partículas, éstas no alcanzarán la misma energía térmica y cinética dentro del haz. Las gruesas, llegarían poco fundidas pues no alcanzarían la energía térmica necesaria para fundirse totalmente y las más finas, se fundirían totalmente degradándose mucho más. Asimismo, finas y gruesas, al tener masas diferentes, impactarían sobre el substrato con velocidades diferentes ya que no lograrían alcanzar la misma energía cinética.

Tabla 4-1: Estadística de la distribución del tamaño de partículas del polvo CAPITAL 30.

Parámetros	Resultado
Diámetro medio	32,59 μm
Diámetro del 10% volumétrico acumulado	18,16 μm
Diámetro del 50% volumétrico acumulado	33,11 μm
Diámetro del 90% volumétrico acumulado	52,28 μm

b) Densidad del polvo de proyección

La Tabla 4-2 muestra la diferencia entre los tres valores de densidad del polvo. La diferencia entre la densidad aparente y la vibrada se debe a la colocación aleatoria de las partículas dentro de la probeta dejando huecos entre ellas. Al vibrar, las partículas se van adaptando unas a otras disminuyendo el volumen ocupado. Esta diferencia es menos acusada si el polvo tiene un factor de forma elevado (morfología esférica). A factores de forma menores, las formas de las partículas son más heterogéneas y el empaquetamiento es menos eficaz, resultando en diferencias mayores entre las densidades. La diferencia entre la densidad vibrada y la real se debe a la porosidad intrínseca del polvo. Cuanto mayor sea esta diferencia mayor será la porosidad del polvo.

Tabla 4-2: Valores para las diferentes densidades del polvo HA.

$Q_{\text{aparente}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$Q_{\text{vibrada}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$Q_{\text{real}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
1,02	1,69	1,83

c) Fluidez del polvo de proyección

Las medidas de fluidez están asociadas a la capacidad del polvo para atravesar un orificio, lo que ofrece una idea de la facilidad de alimentación del polvo desde la tolva hacia la pistola de proyección. El polvo CAPITAL 30 no fluía ni en el embudo Hall ni en el embudo Carney por lo que podría presentar algún problema de dosificación durante la proyección.

d) Caracterización estructural del polvo de proyección mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

La observación de la morfología del polvo mediante MEB permite observar la dispersión en el tamaño de las partículas que coincide con los resultados obtenidos mediante la técnica de análisis de tamaño de partícula (Figura 4-3). Se observa que las partículas de polvo tienen formas angulares e irregulares y son muy porosas. A partir de esta observación se puede concluir que el proceso de fabricación del polvo comprende una sinterización de partículas de HA micrométricas seguido de un molturado de éstas y un tamizado para obtener un rango de tamaño de partícula deseado. El estudio de la sección transversal del polvo mediante MEB (Figura 4-4) muestra una estructura homogénea y porosa.

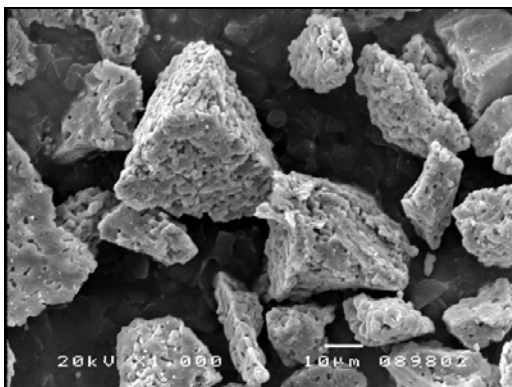


Figura 4-3: Superficie libre del polvo de hidroxiapatita CAPITAL 30. (MEB X1000)

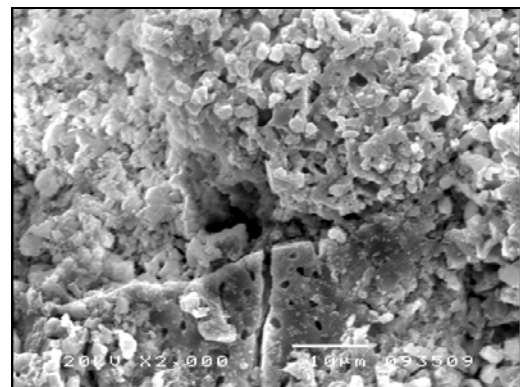


Figura 4-4: Sección transversal del polvo de hidroxiapatita CAPITAL 30. (MEB x1000)

e) Caracterización estructural mediante microanálisis por separación de energías (EDS)

La norma ASTM F1185-03 [7] especifica la composición química y las fases cristalinas presentes en el polvo de proyección de HA. Esta norma indica que el análisis elemental de calcio y fósforo se ha de ajustar a la relación esperada para la HA (Ca/P= 1.67) debido a que esta relación varía para diferentes fosfatos de calcio como se muestra en la Tabla 4-3.

El análisis elemental realizado por EDS del polvo está reflejado en la Tabla 4-4. La relación Ca/P es la esperada para la hidroxiapatita o la oxihidroxiapatita. La detección de trazas de metales no ha sido posible realizarla mediante la técnica de EDS ya que su límite de detección no permite analizar concentraciones tan bajas.

Tabla 4-3: Variación de la relación Ca/P según los fosfatos de calcio.

Compuesto	Fórmula	Abreviatura	Ca/P
Fosfato tetracálcico	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	TTCP	2
Hidroxiapatita	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	HA	1,67
Oxihidroxiapatita	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) _{2-2x} O _x V _x	OHA	1,67
Hidroxiapatita deficiente en Ca	Ca _{5-x} (PO ₄) ₆ (OH) ₂	CDHA	1,5
Fosfato tricálcico (α, β)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	TCP	1,5
Fosfato octacálcico	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ ·5H ₂ O	OCP	1,3
Fosfato dicálcico	CaHPO ₄	DCP	1,0
Fosfato dicálcico dihidratado	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	DCPD	1,0
Fosfato monocálcico monohidratado	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	MCPM	0,5

Tabla 4-4: Análisis químico elemental del polvo de proyección

Elemento	Ca	P	O	Ca/P
% atómico	24,9	14,8	60,3	1,68

f) Caracterización estructural mediante difracción de rayos x.

La difracción de rayos X del polvo (Figura 4-5) confirma el análisis previo de las fases por EDS. En el intervalo de 2θ comprendido entre 10° hasta 100° solo se observan los picos que coinciden con los del patrón de difracción de la HA (JCPDS 9-432). Estos

picos aparecen bien definidos y no se observa un perfil en forma de banda ancha en el difractograma, lo que indica una elevada cristalinidad del polvo.

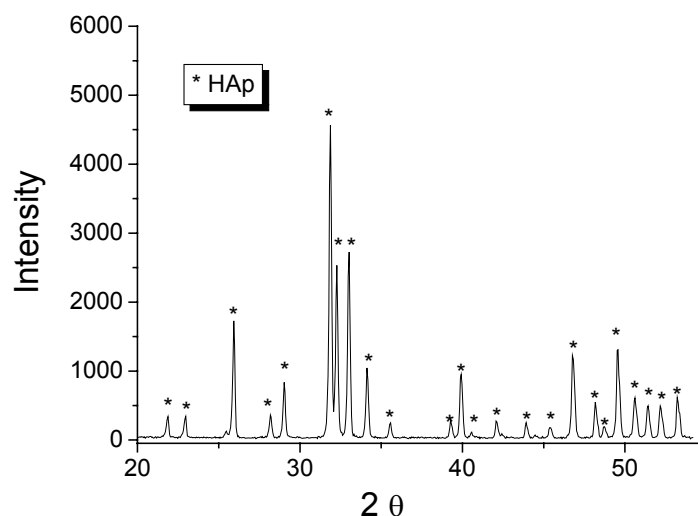


Figura 4-5: Difractograma del polvo CAPTAL 30 de Plasma Biotal

Mediante un ajuste Rietveld del difractograma se calcularon los parámetros de la celda unidad de la HA que se resumen en la Tabla 4-5. Para dicho ajuste se utilizaron los parámetros de la ficha 203027 de la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) donde la hidroxiapatita presenta una celda unitaria hexagonal ($P_{6/3m}$). Se observó que los parámetros calculados eran inferiores para el eje a y b de la celda unidad y el parámetro c superior que para los datos obtenidos de la ficha ICSD 203027.

Tabla 4-5: Valores de la celda de la hidroxiapatita después del afino de la estructura mediante el método Rietveld.

	a(A)	b (A)	c (A)
ICSD 203027	9,4166	9,4166	6,8745
Polvo CAPTAL 30	$9,4127 \pm 0,0002$	$9,4127 \pm 0,0002$	$6,8847 \pm 0,0001$

g) Caracterización estructural mediante FTIR

En fosfatos cristalinos complejos el efecto del campo cristalino reduce la simetría del ión fosfato. Como consecuencia hay un desdoblamiento de las bandas de los modos

de vibración degenerados del anión fosfato libre y se pueden observar bandas prohibidas por el infrarrojo. En la Tabla 4-6 se muestran las asignaciones de bandas que aparecen en los espectros de IR de la HA según diferentes autores y del polvo de proyección CAPITAL 30 utilizado para un barrido entre 4000 y 400 cm^{-1} [8].

Tabla 4-6: Asignación de las bandas de absorción de espectros de IR para la hidroxiapatita [8].

Banda	Baddiel et al.(1996)	Blakeslee et al. (1971)	Levitt (1969)	Polvo de proyección CAPITAL 30
$\nu_1(a)$	962	962	962	948
$\nu_2(e)$	350	470	473	--
	270	--	--	--
$\nu_3(f_2)$	1092	1090	1090	1092
	1065	1062	1041	1047
	1028	1030	--	--
$\nu_4(f_2)$	603	601	606	603
	574	571	571	--
	564	565	--	566
$\nu_{s,OH}$	3570	3573	3570	3572
$\nu_{l,OH}$	633	631	638	633

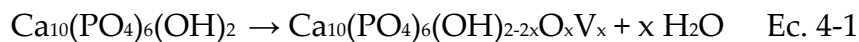
A pesar que la espectroscopia de IR es una técnica muy útil para la caracterización de grupos funcionales en moléculas, para el caso que nos concierne no es fácil diferenciar las diferentes fases de fosfato de calcio ya que los modos de vibración del anión fosfato son similares.

En el espectro de FTIR se observó una banda a 3572 cm^{-1} que se asigna a la vibración de tensión (*stretching*) simétrica del grupo hidroxilo. La presencia de esta banda confirma que el polvo de proyección esta compuesto por HA y no oxiapatita (OA) ya que la oxiapatita presenta la misma estructura cristalina que la HA pero sin grupos hidroxilo en su estructura. El modo de vibración de tensión asimétrica O-P-O del anión fosfato (ν_3) aparece a 1047 y 1092 cm^{-1} . La tercera componente de este modo se esperaba que apareciera a longitudes de onda menores pero no se ha podido observar. Se observa a 948 cm^{-1} una banda bastante débil característica del modo de vibración no degenerado de la tensión asimétrica del anión fosfato (ν_1). Las bandas doblemente degeneradas de flexión (*bending*) del grupo O-P-O $\nu_2(e)$ no se observan

en el espectro a 350 y 270 cm^{-1} , ya que el espectro se realizó hasta los 400 cm^{-1} , así como tan solo se observó una banda a 603 cm^{-1} correspondiente a la flexión asimétrica triplemente degenerada del grupo O-P-O ν_4 (f_2).

h) Caracterización mediante análisis térmico diferencial

Como una de las bases de la proyección es aportar temperatura y velocidad a las partículas para que formen un recubrimiento, se estudió la degradación que sufrían las partículas de HA con la temperatura. En la Figura 4-6 se muestran las curvas obtenidas para el análisis térmico diferencial del polvo de hidroxiapatita CAPITAL 30 a velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire. Se observó una tendencia endotérmica a partir de 600-700 $^{\circ}\text{C}$ que podría ser atribuida a la pérdida de los grupos hidroxilo de la estructura de la HA como se muestra en la ecuación 4-1.



donde V en la fórmula de oxihidroxiapatita (OHA) corresponden a vacantes de la red de la HA en posiciones a lo largo del eje cristalográfico c.

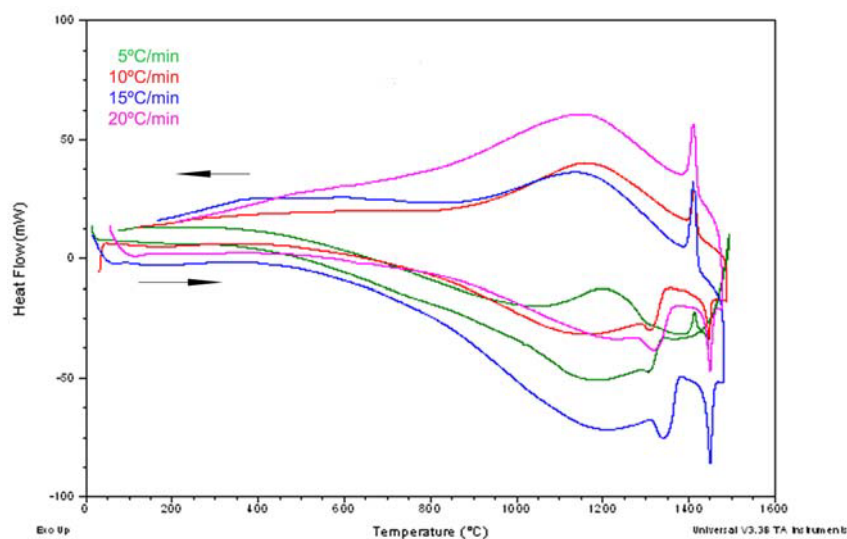
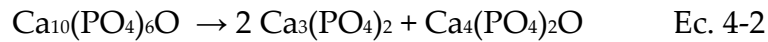


Figura 4-6: Análisis térmico diferencial del polvo de HA a diferentes velocidades de calentamiento.

Si se sigue aumentando la temperatura se observa una transformación endotérmica alrededor de los 1304-1319 °C que podría deberse a la transformación de la oxiatpatita a TTCP y TCP (Ec.4-2).



Se observó un segundo pico entre 1445-1450 °C que corresponde a la transformación de fase de α -TCP a α_1 -TCP (Ec. 4-3) que según el diagrama de fases CaO-P₂O₅ (Figura 4-7) se encuentra a una temperatura de 1475°C.

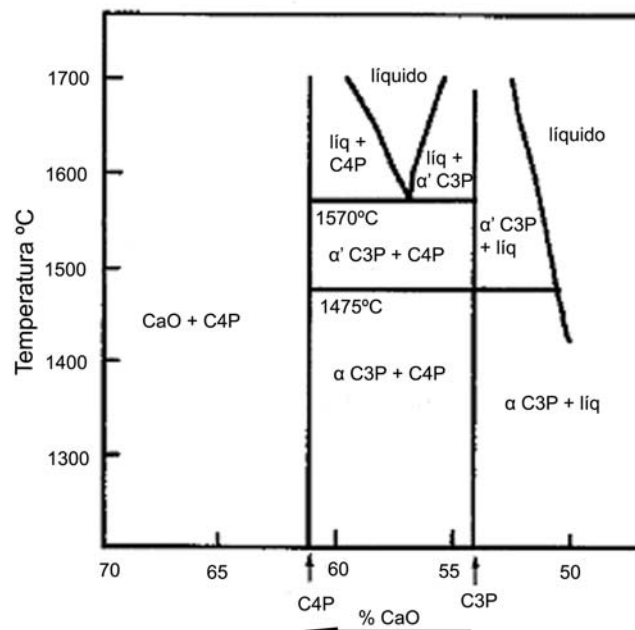
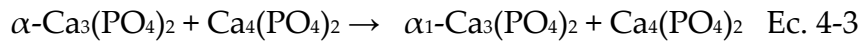


Figura 4-7: Diagrama de sistema CaO-P₂O₅ con presión de vapor 0mm Hg

Se realizaron dos ciclos de calentamiento para comprobar que estas transiciones eran reversibles (Figura 4-8). Para analizar la estructura del polvo tras los ciclos térmicos

se realizaron un difractograma de DRX (Figura 4-9) y un espectro de FTIR (Figura 4-10) y se corroboró que la estructura de la HA era la misma que la del polvo de partida y que existía una rehidroxilación del polvo durante el enfriamiento.

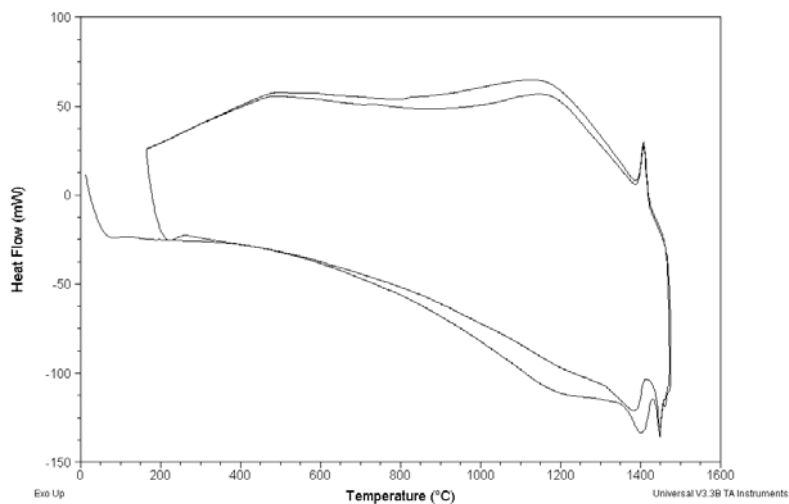


Figura 4-8: Análisis térmico diferencial cíclico del polvo de HA a diferentes velocidades de calentamiento

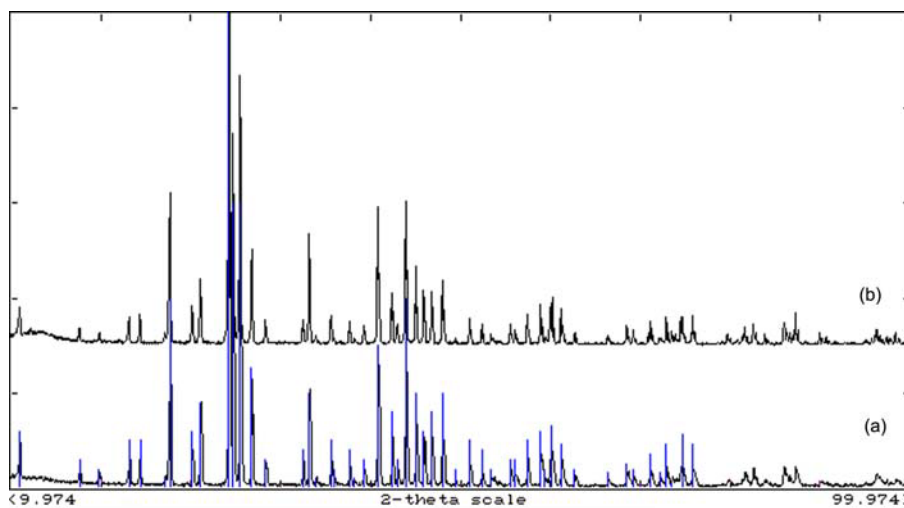


Figura 4-9: Difractograma del polvo de partida (a) y del polvo tras un barrido de temperaturas de 40-1500°C a 5°C/min (b). En azul se muestran la posición de los planos de difracción.

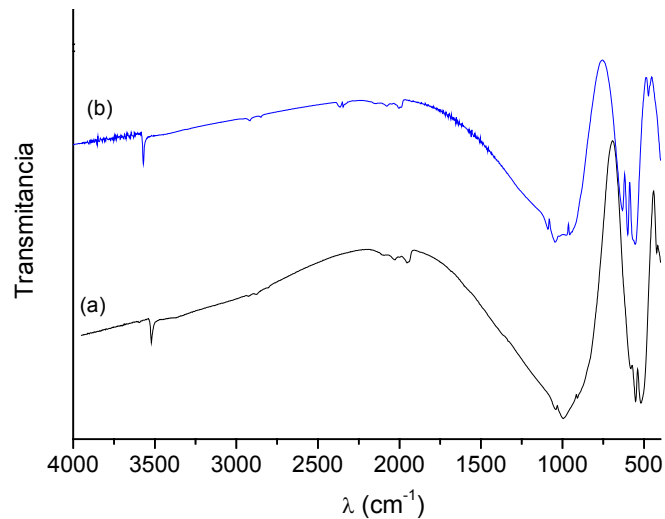


Figura 4-10: espectros de FTIR del polvo de partida (a) y del polvo tras un barrido de temperaturas de 40-1500°C a 5°C/min (b).

i) Microscopía óptica de calefacción

Se realizó un barrido de temperaturas de 0 a 1550°C a una velocidad de 5°C/min para observar los cambios que sufría el volumen de HA hasta su temperatura de fusión. En la Figura 4-11 se observa una disminución del 30% del volumen a partir de 1300°C. Esta disminución del volumen es debida a la sinterización de las partículas porosas del polvo de partida.

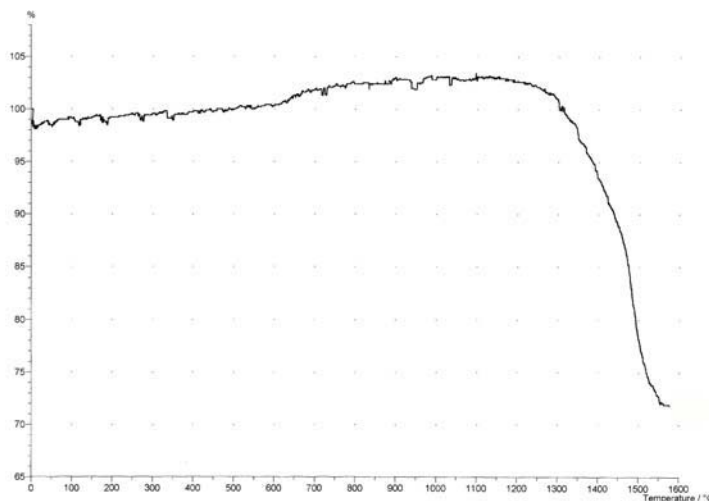


Figura 4-11: Evolución del área de la muestra de HA con la temperatura

4.3.2 Caracterización del sustrato de proyección

Como sustrato de proyección se utilizó Ti6Al4V (Technaloy, Barcelona). Este material presenta una microestructura de granos finos equiaxiales de fase α y β en estructura típica mill-annealed (Figura 4-12), la cual presenta una buena combinación de resistencia, tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga. Estas estructuras son el resultado de una deformación en caliente del material en el intervalo de temperaturas del campo de estabilidad $\alpha + \beta$ (600°C, 2 horas) [9].

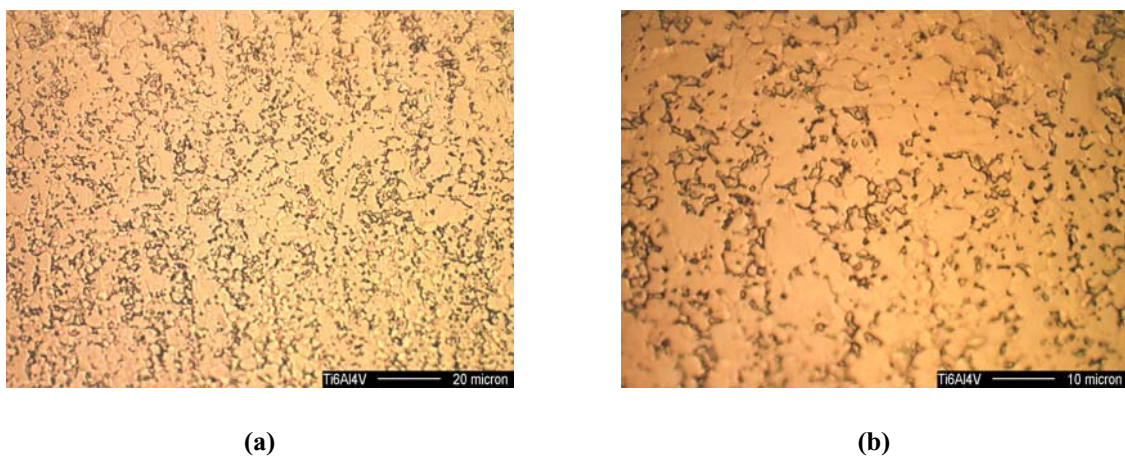


Figura 4-12: Micrografías obtenida por microscopía óptica de la microestructura mill-annealed del Ti6Al4V utilizado como sustrato de proyección.

Las propiedades mecánicas del sustrato caracterizadas mediante un ensayo de tracción y microdureza Vickers se muestran en la Tabla 4-7 juntamente las especificaciones de la norma ISO 5832-3. De los resultados se concluye que el material utilizado como sustrato cumple con la normativa ISO.

Tabla 4-7: Propiedades mecánicas del Ti6Al4V utilizado como sustrato

	Resultados Obtenidos	ISO 5832-3
σ_{\max} (N/mm ²)	1002	>860
σ_0 (N/mm ²)	926	>780
A %	11,1	>10
E (GPa)	101	No especificado
HV (300g)	308 (\pm 11)	No especificado

4.4 Caracterización de recubrimientos de HA obtenidos mediante proyección térmica por plasma atmosférico (APS)

Las condiciones de proyección utilizadas se muestran en las Tablas 4-10 y 4-11. Inicialmente se obtuvieron una serie de recubrimientos con unas condiciones de proyección recomendadas para el tipo y tamaño de polvo utilizado (Grupo 1). Posteriormente, tras varios estudios para la optimización de las condiciones de proyección, se obtuvieron recubrimientos con las condiciones del grupo 2. De este modo se estudió el efecto del caudal de hidrógeno, de la velocidad transversal de la pistola y de la distancia de proyección.

Tabla 4-8: Condiciones de proyección comunes para la obtención de los recubrimientos por proyección térmica de plasma atmosférico .

Gas primario Ar (l/min)	50
Gas transportador Ar (l/min)	3,65
Intensidad (A)	500
Diam boquilla (mm)	6
Inyector (mm)	1,5
Distancia inyector (mm)	6
Angulo inyección	90
Tolva (rpm)	50
Agitación (rpm)	40

Tabla 4-9: Condiciones de proyección variables para los diferentes recubrimientos. El número de capas varió de unas condiciones a otras para obtener recubrimientos de espesor total similar.

	Grupo 1			Grupo 2		
	Plasma 1-80	Plasma 1-100	Plasma 1-120	Plasma 2-80	Plasma 2-100	Plasma 2-120
Distancia pistola (mm)	80	100	120	80	100	120
Gas secundario H ₂ (l/min)		5			1	
Velocidad transversal pistola (mm/s)		1250			600	
Voltaje (V)		54,0-56,2			45,8-47,0	
Número capas		7			5	

La nomenclatura de los recubrimientos fue la siguiente: el primer número corresponde al grupo de condiciones de proyección utilizadas (1 ó 2), mientras que el segundo corresponde a la distancia de proyección utilizada (80, 100 ó 120 mm).

4.3.3.1 Resultados

En el artículo *Tribological Study of Plasma Hydroxyapatite Coatings*, se presentan los resultados de la caracterización de los recubrimientos obtenidos con las condiciones de proyección del grupo 1. Asimismo también se presentan una serie de resultados adicionales necesarios para la descripción de este tipo de recubrimientos y su posterior optimización.

Tribological Study of Plasma Hydroxyapatite Coatings

J. Fernández, M. Gaona, J. M. Guilemany

Key Engineering Materials. Vol 254-256 (2004) 383-386.

En este trabajo se evaluó la adherencia y el desgaste de los tres recubrimientos de HA obtenidos mediante la técnica de plasma atmosférico con las condiciones 1. Aunque el sustrato utilizado fue un acero inoxidable 316L, no se observaron diferencias significativas en los resultados de adherencia y desgaste cuando se utilizó Ti6Al4V como sustrato.

Key Engineering Materials Vols. 254-256 (2004) pp. 383-386
online at <http://www.scientific.net>
© (2004) Trans Tech Publications, Switzerland



Tribological Study of Plasma Hydroxyapatite Coatings

J. Fernández, M. Gaona, J. M. Guilemany

CPT Thermal Spray Centre. Materials Engineering. Dept. Ingeniería Química i Metal·lúrgia. Universitat de Barcelona. C/Martí i Franquès, 1. E-08028 Barcelona (Spain).
e-mail: cpt@material.qui.ub.es

Keywords: Hydroxyapatite, plasma spraying, adhesive strength, fretting wear.

Abstract

Stainless steel 316L AISI were coated with hydroxyapatite by Air Plasma Spraying (APS). Different coatings were obtained by changing the stand-off distance spraying. The coatings were subjected to bond test and ball-on-disc test. It was found that lower spraying stand-off distances show slightly better adhesion at the interface substrate/HAP and the main wear mechanism is the brittle cracking of the coating.

Introduction

Hydroxyapatite (HAp) coatings on prosthetic devices have been used for several years. The combination of excellent mechanical properties of metals with the osteoconductive properties of HAp make this kind of implants widely used in orthopaedic surgery. The ideal HAp coating in biomedical applications would be the one with a strong cohesive strength, good adhesion to the substrate, optimal degree of porosity to enhance bone integration, a high degree of crystallinity and high chemical and phase stability [1]. The most used coating method is plasma spraying due to the rapid application and economic process. However, the main drawback of this technique is the low stability of the coating in a load-bearing situation after long-term implantation. The stability seems to be potentially weak due to the failure of the HAp/metallic interface rather than the HAp/bone interface one [2].

The aim of the present study was to evaluate the tribological properties of different plasma-sprayed HAp coatings under different stand off distance spraying conditions.

Materials and Methods.

HAp powder used was obtained from Plasma Biotol (Captal®30). The particle size was determined by a Beckman Coulter LS Particle Size Analyser. The mean size of HAp particles was $32.59 \pm 3.083 \mu\text{m}$. and a normal size distribution was observed. The Scanning Electron Microscopy micrograph, shown in Fig.1., indicates that the particles were crushed and sintered. The XRD pattern of the powder is shown in Fig 2., where a high degree of cristallinity of the powder is corroborated.

Fig1: SEM of HAp powder particles

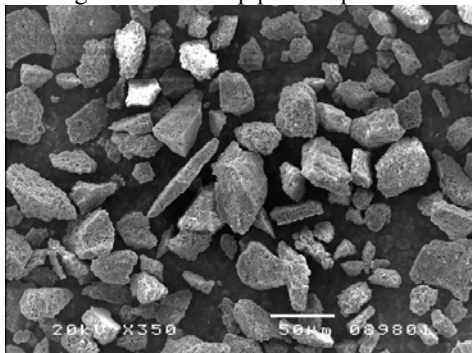
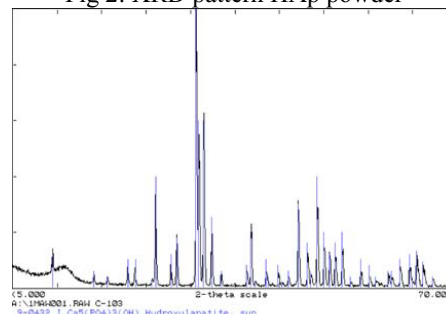


Fig 2: XRD pattern HAp powder



Austenitic stainless steel 316L AISI was used as a substrate. The substrates were cleaned and grit blasted with Al_2O_3 under 6 kg cm^{-2} air pressure before spraying.

The air plasma spraying (APS) conditions were the same for every coating, except the stand-off distance (SOD), which was varied from 80 mm to 120 mm. The spraying parameters are summarized in table 1:

Table 1: APS spraying parameters employed (Plasma-Technik A-3000s).

Primary gas (Ar), flow rate [l min^{-1}]	50
Secondary gas (H), flow rate [l min^{-1}]	5
Powder carrier gas [Ar], flow rate [l min^{-1}]	3.65
Arc Current (A)	500
Arc Voltage (V)	54-56
Stand-off distance [mm]	80, 100, 120
Torch speed [mm s^{-1}]	1250

Coating characterization was carried out using Bright Field Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy. Image analysis was used in order to quantify the porosity and thickness of every coating. XRD was performed to determine crystalline and amorphous phases content.

Friction and wear test were carried out using a Ball on Disc instrument following the ASTM G99-90 under lubricated conditions (0.9 % NaCl) and loads of 5 N and 10 N. Tests were run using a Al_2O_3 balls at a sliding velocity of 131 r.p.m. for 19894 cycles. The friction coefficient was recorded continuously throughout the test. Scanning White Light interferometry and Scanning Electron Microscopy were used to determine the wear loss of the coatings estimating the traces of the surface profiles across the wear tracks and the kind of wear that took place.

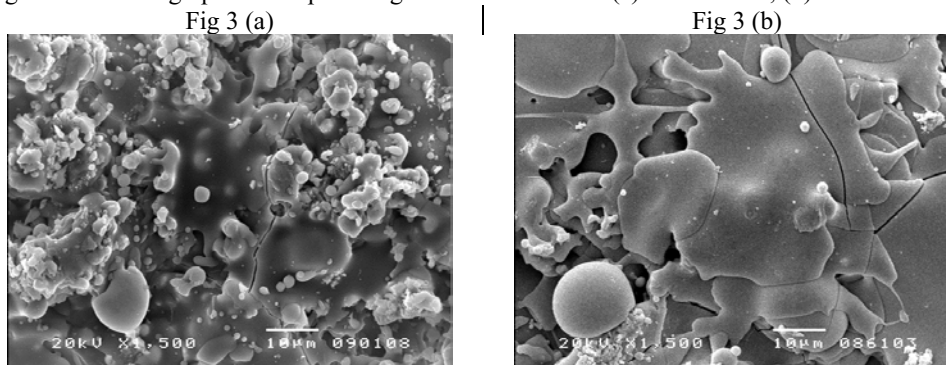
Bond Strength was measured using tensile test (ASTM F1147-99). A thin layer of bonding glue was applied onto a coated and an uncoated grit-blasted surface of two rod 25.4 mm diameter. Both rods were then joined using compressive stress while curing at 180° in an oven. The pressure of the rods is then released and the resin-bonded rods were pulled out using a tester applying a load at a rate of 0.018 mm/min. Fracture surfaces were observed using a binocular lens with Image Analysis to determine what type of failure mechanism took place (cohesive, adhesive or fracture through the glue).

Results

Coating characterization:

Fig. 3a and 3b show the free surface for different SOD HAp coatings. Pores and cracks are clearly visible. The pores were formed as a result of the poor bonding between adjacent splats, whereas microcracking arises from shrinkage of the splat during quenching and subsequent differential thermal contraction between substrate and coating.

Fig 3. SEM micrographs of HAp coatings of the free surface (a) SOD 80mm, (b) SOD 120 mm.



Lower amount of small Hap particles are found on the surface when sprayed at greater SOD. Therefore they do not possess enough kinetic energy to overcome longer distance. Also particles, which are not enough fixed on the surface, are removed. Particles of different size, which are not deformed or only slightly deformed after their impingement on the substrate, could be fixed on the surface due to the roughness and also due to superimposing by the other particles. Coatings were growing by a gradual, non-uniform superposition of particles of different type. A greater deformation of a particle after its impingement on the substrate, reflects a greater probability of its fixing on the substrate. No big differences were observed in the porosity and roughness of the different coatings (table 2) for the working stand-off distances.

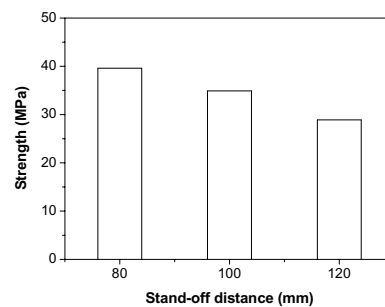
Table 2: Coating properties for different SOD spraying.

	Thickness (μm)	Porosity	Roughness (μm)
SOD 80 mm	96.65 \pm 9.90	18-20 %	5.80 \pm 0.51
SOD 100 mm	128.38 \pm 6.42	17-20 %	5.48 \pm 0.49
SOD 120 mm	103.25 \pm 4.85	15-19 %	5.43 \pm 0.52

Bond test:

The bond strength data are shown in Fig 4, where each value is the average of 3 data. With an increase of the SOD, the bond strength decreases. The highest value was obtained for the coating, which was sprayed at lower SOD (80mm). This coating presents the thinner thickness and the highest roughness value. No splats were observed on the surface. It could be supposed that the adhesion is mostly governed by physical phenomena of the less molten particles that reach the substrate surface during the spray process.

Fig 4: Bond strength vs SOD



The area percentage of adhesive failure in each coating is reported in Table 3. The coating at SOD 80 mm shows a high adhesion to the steel substrate.

Table 3: Percentage of failure for every coating.

SOD 80	10 % Adhesive	90 % Glue
SOD 100	13 % Adhesive	87 % Glue
SOD 120	27 % Adhesive	73 % Glue

Ball-on-Disc under lubricated conditions test:

The wear track studied by Interferometry and SEM observation are shown in Fig 6 and Fig 7. Table 4 shows the changes of the friction coefficient and the wear loss of the substrates for the tests carried out under 5 N and 10 N loads. Lower coefficients of friction were obtained under lubricated conditions for 5N load experiments. NaCl 0.9 % can be retained in the porous structure of the coating in order to maintain low coefficients of frictions [3].

Fig 6: Wear track of a HAp polished coating of SOD 80 mm tested against alumina in lubricated conditions

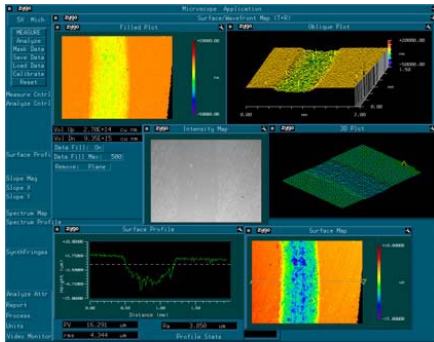


Fig 7: Wear track of the HAp coating. Note the material deposited on the coating surface

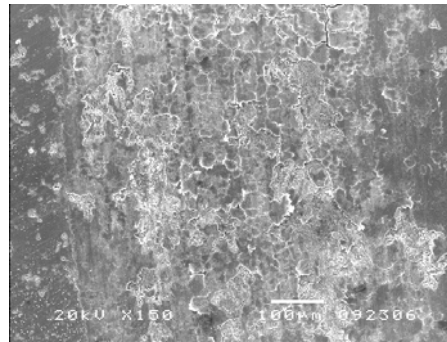


Table 4: Friction parameters for HAp coating under 5 N and 10 N loads

	5N		10N	
	Coefficient of friction	Coating Volume loss (mm ³)	Coefficient of friction	Coating Volume loss (mm ³)
SOD 80 mm	0.360	0.126	0.372	0.304
SOD 100 mm	0.403	0.290	0.424	0.520
SOD 120 mm	0.390	0.203	0.501	0.408

SEM observations revealed not important scratches indicating that the abrasive wear process does not play an important role (Fig 7). However, there is an important cracking pattern on the coating surface. The wear track contains a lot of deposited material for the coatings. The EDS analysis confirmed that this deposited material contains only Ca, P and O, therefore it does not come from the alumina counterface and it can be concluded that no material transference from the ball to the coating is produced during the Ball-on-Disc test

Splats morphology studies must be carried on to determine the impact mechanism affecting the adhesion and efficiency of the process.

Conclusions

Reasonable high coating strengths were obtained. The highest value was obtained for the coating which was sprayed at lower SOD (80mm). This coating shows the high roughness and thinness. The SEM observation confirms the presence of some splats on its surface. It is supposed that the adhesion is mostly governed by physical phenomena of the less molten particles that reach the substrate surface during the spray process. Although no big different values were observed for the different spraying conditions.

From the SEM observation of the surface after the Ball-on-Disc test, it can be concluded that the main wear mechanism is the brittle cracking of the coating promoted by its high porosity and brittleness of HAp coatings.

Acknowledgements

The authors want to thank to the Generalitat de Catalunya for funding through the project 2001SGR00145 and the grant 2003FI 00384.

References

[1] Y.C. Tsui, C. Doyle, T.W. Clyne. Biomaterials 19 (1998) 2015-2029.
 [2] B.Y. Chou, E. Chang. Surface and Coating Technology 153 (2002) 84-92
 [3] Y. Fu, A.W. Batchelor, K.A. Khor. Wear 230(1999) 98-102.

4.3.3.2 Resultados sobre la influencia de los parámetros de proyección

Para la optimización de las condiciones de proyección no se pudo utilizar ningún equipo de monitorización on line (Spray Watch o DPV 2000). Estos equipos permiten la visualización de las partículas proyectadas en vuelo midiendo su temperatura y velocidad, permitiendo corroborar los modelos matemáticos de los perfiles de velocidad y temperatura a lo largo del haz de proyección. Como la HA presenta poca emisividad, las partículas de polvo en el haz no se pudieron detectarse por lo que las condiciones de proyección óptimas se escogieron tras obtener una serie de recubrimientos y caracterizarlos.

a) Caracterización superficie libre

En las figuras 4-13 - 4-15 se muestran las imágenes de las superficies libres de los recubrimientos de HA obtenidos mediante las condiciones del grupo 2. Estas superficies, igual que para las condiciones 1 que se presentan en el artículo *Tribological Study of Plasma Hydroxyapatite Coatings*, muestran una estructura muy irregular donde se aprecian splats (partículas fundidas que se han deformado al impactar contra la superficie), zonas granulares esféricas producidas por las salpicaduras de partículas fundidas al impactar, así como zonas granulares más angulares de partículas micrométricas del polvo de partida que no han fundido. Asimismo se observa la formación de poros debido a la contracción de las partículas fundidas cuando llegan a la superficie y solidifican y a una superposición de gotas irregular y para los dos grupos de condiciones de proyección se observa como a medida que aumenta la distancia de proyección las partículas llegan más fundidas a la superficie del sustrato.

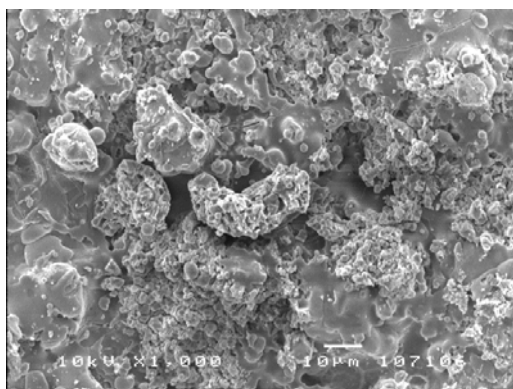


Figura 4-13: Superficie libre recubrimiento Plasma 2-80 (MEB x1000)

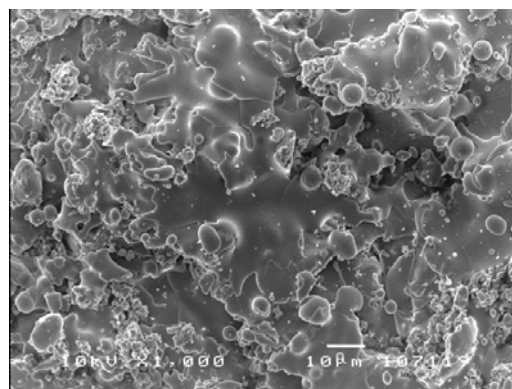


Figura 4-14: Superficie libre recubrimiento Plasma 2-100 (MEB x1000)

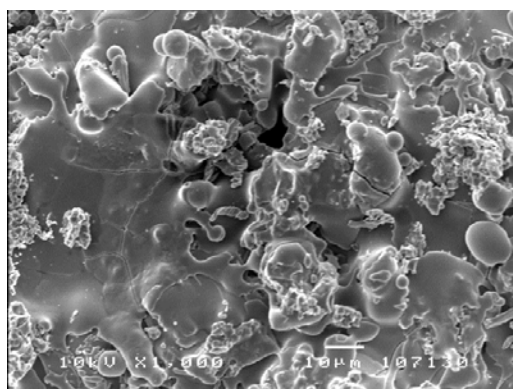


Figura 4-15: Superficie libre recubrimiento Plasma 2-120 (MEB x1000)

b) Sección transversal

Las figuras 4.16-4.22 muestran la sección transversal pulida de los recubrimientos obtenidos por APS donde se puede observar la porosidad en negro.

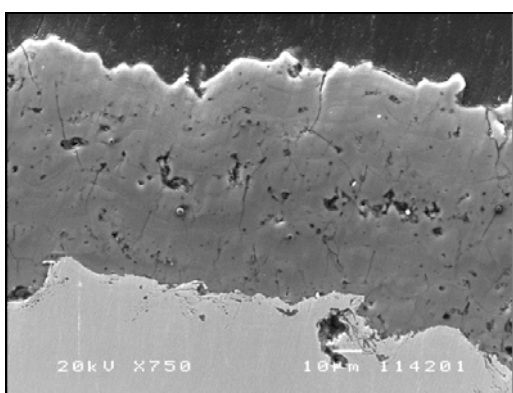


Figura 4-16: Sección transversal recubrimiento Plasma 1-80 (MEB X750)

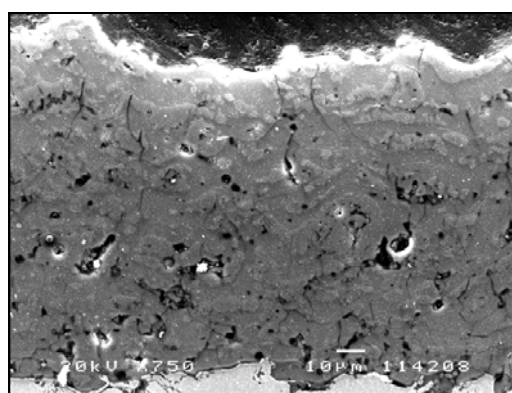


Figura 4-17: Sección transversal recubrimiento Plasma -1-100 (MEB X750)

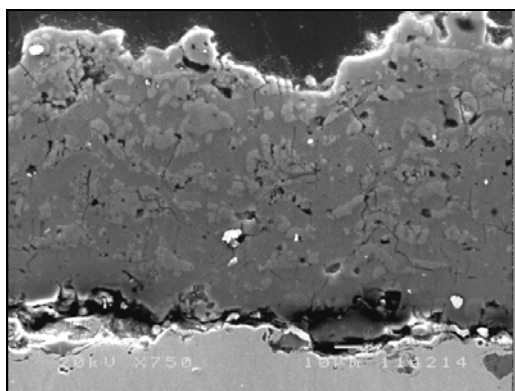


Figura 4-18: Sección transversal recubrimiento Plasma 1-120 (MEB X750)

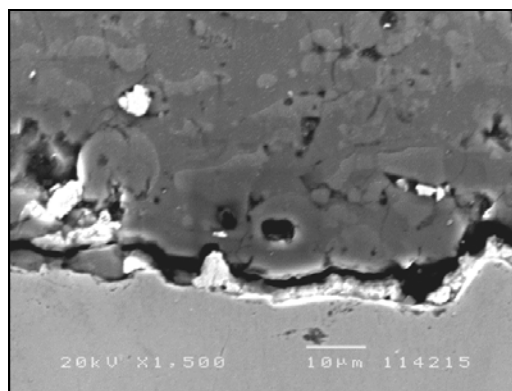


Figura 4-19: Descohesión entre el sustrato y el recubrimiento Plasma 1-120 (MEB X1500)

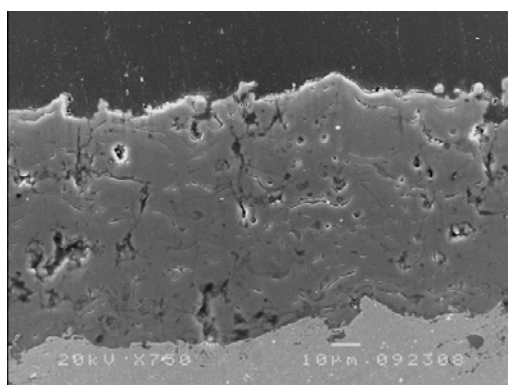


Figura 4-20: Sección transversal recubrimiento Plasma 2-80 (MEB X750)

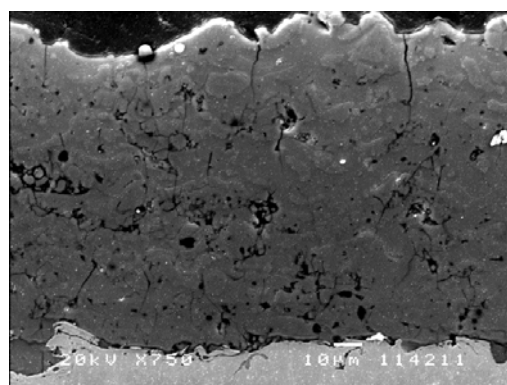


Figura 4-21: Sección transversal recubrimiento Plasma 2-100 (MEB X750)

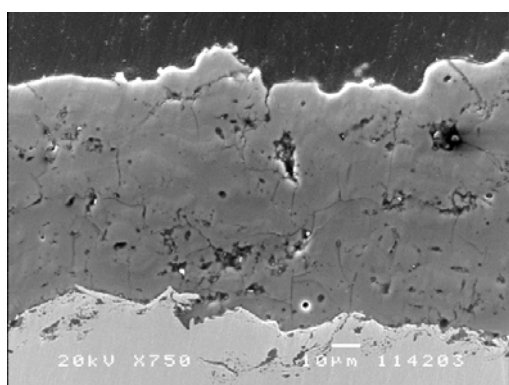


Figura 4-22: Sección transversal recubrimiento Plasma 2-100 (MEB X750)

En todos los recubrimientos se observan grietas perpendiculares a la superficie debido a las tensiones residuales que se generan durante el enfriamiento del recubrimiento. En general todos los recubrimientos presentan una buena adherencia al sustrato, excepto en las condiciones Plasma 1-120 donde se observa una descohesión parcial del recubrimiento.

En la Figura 4-23 se muestra el recubrimiento plasma 2-100 atacado una solución ácida (HNO_3 2%) que disuelve preferencialmente la fase amorfa. Este ataque deja ver como está distribuida la fase amorfa y la estructura laminar del recubrimiento (Figura 4-24). Del mismo modo se observa una concentración de fase amorfa en la interfaz substrato/recubrimiento que provoca la aparición de un hueco entre el substrato y el recubrimiento tras el ataque.

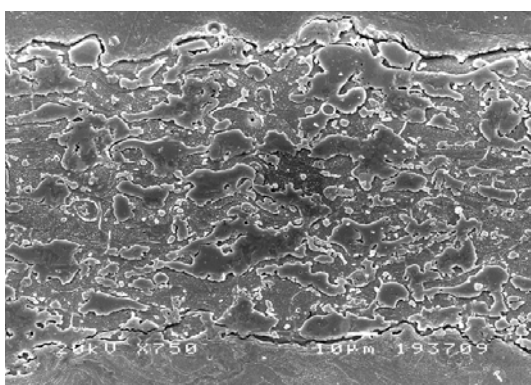


Figura 4-23: Recubrimiento Plasma 2-100 atacado con HNO_3 2%.

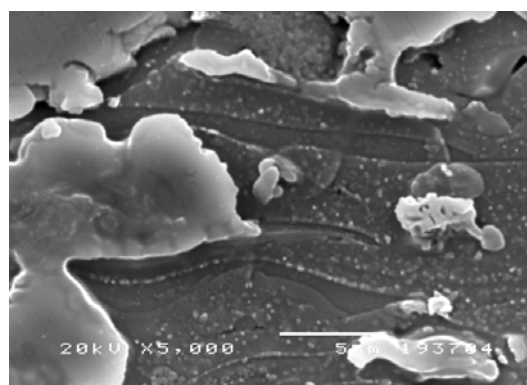


Figura 4-24: Detalle de la figura 4.19 donde se observa la estructura laminar de los recubrimiento.

Un factor importante en proyección térmica es el espesor por capa depositada. La pistola de proyección pasa varias veces sobre un mismo punto, así pues es primordial saber cuanto material se ha depositado por capa para obtener recubrimientos de espesores determinados. Los resultados obtenidos del espesor por capa obtenido, así como para la rugosidad y la porosidad de cada recubrimiento se resumen en la Tabla 4-10.

Tabla 4-10: Valores del espesor/capa, de la rugosidad y de la porosidad para las diferentes condiciones de proyección.

	Espesor/capa (μm)	Rugosidad (μm)	Porosidad (%)
Plasma 1-80	$13,8 \pm 0,7$	$5,80 \pm 0,51$	18-20%
Plasma 1-100	$18,3 \pm 1,0$	$5,48 \pm 0,49$	17-20%
Plasma 1-120	$14,7 \pm 0,9$	$5,43 \pm 0,52$	15-19%
Plasma 2-80	$19,2 \pm 1,2$	$5,75 \pm 0,43$	21-23%
Plasma 2-100	$26,5 \pm 1,3$	$5,68 \pm 0,76$	22-24%
Plasma 2-120	$22,5 \pm 1,2$	$5,61 \pm 0,72$	21-23%

Para un recubrimiento obtenido con las condiciones 1 pero a una velocidad de pistola de 600 mm/s (condiciones 3) se obtuvieron espesores por capa de 15,1, 21,7 y 17,3 μm para una distancia de proyección de 80, 100 y 120 mm respectivamente. Por lo que se observa un aumento de la deposición por capa cuando se disminuye la velocidad transversal de la pistola y se disminuye el caudal de hidrógeno. En la Figura 4-25 se muestra como varía el espesor por capa según las condiciones y la distancia de proyección empleadas. Ambas condiciones de proyección presentan comportamientos similares para las mismas distancias de proyección, donde el espesor máximo se encuentra para una distancia de proyección de 100 mm.

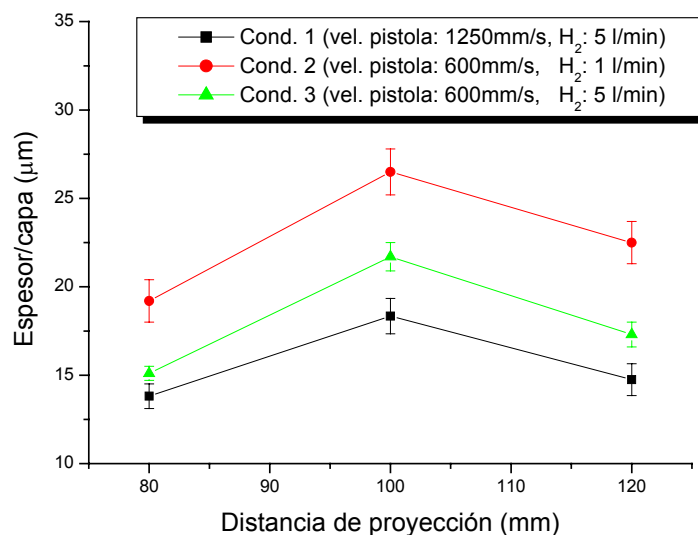


Figura 4-25: Evolución del espesor depositado por capa según la distancia de proyección y las condiciones de proyección. La línea verde muestra el espesor por capa obtenido por las condiciones 1 pero a una velocidad de pistola de 600 mm/s (cond. 3)

c) Caracterización estructural mediante EDS

Así mismo se ha realizado un perfil de concentraciones por EDS para estudiar la posible heterogeneidad del recubrimiento. Los perfiles de concentraciones entre la interfaz substrato-recubrimiento y la superficie del recubrimiento para las condiciones de proyección Plasma-1-80 se muestran en la Figura 4-26. Se observa

que los recubrimientos son químicamente homogéneos desde la interfaz substrato-recubrimiento hasta la superficie a pesar de estar formados por diferentes fases. Cabe destacar la ausencia de difusión de átomos entre el substrato y el recubrimiento en todos los recubrimientos estudiados.

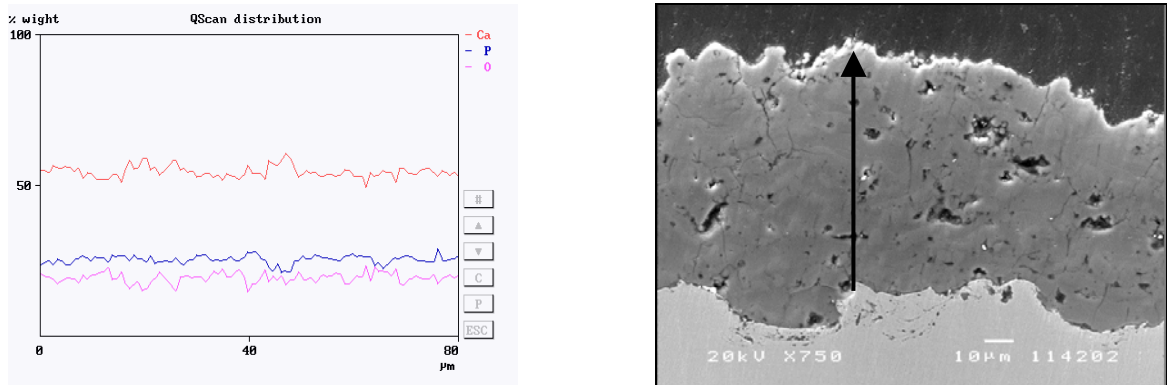


Figura 4-26: Perfil de composición obtenido por EDS del recubrimiento Plasma 1- 80.

d) Caracterización estructural mediante DRX

El hecho más significativo del análisis de las fases presentes fue que la cristalinidad de todos los recubrimientos era menor que la del polvo de partida. En la Figura 4-27 se muestran los difractogramas de los recubrimientos según las diferentes condiciones de proyección. En todos los recubrimientos obtenidos con las condiciones 1 se observó la presencia de CaO y β -TCP (β -tricalciofosfato, whitlockite) y una banda ancha debido a la presencia de fase amorfa (ACP) resultantes de la descomposición térmica de la hidroxiapatita durante la proyección térmica. Por el contrario en el grupo de recubrimientos obtenidos con el grupo de condiciones 2 se observa la presencia de β -TCP y de ACP pero no de CaO, este último no deseable en los recubrimientos ya que reacciona fácilmente con el agua.

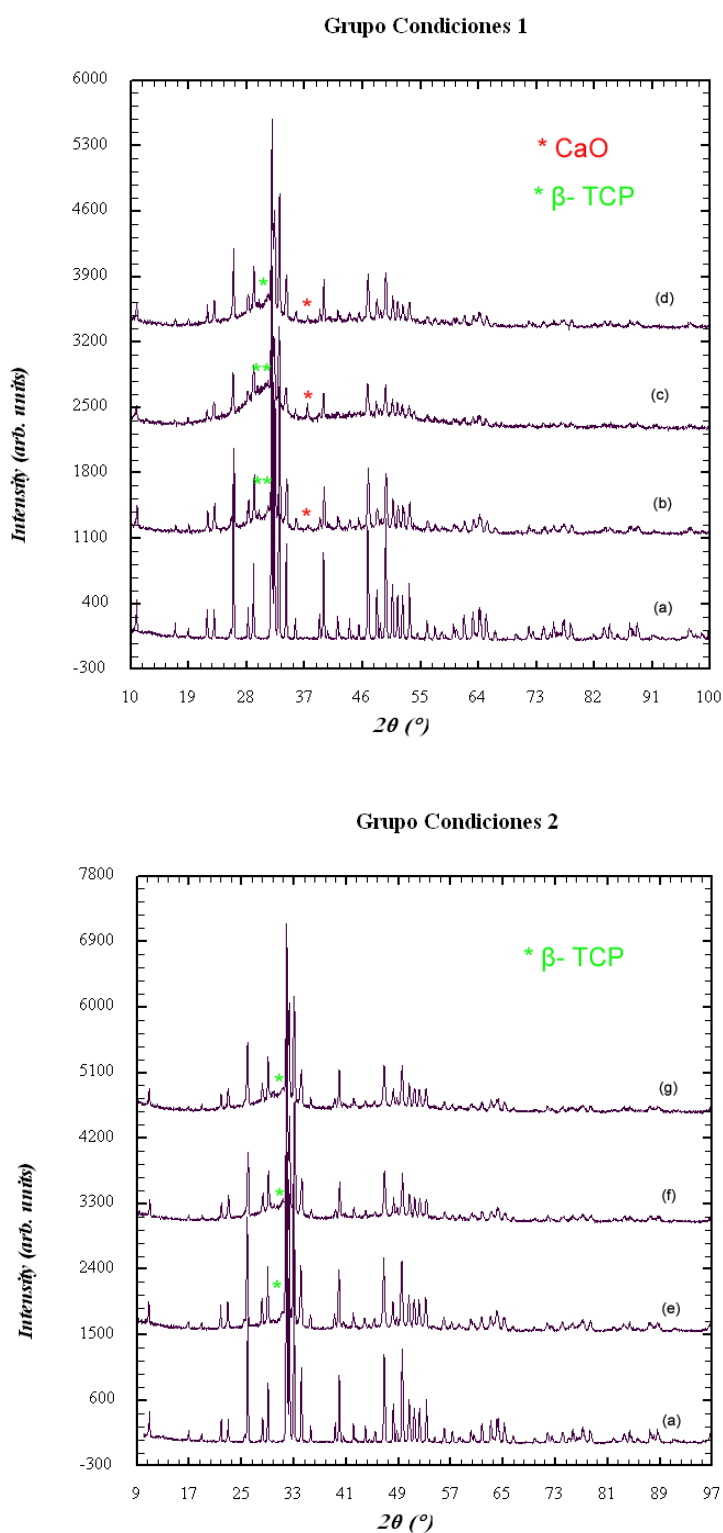


Figura 4-27: Comparación de los difractogramas para las diferentes condiciones de proyección. (a) Polvo de partida, (b) Recubrimiento Plasma 1-80, (c) Recubrimiento Plasma 1-100, (d) Recubrimiento Plasma 1-120, (e) Recubrimiento Plasma 2-80, (f) Recubrimiento Plasma 2-100 y (g) Recubrimiento Plasma 2-120

La cuantificación de las fases presentes en los recubrimientos se realizó mediante el método Rietveld de análisis semicuantitativo de fases cristalinas. Este método permite calcular cuantitativamente las fases cristalinas y semicuantitativamente la fase amorfa (ACP). En la Tabla 4-11 se muestran las proporciones en peso de las fases presentes en los recubrimientos.

Tabla 4-11: Proporción de fases en los recubrimientos obtenidos por plasma atmosférico

	Hidroxiapatita HA	Óxido de calcio CaO	Whitlockite β -TCP	Fosfato de calcio amorfo ACP
Plasma 1-80	47,75%	0,86%	0,67%	50,72%
Plasma 1-100	25,25%	0,81%	0,23%	73,71%
Plasma 1-120	33,03%	0,85%	0,36%	65,76%
Plasma 2-80	61,78%	0,00%	0,58%	37,64%
Plasma 2-100	39,41%	0,00%	0,22%	60,37%
Plasma 2-120	47,27%	0,00%	0,25%	52,48%

En la Figura 4-28 se observa cómo varía la cristalinidad (relacionado con el contenido de HA ya que la proporción de CaO y β -TCP es muy pequeña) con la distancia de proyección y el caudal de hidrógeno. Se observa una tendencia similar para las dos condiciones de proyección. La mayor cristalinidad se presenta a distancias de proyección cortas, mientras que la mínima cristalinidad es para una distancia de proyección de 100mm. Posteriormente al aumentar la distancia de proyección vuelve a aumentar la cristalinidad.

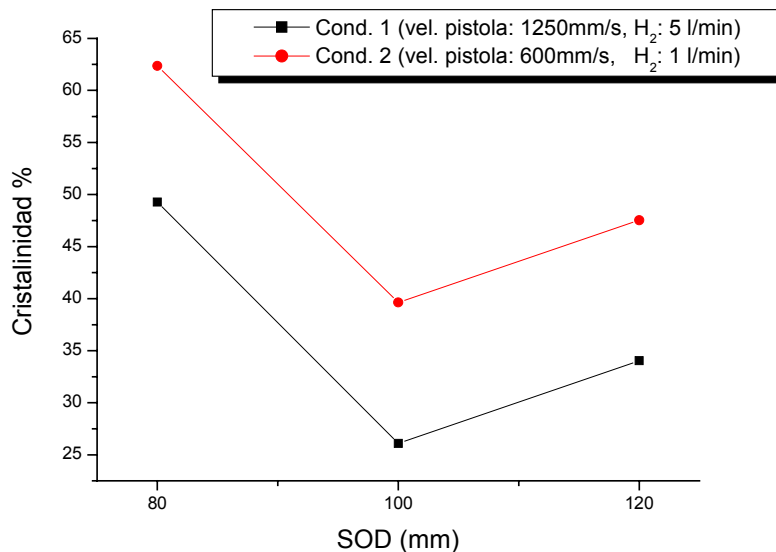


Figura 4-28: Variación de la cristalinidad de los recubrimientos con la distancia de proyección y el caudal de H₂.

Se han calculado los parámetros de la celda unitaria de la HA ($P_{6/3m}$) para cada recubrimiento a partir de la ficha 203027 de la base de datos de ICSD. En la Tabla 4-12 se muestran los valores obtenidos para la celda unitaria de la hidroxiapatita para el polvo de partida y los recubrimientos después del refinamiento de la estructura. Se observó un aumento del parámetro c a medida que aumenta la distancia de proyección para cada grupo de condiciones.

Tabla 4-12: Valores de la celda de la hidroxiapatita después del afino de la estructura mediante el método Rietveld.

	a(A)	b (A)	c (A)
Polvo de partida	9,4127 ± 0,0002	9,4127 ± 0,0002	6,8847 ± 0,0001
Plasma 1-80	9,4098 ± 0,0005	9,4098 ± 0,0005	6,8929 ± 0,0004
Plasma 1-100	9,4119 ± 0,0004	9,4119 ± 0,0004	6,8936 ± 0,0004
Plasma 1-120	9,4139 ± 0,0004	9,4139 ± 0,0004	6,8951 ± 0,0005
Plasma 2-80	9,4101 ± 0,0004	9,4101 ± 0,0004	6,8909 ± 0,0004
Plasma 2-100	9,4116 ± 0,0004	9,4116 ± 0,0004	6,8940 ± 0,0004
Plasma 2-120	9,4135 ± 0,0004	9,4135 ± 0,0004	6,8945 ± 0,0005

e) Caracterización estructural mediante FTIR.

Los espectros obtenidos según las condiciones de proyección en comparación con el polvo de partida se muestran en la Figura 4-29.

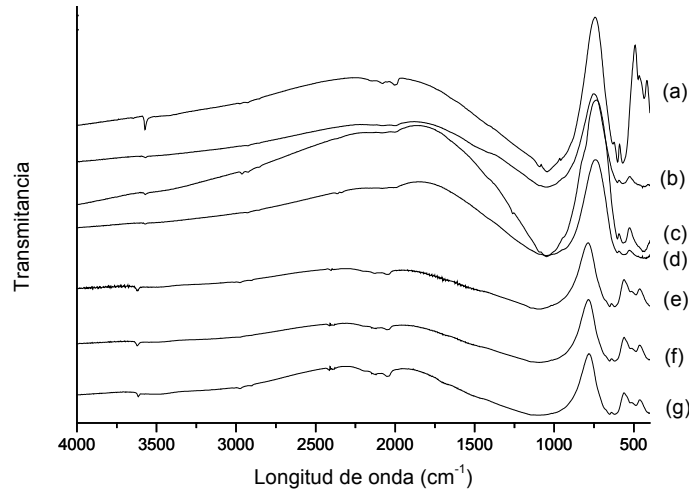


Figura 4-29: Espectros FTIR de los recubrimientos obtenidos por el grupo de condiciones 1 comparados con el polvo de partida obtenidos por transmisión. (a) Polvo de partida, (b) Plasma 1-80, (c) Plasma 1-100, (d) Plasma 1-120, (e) Plasma 2-80, (f) Plasma 2-100, (g) Plasma 2-120

La banda característica de la tensión (*stretching*) simétrica no degenerada del anión fosfato ($\nu_1(a)$), que se observa en el espectro del polvo de partida a 948 cm^{-1} , ha desaparecido en todos los recubrimientos. La tensión asimétrica $\nu_3(f_2)$ del modo de vibración del grupo O-P-O a 1047 y 1092 cm^{-1} del polvo de partida va desapareciendo a medida que la distancia de proyección aumenta y se unen en una sola banda más ancha. La flexión asimétrica triplemente degenerada del grupo O-P-O $\nu_4(f_2)$ a 603 cm^{-1} aparece en los recubrimientos pero disminuye su intensidad con la distancia de proyección. Las bandas pertenecientes a los grupos OH también han cambiado. La banda de vibración a 633 cm^{-1} causada por la flexión del grupo OH ha desaparecido en todos los recubrimientos, así como la banda de tensión a 3572 cm^{-1} . La ausencia de bandas a 3644 cm^{-1} en los recubrimientos indica la inexistencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la superficie del recubrimiento, por adsorción de moléculas de H_2O de la atmósfera por parte de los grupos O^{2-} del CaO o de la oxiapatita.

f) Adherencia

Como los valores de adherencia de los recubrimientos obtenidos por proyección térmica están influenciados por su espesor, todos los recubrimientos ensayados tenían entre 50-65 μm para que los resultados obtenidos fueran comparables. Los resultados presentados en la Figura 4-30 muestran los valores de tensión de rotura media, obtenidos después de ensayar tres muestras para cada uno de los recubrimientos. Se observó que, en general, las condiciones 2 tienen peor adherencia que las condiciones 1 aunque las diferencias no son significativas ($p < 0,05$), y tras 1 día de inmersión en SBF de Kokubo se apreció una clara disminución de la adherencia de todos los recubrimientos al sustrato.

El método que se ha utilizado para realizar los ensayos de adherencia está basado en realizar un esfuerzo a tracción y medir la tensión a la que el recubrimiento se separa del sustrato o se descohesiona. La principal limitación del método es que el esfuerzo que se aplica es a tracción y no refleja el estado real en el que se encuentran los recubrimientos una vez implantados. La otra limitación es que la resistencia máxima que soporta pegamento es de 80MPa. Si alguno de los recubrimientos sobrepasa este valor (no ha sido el caso) la tensión de rotura no podría calcularse. A pesar de las limitaciones del método sigue siendo hoy por hoy el método más utilizado para obtener valores de adherencia de recubrimientos obtenidos por proyección térmica.

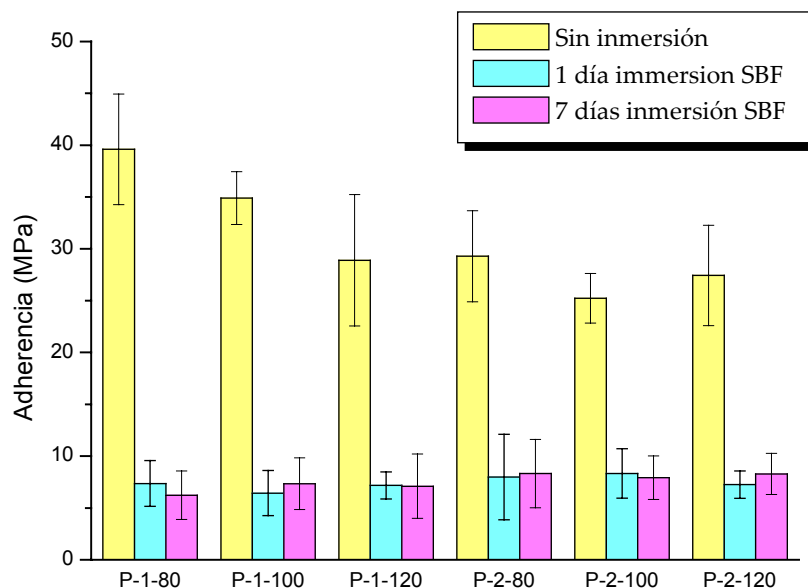


Figura 4-30: Adherencia de los recubrimientos de HA obtenidos por plasma atmosférico

En la Figura 4-31 se muestran las imágenes de la superficie de la probeta y de la contraprobeta después del ensayo de adherencia. Tras el ensayo se ha observado que la rotura de los recubrimientos sin inmersión es adhesiva (entre la interfaz substrato-recubrimiento) y por el pegamento, mientras que es completamente adhesiva tras 1 día de inmersión, es decir, la totalidad del recubrimiento se encuentra en la contraprobeta tras el ensayo.

Por análisis de imagen se cuantificó el porcentaje de rotura adhesiva que tiene lugar tras el ensayo y los resultados se muestran en la Tabla 4-13. Se observó como la rotura por adherencia aumentaba con la distancia de proyección para un mismo grupo de condiciones.

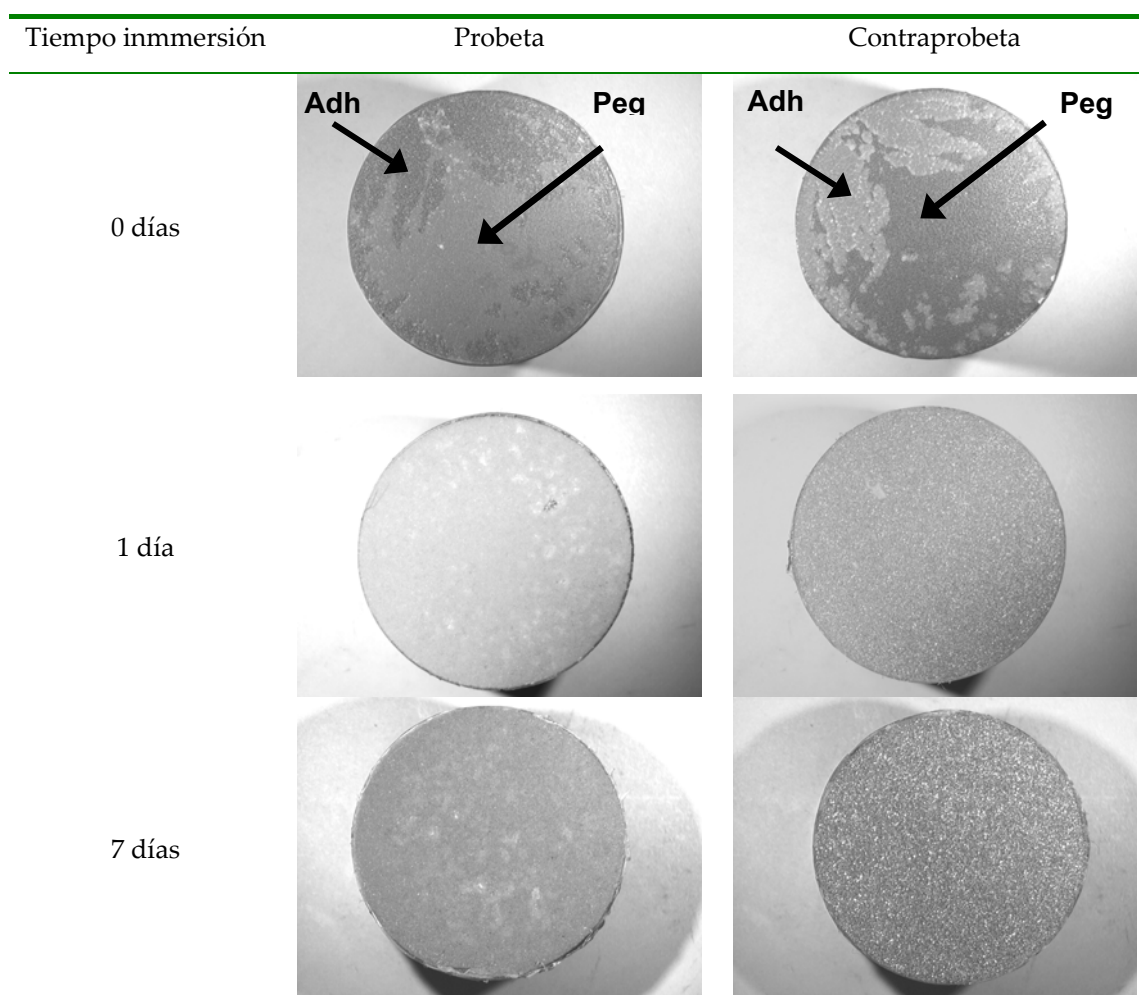


Figura 4-31: Imágenes de la probeta y la contraprobeta del ensayo de adherencia para el recubrimiento Plasma 1-80.

Tabla 4-13: Porcentaje de rotura adhesiva de los recubrimientos tras el ensayo de adherencia ASTM F 1147-99

Probeta	Sin inmersión	1 día inmersión en SBF	7 días inmersión en SBF
Plasma 1-80	10 %	100%	100%
Plasma 1-100	13 %	100%	100%
Plasma 1-120	27 %	100%	100%
Plasma 2-80	31%	100%	100%
Plasma 2-100	43%	100%	100%
Plasma 2-120	67%	100%	100%

g) Resistencia al desgaste por fricción

Aunque estos recubrimientos no suelen encontrarse bajo condiciones de desgaste una vez implantados, se decidió realizar este tipo de ensayos ya que algunos autores señalan que una insuficiente fijación inicial puede causar micro-movimientos entre el implante y el hueso causando un desgaste del recubrimiento. Los ensayos de fricción que se muestran en el artículo *Tribological Study of Plasma Hydroxyapatite Coatings* se realizaron utilizando NaCl 0,9%, así que para simular las condiciones reales a las que estos recubrimientos se encuentran en funcionamiento se repitieron los ensayos a 37°C y bajo la presencia de SBF. Las figuras 4.32 y 4.33 muestran la variación del coeficiente de fricción y del volumen perdido tras el ensayo de desgaste en función de las condiciones de proyección. Se observó que el coeficiente de fricción eran similares para los diferentes recubrimientos y cargas aplicadas, mientras que el volumen de masa perdida del recubrimiento tras el experimento aumentaba al incrementar la fuerza aplicada.

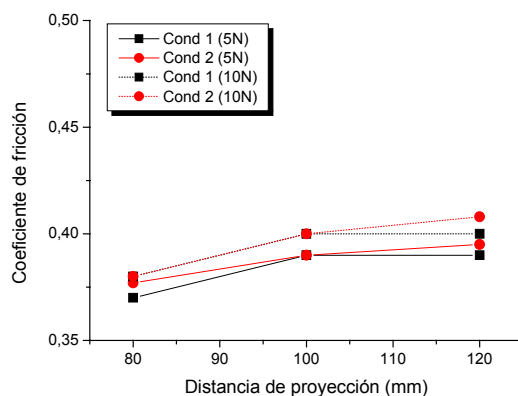


Figura 4-32: Variación del coeficiente de fricción con las condiciones y la distancia de proyección.

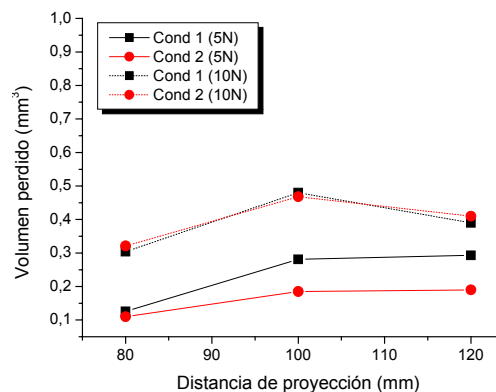


Figura 4-33: Variación del volumen perdido tras en el ensayo de fricción respecto las condiciones y la distancia de proyección.

La observación del camino de desgaste del recubrimiento de HA mediante MEB muestra una delaminación y fractura del recubrimiento (Figura 4-34 y 4-35). Así mismo, los análisis por EDS de los caminos de desgaste confirmaron la presencia de

Ca, P y O, por lo que se descartó que se hubiera depositado material de la bola de alúmina.

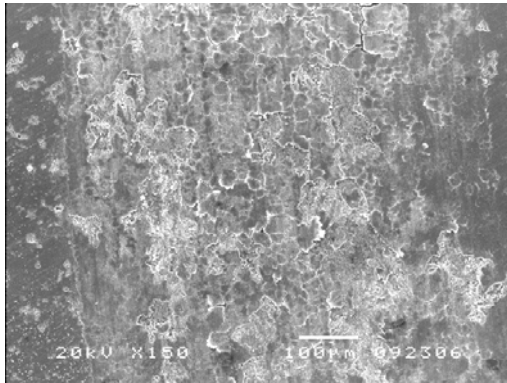


Figura 4-34: Delaminación del camino de desgaste para las condiciones Plasma 2-80

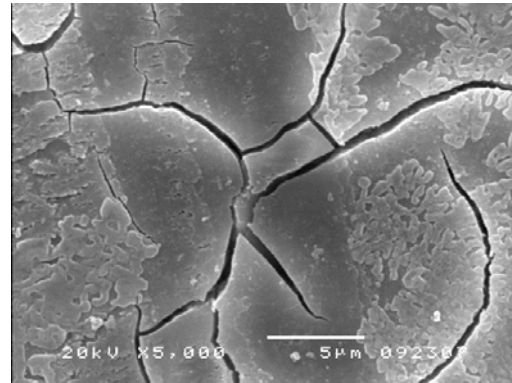


Figura 4-35: Detalle del camino de desgaste para las condiciones Plasma 2-80

4.4 Discusión de resultados

Como se ha podido observar en este capítulo la estructura y las propiedades de los recubrimientos dependen de las condiciones de proyección utilizadas, ya que los procesos de proyección térmica implican interacciones complejas entre el haz de proyección, las partículas proyectadas y el sustrato. Por este motivo un buen control de las variables de proyección permite producir recubrimientos con las propiedades necesarias para una determinada aplicación. En el caso de los recubrimientos de HA se pretende obtener recubrimientos que resistan la degradación de los fluidos corporales, es decir, que presenten un bajo contenido de ACP ya que al ser más soluble que la HA cristalina puede poner en compromiso el recubrimiento.

4.4.1 Composición y fases presentes en los recubrimientos

El hecho más significativo tras la proyección APS es la diferencia en las fases que se observan entre el polvo de partida y los recubrimientos. Estos cambios se deben a la formación de fase amorfa (ACP), de otros fosfato de calcio y a la distorsión de la estructura de la HA por la deshidroxilación producida a causa de las elevadas temperaturas que alcanzan las partículas en el plasma y la rápida velocidad de enfriamiento una vez se han depositado sobre el sustrato. Mediante difracción de rayos X, se observó un aumento del eje c de la celda unitaria de la HA cristalina de los recubrimientos respecto al polvo de partida, lo que inducía un pequeño desplazamiento del plano (004) hacia ángulos de difracción más bajos. Por otra parte la espectroscopía de infrarrojos (FTIR) demostró una disminución de la intensidad, e incluso la desaparición en las condiciones 1, de los modos de vibración del grupo hidroxilo (OH) a 3571 cm^{-1} y a 630 cm^{-1} . Aunque la técnica de FTIR no permite cuantificar la extensión de la deshidroxilación, indica que gran parte de la HA ha perdido su estructura original tras ser proyectada. Esta pérdida de grupos OH

provoca la distorsión de la celda de la HA y la aparición de una nueva fase conocida como oxihidroxiapatita (OHA) o oxiapatita (OA).

C. J. Liao et al. [10] demostraron que una pequeña cantidad de iones OH^- siempre está presente en la estructura de OA y que incluso una pérdida del 75% del agua de la estructura de la HA mantiene la estructura de la apatita. Por lo tanto, el término oxiapatita se debe de dejar de usar en favor de oxihidroxiapatita que describe a una hidroxiapatita no estequiométrica con una estructura parcialmente distorsionada o una solución sólida de HA y de OA estequiométrica [11, 12]. Debido a la imposibilidad de discernir estas dos fases mediante difracción de rayos X, ya que las diferencias de los parámetros de red entre la HA y la OHA (y OA) son pequeñas, en esta tesis el término cristalinidad se referirá al conjunto de HA y OHA.

Tras el estudio de las diferentes condiciones de proyección se observó que la cristalinidad aumentaba al disminuir el caudal de hidrógeno y la velocidad de la pistola (grupo de recubrimientos obtenidos con las condiciones 2). Mientras que la variación del caudal del hidrógeno afectará principalmente a la temperatura y a la velocidad de las partículas (transferencia de energía y transferencia de momento del plasma a las partículas), la variación de la velocidad transversal de la pistola afectará a la cantidad de material depositado.

4.4.2 Temperatura de las partículas proyectadas.

Las condiciones 1, que son las recomendadas por el fabricante de la pistola para el tamaño y tipo de partícula utilizada, producían recubrimientos con una gran proporción de fase amorfa (ACP) debido a la descomposición térmica que sufrían las partículas en el haz de proyección. A priori, para evitar la degradación de las partículas de HA es necesario que la transferencia de energía térmica del haz a las

partículas sea baja y que la transferencia de momento elevada para que las partículas estén poco tiempo en haz.

La temperatura del haz de proyección depende de los gases y el voltaje utilizados. Se observó que un aumento en el caudal de hidrógeno se relacionaba con un aumento del voltaje aplicado para generar el plasma. Esto se debe a que los gases monoatómicos como el argón o el helio sólo precisan ser ionizados para convertirlos en plasma, por el contrario los gases diatómicos como el hidrógeno o el nitrógeno se han de disociar previamente, por lo que necesitan más energía para convertirlos en plasma. En la Figura 4-36 se muestra la energía de los gases plasmágenos en función de la temperatura.

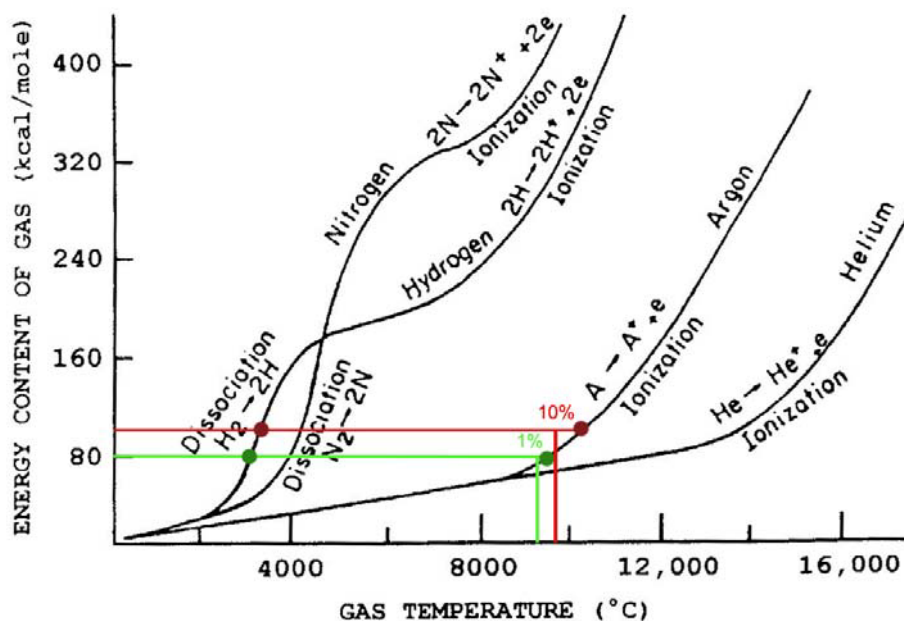


Figura 4-36: Energía de los plasmas más utilizados en proyección en función de la temperatura. [13]

La potencia eléctrica del plasma utilizado en proyección (W_{elec}) se calcula mediante la ecuación 4-4:

$$W_{elec} = I \times V \quad \text{Ec. 4-4}$$

Donde I es la intensidad y V el voltaje del plasma.

Hay que tener en cuenta que existe una potencia disipada por la refrigeración de la pistola con el agua (W_{dis}) que se ha restar a la potencia eléctrica del plasma para conocer la potencia efectiva (W_{efec}) (Ec. 4-5). El calculo de la potencia disipada se muestra en la ecuación 4-6, dónde C_{H_2O} es el caudal de agua utilizado y ΔT es el gradiente de temperaturas del agua tras la refrigeración de la pistola.

$$W_{efec} = W_{elec} - W_{dis} \quad \text{Ec. 4-5}$$

$$W_{dis} = C_{H_2O} \times \Delta T \quad \text{Ec. 4-6}$$

Para conocer la entalpía del plasma se ha de conocer el flujo molar de los gases plasmógenos. El cálculo del flujo molar se muestra en la ecuación 4-7 donde C_{Ar} y C_{H_2} son los caudales de argón e hidrógeno respectivamente, mientras que el cálculo de la entalpía del plasma se muestra en la ecuación 4-8.

$$F = \frac{C_{Ar} + C_{H_2}}{22,4 \text{ l mol}^{-1}} \quad \text{Ec. 4-7}$$

$$\Delta H = \frac{W_{efec}}{F} \quad \text{Ec. 4-8}$$

En la Tabla 4-14 se muestran los valores que se han obtenido en el cálculo de la potencia y la temperatura de los dos plasmas utilizados donde puede observarse que pequeños caudales de hidrógeno adicionados a un caudal de argón produce un aumento de la potencia del plasma. La potencia utilizada en las condiciones 1 fue de 27,5 kW mientras que para las condiciones 2 fue de 23,2 kW.

Tabla 4-14: Potencia y temperatura de los plasmas utilizados para las dos condiciones de proyección

	Condiciones 1	Condiciones 2
Intensidad (A)	500	500
Tensión (V)	55	46,4
Argón (l/min)	50	50
Hidrógeno (l/min)	5	1
Temperatura agua entrada (°C)	21	21
Temperatura agua salida (°C)	33	33
Caudal agua (l/min)	11,4	11,4
Potencia eléctrica (kW)	27,50	23,20
Potencia disipada por refrigeración (kW)	9,53	9,53
Potencia efectiva del plasma (kW)	17,97	13,67
Flujo molar de los gases	0,041	0,038
Entalpia del plasma (kcal/mol)	105,05	86,18
% Hidrógeno	10	2
Temperatura plasma (°C)	9800	9400

Para conocer la temperatura del plasma utilizado se empleó el gráfico de la Figura 4-36. Para una potencia efectiva de plasma determinada y un contenido de hidrógeno determinado se puede obtener la temperatura del plasma utilizado. Se observó que la temperatura del plasma obtenido con las condiciones 2 era menor que para las condiciones 1 aunque las diferencias no son significativas y se pueden considerar que son plasmas con temperaturas similares.

No sólo se ha de tener en cuenta la temperatura que alcanza el plasma si no también la capacidad que tiene el plasma de transferir esta energía a las partículas para justificar la degradación de las partículas. Para evitar la degradación se buscó disminuir la transferencia de energía térmica del plasma a las partículas para que alcanzaran temperaturas menores. En la Figura 4-37 se muestra la conductividad térmica de distintos plasmas en función de la temperatura a presión constante y se observa como los plasmas que contienen hidrógeno presentan mayor transferencia de calor a las partículas proyectadas comparado con plasmas de argón a cualquier temperatura. Por este motivo, en el caso de utilizar mayores caudales de hidrógeno las partículas alcanzan temperaturas mayores y se descomponen térmicamente más durante su vuelo.

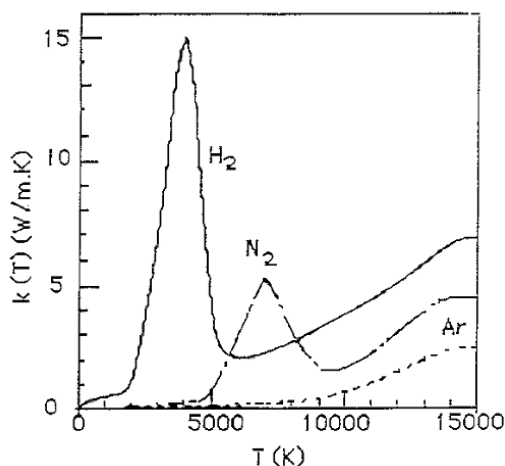
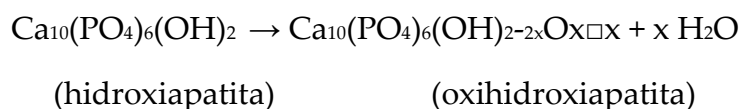


Figura 4-37: Conductividad térmica de distintos plasmas

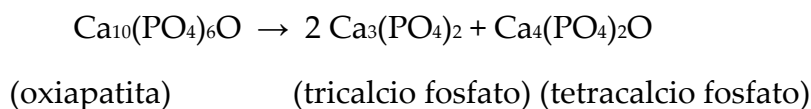
La descomposición de las partículas en vuelo y la posterior composición de los recubrimientos depende de la historia térmica del polvo mientras que está en el haz de proyección. En este caso los diagramas de fase de equilibrio de la hidroxiapatita pueden ser utilizados como primera aproximación para predecir la descomposición que pueden sufrir las partículas ya que la proyección térmica es un proceso meramente cinético no termodinámico. Esta secuencia de descomposición ocurre en tres pasos [14, 15]:

Etapas 1: Pérdida de los grupos hidroxilo de la estructura de la HA:



Los cuadrados en las fórmulas de oxihidroxiapatita (OHA) corresponden a vacantes de la red de la HA en posiciones a lo largo del eje cristalográfico c.

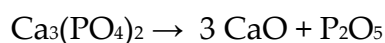
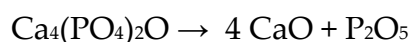
Etapas 2: Transformación a TTCP y TCP



Como puede observarse en la Figura 4-38 (a), la temperatura de equilibrio de este paso esta determinada por la temperatura de fusión incongruente de la hidroxiapatita a 1475°C. A partir de 1570°C las partículas alcanzan un estado fundido.

Si las temperaturas a las que las partículas de HA están expuestas en el haz de proyección son muy elevadas (> 1800°C), pueden provocar la degradación en la parte más externa causando la eliminación de los componentes de más bajo punto de fusión, como es el caso de los fosfatos (paso 3).

Etapas 3: Degradación de los grupos fosfato [14]



Si nos fijamos en el diagrama de equilibrio (Figura 4-38) una pequeña disminución del contenido de P_2O_5 de la HA estequiométrica provoca la formación de TTCP (C_4P) y HA para temperaturas superiores a 1360°C y para temperaturas inferiores evolucionará a CaO y HA a medida que las partículas se enfrían. Por contra, una disminución en el contenido de CaO provocará la formación de TCP (C_3P) y HA. Estas fases se formarían en caso de seguir un enfriamiento termodinámico, pero se ha de tener en cuenta que el enfriamiento de las partículas proyectadas no es termodinámico (enfriamientos muy rápidos), y la presencia y proporción de fases presentes en el recubrimiento no tiene por que seguir la distribución de fases del diagrama de equilibrio.

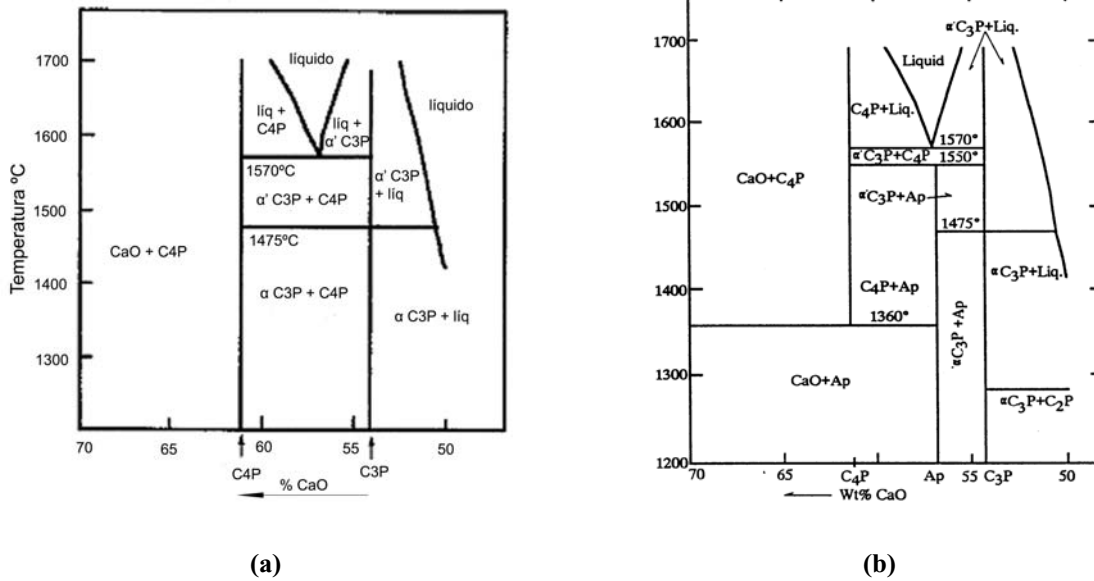


Figura 4-38. Diagrama de sistema CaO-P₂O₅-H₂O con presión de vapor 0mm Hg (a) y 500mm Hg [16]. Se observa como la HA solo existe en presencia de vapor de H₂O.

4.4.3 Velocidad del haz de proyección.

La velocidad de las partículas en el haz de proyección está relacionada con la viscosidad del plasma, por este motivo su velocidad será mayor cuanto más viscoso sea el haz. En la Figura 4-39 se muestra la viscosidad de los diferentes tipos de plasma en función de la temperatura, y se observa que la viscosidad del argón es superior a la del hidrógeno a una temperatura en torno a 10000K . Para las condiciones de proyección estudiadas la cantidad de hidrógeno utilizado es de un 1% y un 10% por lo que prevalece el efecto del argón y la velocidad de las partículas será superior cuando mayor sea la relación de Ar/H₂ (cond. 2).

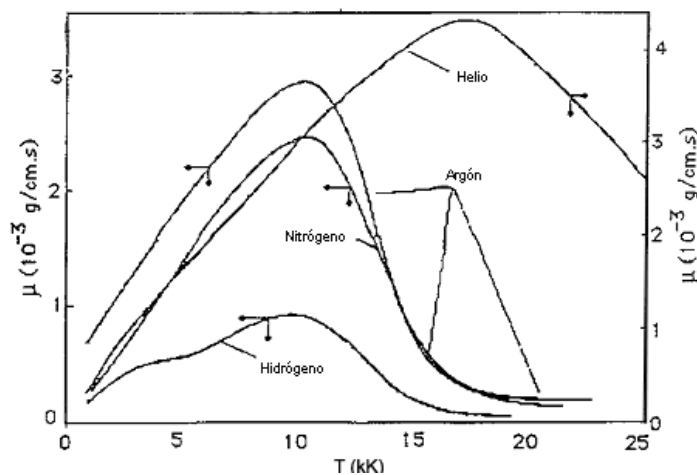


Figura 4-39: Evolución de la viscosidad de diferentes plasmas en función de la temperatura.

Otro factor a tener en cuenta es que los plasmas más viscosos dificultan la entrada de las partículas y las partículas más finas, que son las que funden más rápidamente y se degradan más, no son capaces de llegar al plasma y por lo tanto no son proyectadas.

4.4.4 Velocidad pistola

La velocidad transversal con la cual se desplaza el haz de proyección a través de la superficie del sustrato influye directamente en la formación y en la cantidad de material que se deposita en cada pasada. Una velocidad relativa de 1250 mm/s (condiciones 1), provoca la deposición de un número reducido de partículas, dando lugar a una capa de espesor reducido. Por el contrario, una velocidad relativa 600 m/s, provoca la deposición de un número mayor de partículas, dando lugar a una capa de espesor mayor y además un incremento del tiempo entre pases lo cual puede dar lugar a la aparición de grietas .

En principio un aumento de la velocidad de desplazamiento de la pistola no cambia las condiciones energéticas de la llama por lo que se esperaría que las fases presentes fueran similares. Pero se observó que la cristalinidad de los recubrimientos

aumentaba al disminuir la velocidad de la pistola, es decir cuando se obtenían capas con espesor mayor. Según el modelo de Berndt para la formación de recubrimientos (explicado en el artículo del anexo 1) la presencia de HA cristalina en los recubrimientos puede formarse a partir de la cristalización de la fase amorfa de las partículas solidificadas debido a la acumulación de calor y de OH durante la formación del recubrimiento. La rehidroxilación ocurre a temperaturas superiores a 400°C y aumenta con la temperatura mientras que la acumulación de calor puede promover la cristalización de la fase amorfa ya que la temperatura de este proceso está en el rango de 500 a 700 °C. Como el intervalo de deposición entre gotas, en un mismo punto del recubrimiento, es del orden de 10^{-3} s (10^3 veces el tiempo de solidificación de las partículas, que es del orden de 10^{-5} - 10^{-7} s) la fase amorfa del recubrimiento puede incorporar OH de la atmósfera. A medida que la temperatura del substrato y de las partículas disminuye, la cristalización y la rehidroxilación de la fase amorfa del recubrimiento disminuyen.

4.4.5 Efecto de la distancia de proyección

Independientemente de las condiciones de proyección utilizadas se observa una tendencia similar de la cristalinidad y el espesor respecto de la distancia de proyección (Figura 4-25, Figura 4-28). La cristalinidad disminuyó cuando aumentó la distancia de proyección de 80mm a 100mm, pero aumentó si la distancia aumentaba de 100 a 120mm. En cambio, el efecto que tiene la distancia de proyección en el espesor de las capas depositadas es el contrario.

En la Figura 4-40 se muestra la temperatura y velocidad de un plasma de Ar/H₂ en función de la distancia de proyección. Se observa que cuanto más cerca de la salida de la pistola, más velocidad y temperatura presenta el plasma, y a su vez, más velocidad y temperatura se transfiere a las partículas para un mismo plasma.

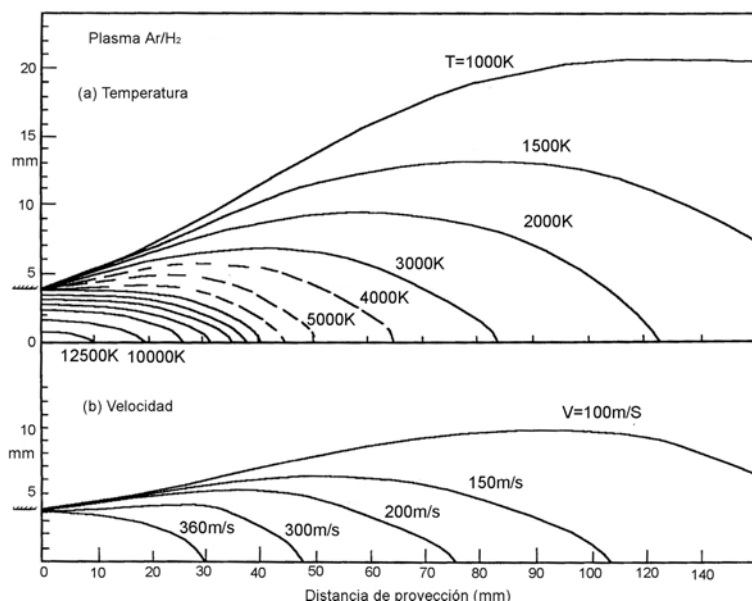


Figura 4-40: Distribución de la temperatura (a) y velocidad axial (b) de un plasma Ar/H₂ en función de la distancia de proyección [13].

El descenso de la cristalinidad a una distancia de proyección de 100mm respecto a distancias menores y mayores puede deberse a que las partículas se encuentran en las zonas del haz de proyección más caliente y, a diferencia de la distancia de proyección a 80 mm, están más tiempo en la llama por lo que llegan más calientes y degradadas al sustrato. El aumento de cristalinidad cuando se pasa de una distancia de 100 a 120 mm podría deberse a que las partículas ya han salido de la zona caliente de proyección y pueden disminuir gradualmente su temperatura antes de llegar al sustrato como se observa en la Figura 4-41. Al disminuir lentamente su temperatura el temple de las partículas en el sustrato es menor y se disminuye la formación de una fase amorfa.

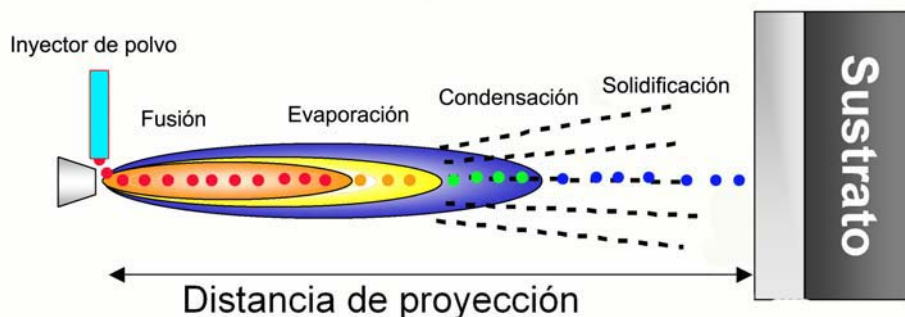


Figura 4-41: Evolución de las partículas dentro del haz de proyección.

El efecto inverso se observó para el espesor por capa depositada. La distancia de proyección 100 mm que presenta la mayor degradación de las partículas también presenta la mejor deposición. Para una distancia de 80mm puede que las partículas no estén el tiempo suficiente en el haz por lo que no se calientan lo suficiente y no se unen al sustrato por impacto. Este hecho se corrobora con las imágenes de la superficie libre de los recubrimientos donde se observan las partículas depositadas menos fundidas para una distancia de 80 mm. En cambio para una distancia de 100mm, las partículas se encuentran en la zona más caliente del haz durante más tiempo y se depositan mejor. Por contra a 120 mm la temperatura de las partículas es menor ya que han salido de la zona más caliente del haz y empiezan a enfriarse paulatinamente y además llegan a velocidades menores como se observaba en la Figura 4-40 por lo que no se depositan tan eficientemente sobre el sustrato como a una distancia de 100mm.

4.4.6 Microestructura de los recubrimientos.

En todos los recubrimientos se observaron grietas perpendiculares a la superficie. Este tipo de grietas aparecen debido a las tensiones residuales que se generan cuando se enfría un sistema formado por dos materiales distintos, unidos entre sí. El sistema recubrimiento de proyección térmica-sustrato, se puede considerar de este tipo aunque la unión entre ellos no sea completamente sólida. Las tensiones se producen cuando el sistema bi-material alcanza una temperatura diferente a la de ambiente y los dos materiales tienen coeficientes de expansión térmica (CET) distintos (HA $15 \cdot 10^{-6}/C$ y Ti6Al4V $8,6-9,7 \cdot 10^{-6}/C$). El material con mayor CET dilatará más y como consecuencia de la diferencia de dilatación y posterior contracción al enfriar, se generará una tensión en la interfase entre los dos materiales que provocará una curvatura en el sistema que inducirá la aparición de grietas en la superficie debido al poco espesor de los sustratos utilizados (3mm). La Figura 4-42 muestra este

proceso. Posiblemente si se utilizaran sustratos de mayor tamaño se podría evitar este efecto.

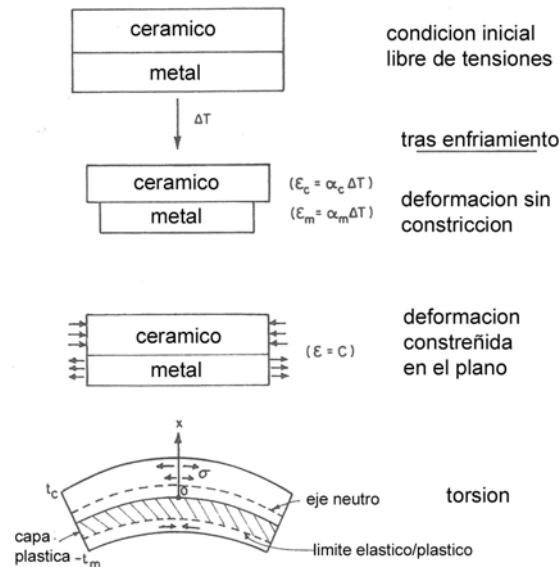


Figura 4-42: Representación del proceso de enfriamiento para un sistema de 2 materiales [17].

4.4.7 Adherencia.

Entre las características más importantes que han de cumplir los recubrimientos de HA están (i) buena adherencia al sustrato, que depende de las características del recubrimiento como porosidad, grado de deformación de partícula, y presencia de fisuras así como de tensiones residuales en la interfaz de sustrato/recubrimiento y (ii) resistencia bioquímica a los fluidos corporales que depende de la cristalinidad de la hidroxiapatita, naturaleza y cantidad de dehidroxilación (OHA) y los productos de la descomposición (TCP, TTCP, CaO) así como la presencia de fosfato de calcio amorfo (ACP).

La adherencia que presentan los recubrimientos obtenidos con las condiciones 2 son, en general, inferiores a las que se obtuvieron para las condiciones 1. El motivo podría ser que las condiciones 1 son más energéticas que las condiciones 2, por lo que las partículas llegan más calientes y a más velocidad al sustrato lo que permite una mejor adhesión. Sin embargo, una elevada adherencia requiere una alta entalpía del

plasma que a su vez causa un aumento la descomposición térmica de la hidroxiapatita induciendo la presencia de ACP, que presenta una alta solubilidad en medios fisiológicos, y de CaO que es muy reactivo con el agua.

Después de la inmersión en SBF el fallo de la adherencia de los recubrimientos ha sido adhesivo. En la Tabla 4-15 se muestra la solubilidad de las posibles fases de fosfato de calcio que se pueden encontrar en este tipo de recubrimientos, y se observa como la HA cristalina tiene el mayor producto de solubilidad mientras que para el ACP no se tienen valores debido a su elevada cinética de solubilidad. El hecho que después de la inmersión se encuentre un fallo totalmente adhesivo puede deberse a la concentración de una fase amorfa (ACP) en la interfase y su disolución preferencial en SBF por lo que el anclaje de la primera capa sobre el sustrato es cualitativamente inferior a la adherencia entre las capas de recubrimiento o del pegamento. La primera capa de un recubrimiento de proyección térmica se forma por partículas fundidas y deformadas al chocar contra la superficie del sustrato. Como la transferencia de calor siempre ocurre de un cuerpo caliente a otro menos caliente, la fase fundida de las partículas solidifica por la transferencia de calor hacia la masa del sustrato. La deshidroxilación de la capa más externa de las partículas durante la proyección crea una barrera a la nucleación de HA o OHA y el rápido enfriamiento debido al gradiente térmico entre las partículas fundidas y el sustrato genera la formación de fase amorfa cuando solidifica. La segunda capa, y sucesivas, no presentan gradientes térmicos tan elevados con el sustrato.

Tabla 4-15: Solubilidad de los diferentes fosfatos de calcio presentes en los recubrimientos obtenidos por APS

Fase	Fórmula	Abreviatura	Producto de solubilidad a 25°C (Kps)
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HA	$6,62 \cdot 10^{-126}$
Oxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$	OA	$\sim 10^{-69}$
β Fosfato tricálcico	$\beta \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	β TCP	$2,07 \cdot 10^{-33}$
α Fosfato tricálcico	$\alpha \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	α TCP	$8,46 \cdot 10^{-32}$
Fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	N/A
Fosfato de calcio amorfo	N/A	ACP	N/A

4.4.8 Resistencia al desgaste por fricción.

Los materiales cerámicos presentan un comportamiento a desgaste que depende de la capacidad para poder acomodar, o no, la deformación plástica. En consecuencia, el contacto entre superficies cerámicas es, principalmente, de tipo elástico generándose procesos de fatiga que dan lugar al arranque de material, el cual queda atrapado entre la contraprobeta y la superficie de la muestra ensayada disminuyendo el área real de contacto. Sin embargo, el principal mecanismo de modificación de la superficie de un material cerámico durante un proceso de deslizamiento es la fractura. La fractura frágil de las superficies cerámicas aumenta la pérdida de material y tiene lugar principalmente de manera intergranular. Asimismo, si el material cerámico presenta un comportamiento anisotrópico, la fractura tendrá lugar en unas direcciones preferenciales y un proceso de fatiga puede incrementar la fractura frágil del material.

Para todos los ensayos realizados se han obtenido valores del coeficiente de fricción bajos debido a la porosidad de los recubrimientos y a la lubricación que se realiza durante el ensayo con una solución SBF. Mientras que el volumen perdido de los recubrimientos aproximadamente se duplica cuando la carga utilizada durante el ensayo también se duplica, los coeficientes de fricción son constantes. Según los principios de la fricción, el coeficiente de fricción es independiente de la carga aplicada. No obstante, otros autores han publicado que el coeficiente de fricción varía con la carga aplicada [18, 19] ya que podría variar el mecanismo de desgaste.

Los mayores valores de volumen perdido se obtienen para los recubrimientos proyectados a 100mm de distancia, que, a su vez son las condiciones que se había conseguido una mayor deposición. La observación por MEB de los caminos de desgaste no revela “rayas” acusadas, lo que indica que el desgaste abrasivo no es importante, pero se observa el recubrimiento fragmentado sobre la superficie del

camino de desgaste producido por la bola de alúmina por lo que se puede concluir que el mecanismo de desgaste de los recubrimientos de HA es debido a la fractura frágil y la delaminación. Esto probablemente puede estar atribuido a la estructura laminar de los recubrimientos que facilita la generación de material residual (debris). La existencia de poros y microfisuras puede facilitar el desarrollo de la propagación de grietas y de procesos de la delaminación [20].

4.5 Conclusiones del capítulo

- La proyección térmica por plasma atmosférico debido a las altas temperaturas que se alcanzan provoca la descomposición y la deshidroxilación parcial de las partículas de hidroxiapatita que formaran el recubrimiento. Como consecuencia se obtienen recubrimientos con una elevada proporción de fase amorfa y pequeñas proporciones de otros fosfatos de calcio que al ser más solubles en los fluidos corporales ponen en compromiso la estabilidad de los recubrimientos.
- La formación de fase amorfa durante la solidificación es debido a la deshidroxilación de la capa más externa de las partículas durante la proyección crea una barrera a la nucleación de HA o OHA y el rápido enfriamiento debido al gradiente térmico entre las partículas fundidas y el sustrato.
- Aunque es inevitable la formación de fase amorfa tras la proyección de HA por APS, la optimización de las condiciones de proyección permite obtener recubrimientos más cristalinos e incluso se evita la presencia de CaO.
- Un mayor caudal de hidrógeno provoca un aumento de la energía suministrada para formar el plasma y también un aumento de la transferencia de energía a las partículas provocando una mayor degradación de éstas.
- Una mayor relación de Ar/H₂ hace aumentar la viscosidad del plasma por lo que la transferencia de momento a las partículas será superior. Este efecto provoca que las partículas proyectadas tengan menor tiempo de residencia en el haz y su degradación sea menor.

- El espesor por capa depositado está más influenciado por la velocidad transversal de la pistola que por la velocidad de las partículas. A menor velocidad transversal de pistola se obtienen espesores por capa mayores que a su vez provocará una disminución del contenido de ACP ya que se favorece la cristalización de la fase amorfa de las partículas solidificadas a HA debido a la acumulación de calor y de OH durante la formación del recubrimiento.
- Para todas las condiciones de proyección estudiadas se observó una relación inversa entre el espesor por capa y la cristalinidad respecto la distancia de proyección. Para una distancia de proyección de 100 mm se observó la mayor deposición por capa y contenido de ACP.
- En todos los recubrimientos se observó una concentración de fase amorfa (ACP) en la interfaz substrato-recubrimiento debido a que la primera capa de los recubrimientos se forma por partículas fundidas que impactan contra la superficie del substrato transfiriendo calor hacia la masa del substrato. Esta transferencia con el substrato es mayor que entre las capas del recubrimiento.
- La concentración de la fase amorfa en la interfaz provoca una disminución de la adherencia del recubrimiento y un fallo 100% adhesivo tras estar 24 horas en inmersión en SBF.
- Se confirma que el mecanismo de desgaste de los recubrimientos de HA es la fractura frágil y la delaminación probablemente causado por la estructura laminar de los recubrimientos y la presencia de poros y microfisuras que pueden facilitar la propagación de grietas.

4.6 Referencias

1. R. J. Furlong, J. F. Osborn. Fixation of hip prostheses by hydroxyapatite ceramic coatings. *J. Bone Joint. Surg.* 73(B), (1991), 741-745.
2. R. G. T. Geesink. Experimental and clinical experience with hydroxyapatite-coated hip implants. *Orthopedics.* 12, (1989), 1239-1242.
3. P. Ducheyne, K. E Healy. The effect of plasma-sprayed calcium phosphate ceramic coatings on the metal ion release from porous titanium and cobalt-chromium alloys. *J. Biomed. Mat. Res.* 22, (1988), 1137-1163.
4. L. L. Hench. Bioceramics. From concept to clinic. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 74, (1991), 1487-1510.
5. C. J. Mann, S. McNally, E. Taylor, J. A. N. Shepperd. A Retrospective clinical and Radiographic Review of 173 Hydroxyapatite-Coated Screw Cups UIT 5- to 10-Year Follow-Up, Showing Low Revision Rates for Fixation Failure. *J. Arthroplasty.* 17(7), (2002), 851-855.
6. M. T. Manley, W. N. Capello, J. A. D'Antonio, A. A. Edidin, R. G. T. Geesink. Fixation of acetabular cups without cement in total hip arthroplasty. A comparison of the three different implant surfaces at a minimum duration of follow-up of five years. *J. Bone Joint Surg.*, 80A (1998) 1175-1185.
7. Standard Specification for Composition of Hydroxylapatite for Surgical Implants. ASTM F1185-03. Annual Book of ASTM Standards. Volume: 13.01. American Society for Testing Materials. Philadelphia, Pa
8. E. Park, R. A. Condrate, D. Lee. Infrared spectral investigation of plasma sprayed coated hydroxyapatite. *Mat. Lett.* 36, (1998), 38-43.
9. F.J. Gil, M. P. Ginebra, J. A. Planell. Surface hardening by anodizing and heat treatments of Ti6Al4V alloys for articular prostheses. *Bio-Medical Mater. Eng.* 12, (2002), 271 – 281.
10. C.J. Liao, F.H. Lin, K.S. Chen, J.S. Sun. Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere. *Biomaterials.* 20, (1999), 1807-1813.
11. P. Hartmann, C. Jäger, St. Barth, J. Vogel, K. Meyer. Solid State NMR, X-Ray Diffraction, and Infrared Characterization of Local Structure in Heat-treated Oxyhydroxyapatite Microcrystals: An Analog of the Thermal Decomposition of Hydroxyapatite During Plasma-Spray Procedure. *J. Solid State Chem.* 160, (2001), 460-468.
12. T. Kijima, M. Tsutsumi. Preparation and Thermal Properties of Dense Polycrystalline Oxyhydroxyapatite *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (9–10), (1979), 455-460.
13. R. B. Heimann. Plasma-Spray Coating: Principles and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH (1996) ISBN-10: 3527294309. ISBN-13: 978-3527294305
14. O. Graßmann, R. B. Heimann. Compositional and microstructural changes of engineered plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V substrates during incubation in protein-free simulated body fluid. *J. Biomed. Mater. Res.* 53(6), (2000), 685-693.

15. M. T. Carayon, J. L. Lacout. Study of the Ca/P atomic ratio of the amorphous phase in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *J. Solid State Chem.* 172, (2003), 339-350.
16. P. V. Riboud. Composition and stability of apatites in the system CaO-P₂O₅-iron oxide-H₂O at high temperature. *Ann. Chim.* 8, (1973), 381-390.
17. C. H. Hsueh, A. G. Evans. Residual Stresses in Metal/Ceramic Bonded Strips. *J. Amer. Cer. Soc.* 68, (1985), 241-248.
18. J. M. Guilemany, S. Dosta, J. R. Miguel. The enhancement of the properties of WC-Co HVOF coatings through the use of nanostructured and microstructured feedstock powders. *Surf. Coat. Technol.* 201, (2006), 1180-1190.
19. Y. Zhu, K. Yukimura, C. Ding, P. Zhang. Tribological Properties of Nanostructured and Conventional WC-Co Coatings Deposited by Plasma Spraying. *Thin Solid Films* 388, (2001), 277-282.
20. Y. Fu, A. W. Batchelor, K. A. Khor. Fretting wear behavior of thermal sprayed hydroxyapatite coating lubricated with bovine albumin. *Wear*, 230, (1999), 98-102.