



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

ANEXO I

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)

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

Biomecánica, 13 (1), 2005, pp.16-39

Resumen:

En el siguiente artículo se hace un resumen de la evolución histórica y el estado actual de los biomateriales. En la actualidad la hidroxiapatita (HA) es ampliamente utilizada en la regeneración ósea ya que se trata del componente fundamental de la matriz inorgánica del tejido óseo de los vertebrados. Pese a que estudios clínicos han demostrado la evidencia de osteointegración de la hidroxiapatita (HA) su uso en substituciones óseas se ha limitado a aquellas aplicaciones que no soporten grandes cargas debido su carácter rígido y frágil inherente de los materiales cerámicos. Una solución eficaz a dicho problema ha sido recubrir los implantes metálicos con hidroxiapatita, de modo que se aunaron las propiedades bioactivas que presenta la hidroxiapatita, confiriendo a la superficie de los implantes metálicos la bioactividad de la que carecían, y las buenas propiedades mecánicas que ofrecen los metales, evitando los problemas de fragilidad de un implante totalmente cerámico. Otra ventaja que presentan los recubrimientos de implantes metálicos con biocerámicas es crear una barrera física contra la emisión de iones metálicos al tiempo que se favorece la unión directa entre implante y hueso sin necesidad de utilizar ninguna clase de cemento.

El proceso de recubrimiento de un metal por una cerámica es complejo y existen diversos métodos para realizarlo. De este proceso depende, en gran parte, el éxito clínico, ya que la calidad y la duración de la fijación en la interfaz del tejido óseo dependen en gran medida de la pureza, del tamaño de partícula, de la composición

química del recubrimiento, del espesor de la capa y de las características superficiales del sustrato. Varias técnicas se han estudiado para producir recubrimientos de hidroxiapatita, entre las que se encuentran el “dip coating”, la deposición electroforética, las rutas biomiméticas, la “sputerización iónica” o la proyección térmica entre otras.

La obtención de recubrimientos de hidroxiapatita por proyección térmica por plasma es el método más usado industrialmente. La proyección por plasma atmosférico (APS) presenta el gran inconveniente de degradar térmicamente las partículas de HA generando una fase amorfa y otras fases de fosfato de calcio que pueden ser resorbidas por el cuerpo degradando rápidamente el recubrimiento y comprometer el implante.

La proyección de HA mediante técnicas en las partículas alcanzando temperaturas menores como la proyección térmica por alta velocidad (HVOF) permite que las partículas no se fundan excesivamente durante el vuelo, consiguiendo un recubrimiento con una microestructura similar a la del polvo de partida con un alto grado de cristalinidad. Para ello se necesita optimizar las condiciones de proyección para obtener un recubrimiento con buenas propiedades mecánicas. En el siguiente artículo se presenta la proyección térmica por alta velocidad (HVOF) se presenta como una alternativa para obtener recubrimientos de gran calidad conservando las mismas ventajas que APS, gracias a la combinación de elevadas velocidades de partícula (acortando los tiempos de residencia dentro de la llama) y de temperaturas moderadas. La transferencia de energía térmica a las partículas será menor y, por lo tanto, puede evitar la formación de fases amorfas y mejorar la adhesión del recubrimiento.

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)

J. FERNÁNDEZ, J. M. GUILMANY, M. GAONA

CPT Centro de Proyección Térmica. Departamento de Ingeniería Química y Metalúrgica.
Universidad de Barcelona.

Resumen:

Aunque el uso de biomateriales se remonta a la antigüedad, no fue hasta el siglo XX cuando se empezaron a utilizar los materiales biocerámicos en aplicaciones ortopédicas y dentales debido a las similitudes con los componentes que se encuentran en los tejidos duros. Pese a que estudios clínicos han demostrado la evidencia de osteointegración de la hidroxiapatita (HAp) su uso se ha limitado a aquellas aplicaciones que no soporten grandes cargas debido su carácter rígido y frágil. Una solución fue recubrir metales de manera que se aunaron las propiedades bioactivas que presenta la hidroxiapatita y las buenas propiedades mecánicas que ofrecen los metales, evitando los problemas de fragilidad de un implante totalmente cerámico.

El recubrimiento de un metal con HAp es un proceso complejo y de él depende, en gran parte, el éxito clínico del implante. La proyección por plasma atmosférico (APS), aunque se trata de la técnica más utilizada por la industria, presenta el inconveniente de degradar térmicamente las partículas de HAp generando una fase amorfa y otras fases de fosfato de calcio que pueden ser resorbidas por el cuerpo degradando rápidamente el recubrimiento y comprometer el implante. La proyección térmica por alta velocidad (HVOF) se presenta en este trabajo como una alternativa para obtener recubrimientos de gran calidad conservando las mismas ventajas que APS.

Palabras claves: Biomateriales, Biocerámicas, Recubrimiento, Proyección Térmica, Proyección Térmica por Plasma (APS), Proyección Térmica por Alta Velocidad (HVOF).

Introducción

La esperanza de vida de la población ha ido aumentando paralelamente a los avances en biomedicina. Para mantener la calidad de vida en una población cada vez más longeva se ha necesitado la evolución de la medicina y de la cirugía, como por ejemplo la cirugía ortopédica. Los materiales usados en implantes o prótesis son por definición biomateriales[1]

Correspondencia:

J. Fernández, J. M. Guilemany, M. Gaona
CPT Centro de Proyección Térmica. Departamento de
Ingeniería Química y Metalúrgica.
Universidad de Barcelona.
C/Martí i Franquès, 1.
E-08028 Barcelona. Spain.
e-mail: cpt-cmem@ub.edu

Los biomateriales se definen, según el acuerdo alcanzado en el Consensus Conference of the European Society for Biomaterials celebrado en Chester (Inglaterra) en Marzo 1986, como “cualquier sustancia o combinación de sustancias (a excepción de los fármacos), de origen natural (tejidos bovinos o porcinos, proteínas del tejido conectivo) o sintético (metales, polímeros o cerámicas), que pueden ser usados por algún período, como todo o como una parte de un sistema que trata, aumenta, o reemplaza algún tejido, órgano o función de cuerpo” [2].

Las funciones básicas de este tipo de materiales incluyen la asistencia en la regeneración celular, la sustitución de una parte del cuerpo que ha perdido su función natural debido a un traumatismo o enfermedad o, simplemente, mejorar dicha función

o corregir anomalías. El uso de biomateriales reemplazando tejidos, en órganos o en sistemas se resume en las tablas 1 y 2 [3].

En las figuras 1 [4] y 2 [5] se muestran un ejemplo de stent y un marcapasos.

Evolución histórica de los biomateriales

El uso de materiales no biológicos en el campo de la medicina se remonta al antiguo Egipto y a las civilizaciones clásicas de Roma y Grecia, donde se han encontrado evidencias del uso de metales en el tratamiento de heridas. En la Europa del siglo XVI ya se empleaba oro y plata para la reparación de defectos dentales y, posteriormente, se utilizaron alambres de hierro para la inmovilización de fracturas óseas. El uso de biomateriales no repercutió en la medicina hasta finales del siglo XIX cuando se empezaron a usar ampliamente debido a las mejoras en las técnicas quirúrgicas, entre las que destacan el desarrollo de la anestesia, el descubrimiento de los rayos X en 1895 por el Dr. Wilhelm Conrad Roentgen y la cirugía en condiciones estériles desarrollada por el Dr. Joseph Lister en la década de 1860.

Los primeros implantes realizados con éxito clínico fueron reparaciones del esqueleto, por lo que se desarrollaron nuevas aleaciones para aumentar la resistencia a la corrosión y a la degradación del medio fisiológico, ya que los metales perdían rápidamente las propiedades mecánicas para cumplir la función para la que fueron diseñados. Una de las primeras aleaciones usadas fueron las de CoCr y los aceros inoxidable austeníticos (tipo 18-8) desarrollados hacia 1930. La utilización de aceros inoxidable austeníticos permitió realizar la primera cirugía de rodilla con éxito. Mejoras substanciales, en la resistencia a la corrosión de

los aceros inoxidable, fue la incorporación de molibdeno en su composición química y posteriormente la reducción de la cantidad de carbono (un ejemplo es el acero inoxidable AISI 316L) [6]. A finales del siglo XX se empezó a comercializar titanio y aleaciones de titanio (Ti6Al4V), después que el biólogo sueco Per Ingmar Branemark descubriera en la década de los 60 las propiedades de biocompatibilidad y osteointegración del titanio mientras realizaba una investigación sobre la cicatrización del hueso. Para ello, introdujo en la cavidad ósea de un conejo un cilindro de titanio en el que colocó una pequeña cámara óptica. Cuando unos meses después intentó extraer el artilugio metálico no pudo ya que se había unido al hueso del animal. A este fenómeno lo llamó osteointegración [7].

Los materiales poliméricos en el campo de la medicina han sido usados desde la antigüedad. Se ha encontrado evidencias en papiros egipcios del uso de lino para suturar heridas. Los conocimientos de la medicina egipcia, nos han llegado a través de los papiros médicos, que llevan los nombres de sus descubridores, del lugar donde fueron hallados o de los museos donde se encuentran. El papiro de Edwin Smith, de contenido quirúrgico, contiene una extraordinaria precisión en sus descripciones y detalles de las afecciones quirúrgicas (heridas, fracturas óseas, luxaciones, quemaduras, abscesos, tumores) que se pueden producir de la cabeza a los pies y una descripción minuciosa de instrumental quirúrgico. Este papiro es considerado como un tratado de Cirugía de Urgencias. A partir del siglo II se empezaron a usar cuerdas de tripa para suturar, y más tarde, ya en el siglo XI se usó hilos de seda para dicha aplicación. En la actualidad se utilizan una gran variedad de materiales poliméricos



Figura 1. Ejemplos de stents



Figura 2. Ejemplo de marcapasos

TABLA 1	
Órgano	Ejemplos
Corazón	Marcapasos, válvulas artificiales, corazón artificial
Pulmones	Máquina de oxígeno
Ojos	Lentes de contacto, lentes intraoculares
Orejas	Estribos artificiales, implantes de hueso de caracol.
Hueso	rodillos intramedulares
Riñón	Máquinas de diálisis
Vejiga	Catéteres, stents.

Tabla 1: Uso de biomateriales en órganos

TABLA 2	
Sistemas	Ejemplos
Esqueleto	implantes de articulaciones, cajas intervertebrales
Muscular	Suturas, estimulador muscular
Digestivo	Suturas
Circulatorio	Válvulas de corazón artificial, venas artificiales, dispositivos asistencia ventricular
Respiratorio	Máquinas respiratorias
Integumentario	Suturas, vendajes en quemaduras, piel artificial
Urinario	Catéteres, máquinas de diálisis, stent
Nervioso	Drenajes, marcapasos, estimuladores nerviosos
Endocrino	Isletas células pancreáticas encapsuladas
Reproductivo	Mamoplastias

Tabla 1: Uso de biomateriales en sistemas

para suturas, dispositivos farmacéuticos e implantes entre los que cabe destacar el ácido glicólico (PGA), el ácido láctico, el polietileno o el poliéster como polímeros sintéticos o la albúmina y el colágeno como polímeros naturales. En el siglo XX, concretamente durante la II Guerra Mundial, se observó que los pilotos no sufrían pérdida de visión después de inclusiones oculares de polimetilmetacrilato (PMMA) de las ventanas de los aviones. En la actualidad el PMMA se utiliza en implantes de córnea y como cemento para la fijación de prótesis ortopédicas cementadas. En la cirugía total de cadera (total hip replacement, THR) se utiliza polietileno de alto peso molecular (UHMWPE) para los cotilos de la prótesis no cementadas.

El uso de las cerámicas en aplicaciones médicas se ha centrado en el campo de la ortopedia y en odontología. El primer uso de un material cerámico en medicina documentado fue la utilización de yeso mate ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en 1892. La elección de este material se basó en su baja reacción con los tejidos adyacentes y en su capacidad de reemplazarse por tejido nuevo a una velocidad similar a la de su resorción. El uso con éxito del tricalcio fosfato ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, TCP) se documentó en 1920 cuando Albee y Morrison [8] realizaron estudios donde la reparación de defectos óseos inyectando β -TCP en conejos se aceleró de 41 días a 31. Un factor importante en la investigación y el desarrollo de los biomateriales durante el siglo XX fue la rehabilitación de inválidos tras la II Guerra Mundial juntamente con la aparición de los antibióticos, el desarrollo de las técnicas asépticas y la observación clínica. En las décadas de los 40 y 50, la investigación y el desarrollo de implantes fue un campo exclusivo de los cirujanos. La era moderna de los materiales cerámicos en aplicaciones biomédicas se desarrolló a finales de la década de los 60 cuando se empezaron las investigaciones centradas en la síntesis y el análisis de hidroxiapatita para comprender el comportamiento de las apatitas biológicas [9]. La fragilidad inherente de las cerámicas limitó la competencia de estas con los materiales metálicos y los polímeros en el campo de la bioingeniería.

La época actual de los reemplazos articulares se inició en los años 60, con la divulgación de la artroplastia de cadera de Charnley, quien publicó en la revista Lancet su experiencia con una prótesis de vástago femoral metálico y una copa acetabular de polietileno de alta densidad, fijando ambos componentes al hueso con metilmetacrilato (cemento ortopédico). Más tarde en los años 70 se

desarrolló el reemplazo articular de rodilla y posteriormente aparecieron los reemplazos protésicos de hombro, codo, muñeca, tobillo y articulaciones de los dedos.

Estado de los biomateriales en el campo de la ortopedia

El mercado mundial de biomateriales mueve alrededor de 23.000 millones de euros donde las aplicaciones dentales y ortopédicas representan el 55 % de este mercado. La venta de productos ortopédicos a nivel mundial excedió los 12.000 millones de euros en el año 2000 y aumentó un 12% respecto el año 1999 [10] y se prevé que seguirá ascendiendo debido al aumento de la esperanza de vida de la población y al aumento de lesiones causadas por accidentes de tráfico en la población joven.

Entre los implantes más comunes se encuentran las prótesis ortopédicas (rodilla, clavícula, articulación de la cadera, columna vertebral o clavos de fijación), implantes cardiacos (válvulas de corazón y marcapasos), implantes para tejidos blandos (implantes de silicona para fines estéticos o colágeno inyectable), implantes dentales y relleno de tejido óseo en la cavidad bucal.

El uso de prótesis metálicas en cadera y rodilla ha sido uno de los grandes éxitos de la cirugía moderna ya que ha mejorado la calidad de vida de personas que sufren artrosis, una enfermedad degenerativa de las articulaciones que puede desencadenar una pérdida total del movimiento de la articulación que puede recuperarse con la implantación de una prótesis. La artrosis es una enfermedad de las articulaciones que afecta principalmente al cartílago y lo debilita, de manera que permite que los huesos friccionen entre si provocando dolor y rigidez y limitando los movimientos articulares [11]. HTan solo en Estados Unidos se realizan aproximadamente 168.000 cirugías de reemplazo de cadera en un año.

Existen dos tipos de mecanismos de anclaje en prótesis: las prótesis cementadas usan un cemento especial para ajustarse al hueso sano, mientras que las no cementadas se encajan directamente en la cavidad ósea. En la Tfigura 3 [12] se muestra una prótesis no cementada. Normalmente en pacientes menores de 65-70 años se recomienda la utilización de prótesis no cementadas ya que permiten que el hueso se regenere y se adhiera a la prótesis proporcionando una fijación duradera.

En pacientes más longevos se recomienda la utilización de prótesis que se fijan al hueso con cemento (prótesis cementadas). Esto es debido a

que la calidad del hueso en pacientes mayores es peor y, por lo tanto, no tiene la capacidad de adherirse a la prótesis. En algunas personas también se pueden implantar prótesis mixtas en que una parte se fija a hueso sin cemento y la otra es cementada. Este tipo de prótesis se llaman prótesis híbridas.

Clasificación de los biomateriales

Los biomateriales son aquellos materiales elegidos específicamente para ser usados en la fabricación de implantes, prótesis y órganos artificiales, así como para cumplir una determinada función fisiológica en el organismo. Dichos materiales no irritan los tejidos, no provocan respuestas inflamatorias anormales, no incitan reacciones alérgicas o inmunológicas y no son causas de cáncer [13].

Hay muchas maneras de clasificar los biomateriales. Una clasificación común es según la función fisiológica que ejercen en el cuerpo humano. Existen 4 tipos de respuesta de los tejidos a un implante. Si el material es tóxico el tejido circundante muere. Si el material no es tóxico y biológicamente inactivo (casi inerte) se forma un tejido fibroso de espesor variable alrededor del implante. Cabe notar que ningún material implantado en un organismo vivo es completamente inerte ya que todos los materiales provocan alguna reacción del organismo. Si el material es bioactivo (no tóxico y biológicamente activo) se forma un enlace entre el material y el tejido. Por último, si el material no es tóxico y se disuelve, el tejido contiguo lo reemplaza.

Los materiales bioinertes no reaccionan químicamente con compuestos químicos locales por que ya han reaccionado anteriormente con otra sustancia más reactiva, por lo que generalmente

se tratan de óxidos como el óxido de aluminio (alúmina), el óxido de zirconio (circona) y algunos aluminatos de calcio. Como se ha dicho anteriormente hay que considerar que ningún material es completamente inerte cuando es implantado en un organismo. Los materiales bioinertes no se disuelven en el organismo, y en caso que algún fragmento de material se desprendiera, no afecta a las células. Se ha observado una fuerte adsorción de moléculas del organismo sobre la superficie de estos materiales por lo que éstas permiten el crecimiento de tejido óseo cerca de la superficie. Este fenómeno se conoce como osteogénesis por contacto, pero no existe evidencia sobre el metabolismo y la proliferación de células ni reacciones controladas por enzimas. El principal problema que presentan estos biomateriales es que no quedan bien fijados, lo que provoca microdesplazamientos en la prótesis, durante el movimiento del paciente, provocando dolor [14].

Los materiales biotolerables, a diferencia de los bioinertes, provocan una osteogénesis a distancia. Este proceso se caracteriza por la formación de tejido óseo nuevo a partir de células osteoformadoras (osteoblastos) a una cierta distancia del implante, de modo que se forma una capa de tejido conectivo que separa el implante del hueso. Dentro de este grupo se encuentran muchos metales, como el acero inoxidable o las aleaciones de Co-Cr, así como otros materiales como el polimetilmetacrilato [15].

Los materiales bioactivos son aquellos que presentan propiedades osteoconductoras, es decir, tienen la capacidad de hacer crecer tejido óseo y establecer un enlace físico-químico con éste [16]. Este proceso se conoce por osteogénesis de unión. Entre estos materiales se encuentra la hidroxiapatita [17, 18].



Figura 3: Ejemplo de vástago de titanio de una prótesis no cementada

(BiHAPro™ Modular Hip System, Biomet Merck)

En la figura 4 se muestra de forma esquematizada la función biológica de estos materiales. En la figura 4 (a) se muestra el comportamiento de un material bioinerte, en la figura (b) un material biotolerante y en azul esta representado el tejido conectivo que se forma entre el implante y el hueso. Por último en la figura 4 (c) se muestra un material bioactivo donde el implante promueve la regeneración ósea.

Si el biomaterial es capaz de provocar la regeneración del hueso por la producción ósea desde las células en el sitio del defecto, se dice que tiene propiedades osteoinductivas. En este caso, el material permite aceptar y conducir el crecimiento óseo a través de él, por lo que se trata de una propiedad pasiva de un biomaterial. El crecimiento se realiza por invasión vascular y celular a partir de hueso vivo del receptor. Los biomateriales osteoconductivos, a diferencia de los osteoinductivos, son capaces de regenerar el tejido óseo en los lugares que corresponde mediante la estimulación de la diferenciación celular para la síntesis de matriz ósea mineralizada [19].

Los biomateriales utilizados para implantes óseos generalmente han de cumplir las siguientes propiedades [20]:

- Alta biocompatibilidad, no causando respuestas inflamatorias o tóxicas.
- Propiedades mecánicas cercanas al hueso.
- Procesado y producción económicamente viable.

Otra clasificación común es según su estructura y su composición química. En dicho caso los biomateriales se dividen en: Metales, biocerámicas, polímeros y composites. Este artículo se centrará en las biocerámicas.

Biocerámicas: Características generales y campos de aplicación

Los materiales cerámicos se pueden clasificar, según sus aplicaciones, en: vidrios, productos estructurales de arcilla, porcelanas, refractarios, abrasivos, cementos y cerámicas avanzadas de reciente desarrollo entre las que se encuentran las biocerámicas. En la industria biomédica los materiales cerámicos han sido usados en instrumental de diagnóstico, en termómetros, en restauraciones en terapéutica dental o en implantología entre otras aplicaciones.

Las biocerámicas no son tóxicas y son aceptadas por el sistema inmunológico presentando propiedades de osteointegración. Este tipo de materiales son los más parecidos al componente mineral del hueso, por lo que sus expectativas de aplicación en el campo de la ortopedia son muy amplias

Según el mecanismo de unión entre el tejido circundante y el material las biocerámicas se clasifican en: Bioinertes, biorresorbibles y bioactivos [21] Las cerámicas bioinertes son aquellas que provocan la formación de una cápsula fibrosa entre el tejido y el implante, mientras que las bioactivas son las que provocan una respuesta específica entre el tejido y el material y se forma un enlace entre ellos. Las cerámicas biorresorbibles son reabsorbidas en parte por el organismo después de ser implantadas debido a la rotura de los enlaces y su destrucción o modificación, en un medio tan agresivo como son los fluidos corporales. El objetivo de dichas biocerámicas es que vayan siendo substituidas por el tejido óseo, lo que implica una correlación entre la velocidad de reabsorción y la generación de hueso nuevo

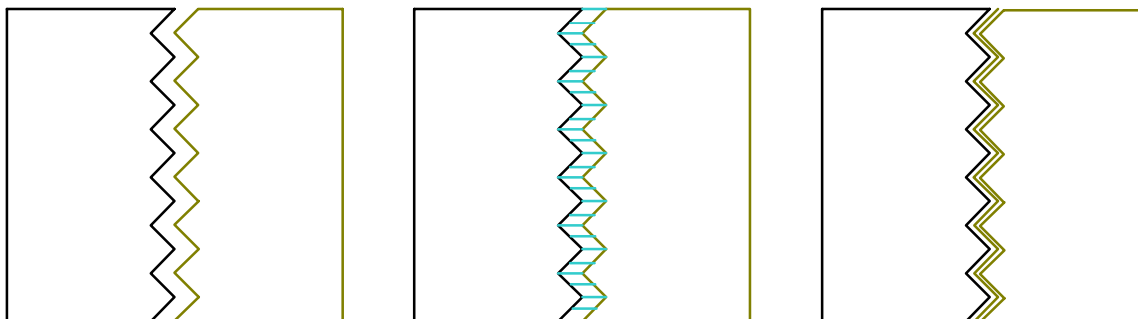


Figura 4: Comportamiento esquematizado de (a) material bioinerte, (b) material biotolerante y (c) material bioactivo.

Según el tipo de interacción entre la prótesis y los tejidos duros las biocerámicas se clasifican en 4 tipos como se resume en la tabla 3[21]:

El mayor inconveniente de estos materiales es su carácter rígido y frágil por lo que su uso se ha limitado a aquellas aplicaciones que no soporten grandes cargas, como en el defectos óseos, en el recubrimiento de implantes dentales y articulaciones metálicas y en la cirugía del oído medio. Actualmente se está investigando la aplicación de estos materiales en otros campos como en cementos óseos, la utilización de las biocerámicas como refuerzos en forma de fibras y partículas en composites, la preparación de mezclas bifásicas

para obtener componentes similares a las apatitas biológicas, la ingeniería de tejidos y la obtención de materiales nanoestructurados [22].

Fosfatos de calcio. La Hidroxiapatita

El término apatita fue asignado por vez primera, a minerales, en 1788 por Werner [23] y actualmente se utiliza para nombrar los sólidos cristalinos con una fórmula estequiométrica $M_{10}(RO_4)_6X_2$, donde M es un catión Ca^{2+} , R corresponde a un catión P^{5+} y X o corresponde a un grupo hidroxilo o a un anión halógeno como el fluoruro [24].

Con el desarrollo de la difracción de rayos X se corroboró que la fase inorgánica del hueso era una

TABLA 3			
Tipo de biocerámica	Tipo de interacción	Características Propiedades	Ejemplos
1	Unión morfológica: Crecimiento de hueso en las irregularidades de la superficie o press fitting en un defecto.	<ul style="list-style-type: none"> • Densa • No porosa • Casi inerte 	<ul style="list-style-type: none"> • Al_2O_3 (mono y policristalina)
2	Unión biológica: Crecimiento interno del tejido en los poros (100 a 150 μm) sobre la superficie o a través de todo el implante. El área interfacial entre el implante y los tejidos resulta ser una resistencia inercial para mover el dispositivo en el tejido.	<ul style="list-style-type: none"> • Porosa • Casi inerte 	<ul style="list-style-type: none"> • Al_2O_3 (porosa y policristalina) • Recubrimientos porosos de hidroxiapatita sobre metales
3	Unión bioactiva: Unión directa mediante enlace químico con el hueso	<ul style="list-style-type: none"> • Densa • No porosa • Superficie reactiva 	<ul style="list-style-type: none"> • Vidrios bioactivos • Vitrocerámicas bioactivas • Hidroxiapatita • Bioglass
4	Resorbibles o reabsorbibles: Degradación gradual siendo reemplazados por tejido huésped natural.	<ul style="list-style-type: none"> • Densos • Porosa o no porosa 	<ul style="list-style-type: none"> • Sulfato cálcico • Tricalcio fosfato • Fosfatos de calcio

Tabla 3: Clasificación de las biocerámicas

apatita [25]. La composición del hueso humano es diferente según la función que tenga, la edad de la persona, las enfermedades e incluso de la alimentación. La fase mineral o inorgánica constituye el 60-70% del hueso, la fase orgánica representa el 20-35% y el resto es agua [26]. La fase mineral de los huesos y de los dientes se compone de varios fosfatos de calcio y se considera que un 65% de esta fase inorgánica es hidroxiapatita (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) aunque no en su fórmula estequiométrica perfecta. Mediante difracción de rayos X y de neutrones se reveló que la hidroxiapatita cristaliza en una estructura cristalina hexagonal, grupo espacial $\text{P6}_3/\text{m}$, con unos parámetros de celda $a=9,432 \text{ \AA}$ y $c=6,881 \text{ \AA}$ [27]. En la figura 5 [28] se muestra la red cristalina de la hidroxiapatita. Su estructura puede considerarse una matriz de aniones fosfato (PO_4^{3-}) donde 6 iones

Ca^{2+} forman dos triángulos equiláteros centrados en el eje de rotación helicoidal, a la misma altura que el P de los grupos fosfato, y los otros 4, apilados de dos en dos, forman los planos verticales en medio de la celda. Los grupos hidroxilo (OH^-) están colocados en los huecos de los triángulos equiláteros [29].

La HAp en la naturaleza suele presentar numerosas sustituciones y tiende a no mantener la estequiometría. La técnica de rayos X junto a análisis químicos de la apatita del esmalte dental demostraron que es una forma impura de hidroxiapatita donde grupos carbonato o algún halógeno, como el fluoruro o el cloruro, pueden sustituir algún grupo fosfato o hidroxilo respectivamente [30]. Las propiedades físicas y mecánicas de la hidroxiapatita se resumen en la tabla 4 [31, 32].

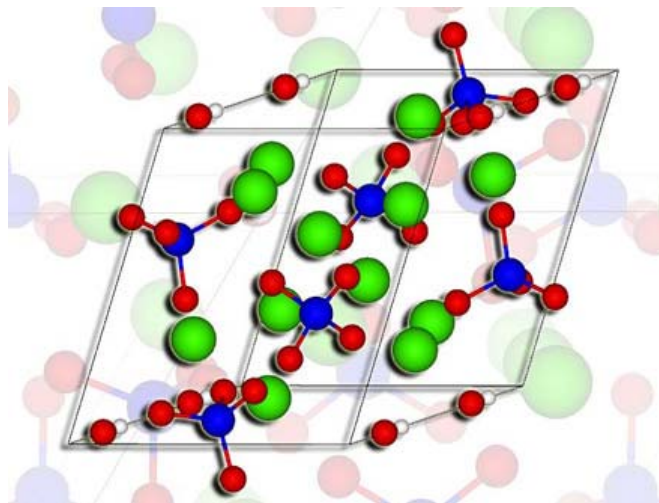


Figura 5. Red cristalina de la hidroxiapatita

Propiedades (unidades)	Valor para la HAp
Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3.15
Módulo de Young (Gpa)	90
Dureza Knoop (MPa)	3450
Resistencia a la tracción (MPa)	120
Resistencia a la compresión (MPa)	430
Coefficiente de expansión térmica ($\times 10^{-6} \text{ K}$)	11-15
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	1660

Tabla 4. Propiedades físicas y mecánicas de la hidroxiapatita

Se atribuye a Albee y Morrison, en 1920 [8], la primera publicación de la utilización de fosfato de calcio en forma de polvo para acelerar la formación del callo óseo en fracturas. El interés de la utilización de cerámicas para aplicaciones ortopédicas y dentales creció a finales de la década de los 60's debido a las similitudes a los componentes que se encuentran en el tejido óseo y en las piezas dentales. En 1981 la hidroxiapatita fue introducida comercialmente en forma de gránulos para aplicaciones en cirugía maxilofacial. Estudios clínicos demostraron la evidencia de osteointegración de la HAp, es decir, la capacidad de unirse directamente a través de un enlace químico con el hueso contiguo.

Recubrimientos biocerámicos

La utilización de prótesis e implantes metálicos, en todas aquellas aplicaciones clínicas que requieran soportar cargas, puede provocar roturas debido a la diferencia entre las propiedades mecánicas del hueso natural y del implante. Es bien conocido que para conseguir el éxito clínico de un implante se necesita una interfaz estable con los tejidos circundantes y a su vez ser compatible con las propiedades mecánicas de los tejidos naturales. El módulo elástico del hueso es del orden de 17 GPa, mientras que los materiales metálicos bioinertes tienen módulos de 110-124 GPa (aleaciones de titanio), 210 GPa (acero inoxidable) y 240 GPa (aleaciones de cobalto-cromo). Esta discrepancia, de acuerdo con la ley de Wolf, causa una repartición desproporcionada en la tensión aplicada. Como consecuencia, el material metálico puede causar un enlace tensionado y el hueso en contacto con el implante se debilita. Otro efecto negativo en la utilización de materiales metálicos como implantes es el desprendimiento de iones metálicos que pueden ser tóxicos o perjudiciales, como en el caso del Ti (metalosis).

Por otra parte, a causa de la baja resistencia a la fractura y la fragilidad inherente de los materiales biocerámicos su uso está restringido, generalmente, a áreas que soporten cargas bajas. Una solución eficaz a dicho problema ha sido recubrir los implantes metálicos con materiales biocerámicos. En el caso de los recubrimientos de hidroxiapatita se unieron las propiedades bioactivas que presenta la hidroxiapatita, confiriendo a la superficie de los implantes metálicos la bioactividad de la que carecían, y las buenas propiedades mecánicas que ofrecen los metales, evitando los problemas de fragilidad de un implante totalmente cerámico. Otra ventaja que presentan los recubrimientos de

implantes metálicos con biocerámicas es crear una barrera física contra la emisión de iones metálicos al tiempo que se favorece la unión directa entre implante y hueso sin necesidad de utilizar ninguna clase de cemento.

Técnicas para depositar recubrimientos de HAp

El recubrimiento de un metal con HAp es un proceso complejo y de él depende, en gran parte, el éxito clínico del implante ya que la calidad y la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento dependen de su naturaleza, la pureza, la composición química y el espesor, entre otros factores, del recubrimiento y de las características superficiales del sustrato [22].

En los últimos años se han desarrollado diversas técnicas para la deposición de hidroxiapatita sobre un sustrato metálico. Entre estas técnicas se encuentran la deposición por sputtering de haz de electrones, la ablación láser, los métodos dinámicos de mezclado, el "Dip coating", los métodos sol-gel, la deposición electroforética, los recubrimientos biomiméticos, el Prensado Isostático en Caliente (HIP) y la Proyección Térmica. En la tabla 5 [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41] están resumidas algunas de las técnicas y características más importantes para la deposición de hidroxiapatita sobre un sustrato metálico, así como las ventajas y desventajas de cada una.

Los requisitos mínimos para los recubrimientos de HAp han sido especificados por las normas ISO, las normas ASTM y las normas de la Food and Drug Administration (FDA). Dichas especificaciones se resumen en la tabla 6 [42, 43, 44, 45]:

La proyección térmica

Las técnicas de Proyección Térmica permiten recubrir todo tipo de geometrías y grandes superficies, siendo además un proceso rápido y económico. Estas técnicas se basan en conferir, al material a proyectar (en forma de polvo o varilla), suficiente energía térmica, obtenida bien sea a partir de una combustión de gases, de un arco voltaico o por la recombinación de gases plasmágenos. El material fundido o parcialmente fundido es proyectado, sobre el sustrato, con una alta energía cinética formando un recubrimiento compacto por agregación de las partículas proyectadas [46]. Un esquema de un proceso de proyección térmica se muestra en la figura 6 [47].

Las primeras partículas proyectadas al llegar a la superficie del sustrato van solidificando y recubriendo las irregularidades del mismo [48]. Los

TABLA 5			
TÉCNICA	Espesor	Ventajas	Inconvenientes
Deposición por Sputtering de Haz de Electrones	0.5-3 μm	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimientos con espesores uniformes. • Recubrimientos densos 	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempos largos • Recubrimientos amorfos.
Ablación Laser	0.05-5 μm	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimientos densos y porosos. • Recubrimientos cristalinos 	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica en desarrollo
Métodos Dinámicos De Mezclado	0.05 -1.3 μm	<ul style="list-style-type: none"> • Alta adherencia entre el recubrimiento y el sustrato 	<ul style="list-style-type: none"> • Técnica en desarrollo • Caro • Recubrimientos amorfos
Dip Coating	0.05-0.5 mm	<ul style="list-style-type: none"> • Barato • Rápido • Recubrir diferentes geometrías 	<ul style="list-style-type: none"> • Altas temperaturas de sinterización. • Descomposición HAp
Método Sol-Gel	<1 μm	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrir diferentes geometrías • Temperaturas bajas • Relativamente económico, ya que los recubrimientos son finos 	<ul style="list-style-type: none"> • Atmósferas controladas • Materias primas caras
Deposición Electroforética	0.1-2.0 mm	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimientos con espesores uniformes. • Velocidad de deposición rápidas • Recubrir diferentes geometrías 	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimientos presentan fisuras • Altas temperaturas de sinterización. • Descomposición HAp
Recubrimientos Biomiméticos	< 30 μm	<ul style="list-style-type: none"> • Temperaturas bajas • Formación de apatitas similares a la del hueso • Recubrir diferentes geometrías • Posible incorporación de componentes formadores de hueso 	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempos largos • Control de la solución SBS (pH) y continua regeneración
Prensado Isostático En Caliente (HIP)	0.2-20 mm	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrimientos densos 	<ul style="list-style-type: none"> • No recubrir diferentes geometrías • Elevadas temperaturas • Desajuste en expansión térmica • Diferencias en las propiedades elásticas • Caro
Proyección Térmica	50 μm -2mm	<ul style="list-style-type: none"> • Recubrir diferentes geometrías • Relativamente económico. 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevadas temperaturas • Descomposición HAp

Tabla 5: Técnicas para depositar HAp sobre un sustrato metálico

mecanismos de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato se clasifican en tres categorías:

- *Unión mecánica:* Unión que aparece cuando una partícula, en estado plástico, impacta sobre la superficie del sustrato previamente chorreada y queda unida por la rugosidad de éste.
- *Unión metalúrgica:* Debido a la elevada energía cinética de las partículas proyectadas puede darse procesos de interdifusión en la interfaz sustrato-recubrimiento e incluso formarse un

nuevo compuesto. Esta unión se verifica principalmente en sustratos de titanio.

- *Unión física:* Unión débil entre el sustrato y el recubrimiento por fuerzas de Van der Waals.

Posteriormente las partículas siguen llegando y se acumulan sobre las primeras capas del recubrimiento. Estas partículas llegan más o menos fundidas según las condiciones energéticas que tengan. La formación de poros en el recubrimiento se debe a dos motivos. El primero es debido a las

TABLA 6	
Propiedad	Especificación
Espesor	Recomendado entre 50-150 μm
Cristalinidad	Superior a 62 %
Pureza	Superior al 95 %
Relación Ca/P	1.67-1.76
Densidad	2.98 g/cm^3
Concentración metales pesados	Menor a 50 ppm
Tensión normal	Superior a 50,8 MPa
Tensión de cizalla	Superior a 22 MPa
Abrasión	No especificado

Tabla 6: Especificaciones de los recubrimientos de HAp según la International Organization for Standardization (ISO) y la American Standard Testing Materials (ASTM).

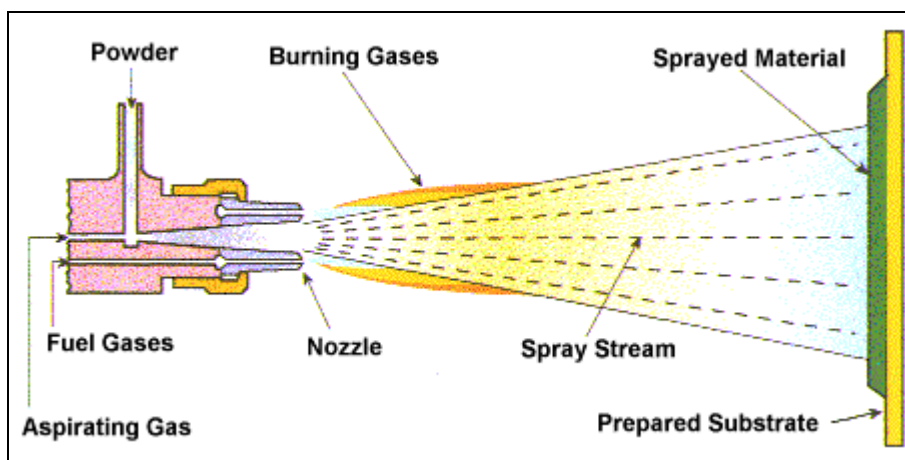


Figura 6: Esquema de un proceso de Proyección Térmica

salpicaduras que pueden producir las partículas fundidas o semi-fundidas en el momento del impacto, ya que se favorece la retención de aire entre partículas. El segundo motivo es que las partículas que impactan sin fundir (partículas frías) forman, a su alrededor, zonas porosas por mala adaptación al conjunto de *splats* ya solidificados. Hay zonas oxidadas (si el material tiene tendencia a la oxidación) que pueden ser origen de grietas o puntos débiles bajo tensiones o ambientes corrosivos respectivamente. El grado de oxidación es dependiente de la técnica de proyección empleada. En la figura 7 [49] se muestra un esquema de un recubrimiento.

La historia de la Proyección Térmica se remonta al año 1911 cuando M. U. Schoop proyectó estaño y plomo sobre un sustrato metálico para mejorar la resistencia a la corrosión de este. La técnica que utilizó consistía en fundir el estaño y el plomo en un crisol y proyectarlo atomizado, mediante un gas comprimido, sobre la superficie a recubrir donde solidificaba. Posteriormente, el Dr. Schoop diseñó una pistola donde se usaba oxígeno y acetileno como fuente de energía para fundir las partículas y aire comprimido para proyectar el material fundido sobre la superficie del sustrato. En la actualidad las

técnicas más utilizadas en proyección térmica son la proyección de polvo por combustión (Flame Spray), la proyección de hilo por combustión (Flame wire), la proyección de hilo por arco eléctrico (wire arc), la proyección por plasma (Plasma Spray), la proyección por detonación (D-Gun) y la proyección térmica por alta velocidad (HVOF) [50].

Tradicionalmente, la técnica de proyección térmica empleada para la proyección de hidroxiapatita ha sido la Proyección Plasma en Vacío (Vacuum Plasma Spray, VPS), que proporciona recubrimientos de composición adecuada y elevado índice de cristalinidad, aunque a un coste elevado. Sin embargo, en la última década, los equipos de Plasma Atmosférico (Atmospheric Plasma Spray, APS) y los de alta velocidad (High Velocity Oxy-Fuel, HVOF) han permitido, con un control apropiado de los parámetros de proyección, la obtención de recubrimientos de hidroxiapatita con propiedades químicas comparables a los obtenidos por VPS a un coste notablemente inferior.

Proyección térmica por plasma atmosférico

La Proyección Térmica por Plasma Atmosférico (APS) se basa en generar un plasma a partir de

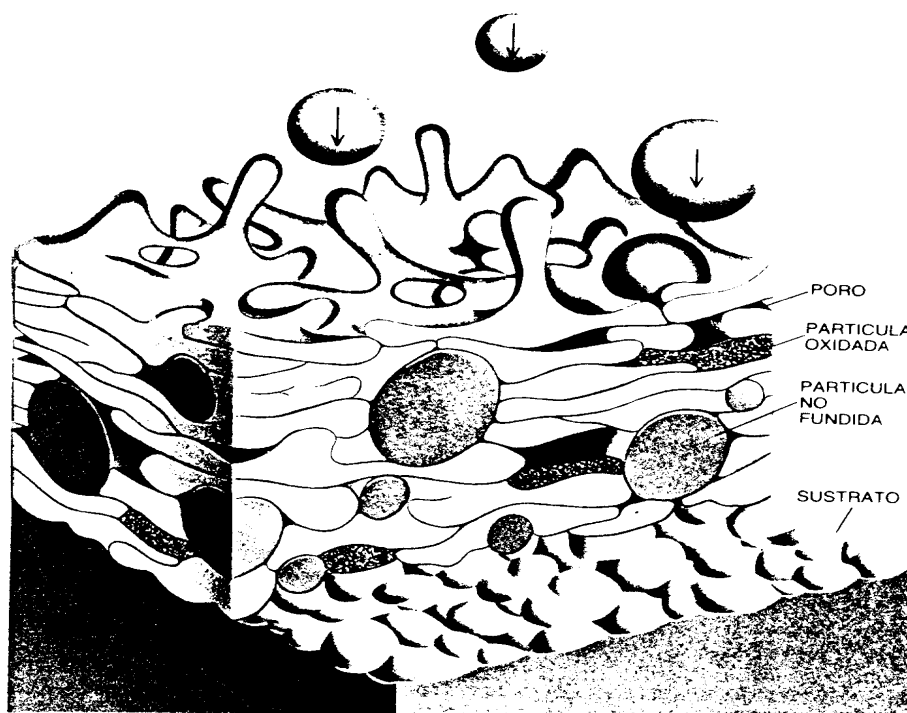


Figura 7. Esquema de un recubrimiento obtenido por proyección térmica

gases plasmógenos a altas temperaturas el cual actúa como fuente de calor para la proyección. Un impulso de corriente genera un arco entre un cátodo de cobre con punta de wolframio dopado con óxido de torio y un ánodo de cobre creando un estado de plasma. El gas disocia sus moléculas ionizando los átomos debido al arco eléctrico generado. El plasma se expande hacia el exterior de la pistola debido al gradiente de presiones que existe, creando el haz de plasma a la salida de la boquilla o nozzle. La propia expansión de los gases a la salida de la pistola, confiere la energía cinética a las partículas para ser proyectadas hacia el sustrato. Un sistema de refrigeración mediante un circuito de agua evita la fusión de dichos electrodos. La alimentación del polvo HAp se realiza mediante un flujo continuo de gas inerte. Las temperaturas que se alcanzan pueden llegar hasta los 15000°C, con velocidades de 200-500 m/s [51]. En la figura 8 [49] puede observarse un esquema de dicho proceso.

El principal problema que presenta la proyección por plasma atmosférico (APS) de HAp, a pesar de ser la técnica más utilizada por la industria, es la generación de una fase amorfa y de otras fases de fosfato de calcio, debido a la descomposición térmica de las partículas proyectadas. Se ha encontrado que los recubrimientos de HAp realizados por APS están constituidos por una mezcla de fases de oxiapatita, fosfatos amorfos, α y β tricalcio fosfato, tetracalcio fosfato y óxido de calcio [52, 53, 54]. Como consecuencia, estas fases pueden ser resorbidas por el cuerpo degradando rápidamente el recubrimiento y, por lo tanto, provocando inestabilidad mecánica y adhesiva de la interfase recubrimiento/sustrato. La formación de fases amorfas es debida a la deshidroxilación parcial de la HAp durante la proyección debido a las altas temperaturas a las que llegan las partículas de hidroxiapatita en el plasma. La presencia de fase amorfa es indeseable debido a que la fase HAp natural presente en el hueso es cristalina, por lo tanto, la integridad de la interfase hueso-recubrimiento se ve afectada. La respuesta biológica de los recubrimientos depende en gran medida de las fases presentes en el recubrimiento [55].

Debido a las elevadas temperaturas alcanzadas por el plasma, las partículas de hidroxiapatita se funden total o parcialmente. Las partículas en este estado viscoso pueden experimentar diferentes fenómenos cuando se enfrían:

- a) Cristalizar a hidroxiapatita.
- b) Solidificar a fase amorfa (ACP).
- c) Deshidroxilarse y convertirse en oxiapatita.

d) Descomponer a fosfatos de calcio diferentes a la HAp como son el tricalcio fosfato (TCP) o el tetracalcio fosfato (TTCP) o a otros compuestos como el CaO.

La presencia de unas fases u otras en el recubrimiento dependen de [56]:

- a) El estado hidroxilado de las partículas fundidas o semi-fundidas
- b) la velocidad de enfriamiento durante la solidificación.
- c) La acumulación de calor y hidroxilos durante la formación del recubrimiento.

Considerando que una partícula de polvo de HAp para proyección térmica es totalmente esférica, y que durante el proceso de proyección se funde parcialmente, se puede considerar que dicha partícula presenta tres capas, mostradas esquemáticamente en la figura 9 [57]. Esta estructura consta de un centro no fundido que mantiene el estado cristalino original (c), una capa intermedia estequiométrica fundida (b) y una capa externa deshidroxilada (a).

Cuando estas partículas impactan sobre la superficie del sustrato, y posteriormente unas sobre otras, se forma un recubrimiento. Los mecanismos de formación de recubrimientos de HAp se pueden observar en la figura 10 [58, 59]:

a) *Cristalización hidroxiapatita (HAp)*

Cuando la partícula impacta contra la superficie del sustrato se supone que existe una velocidad de enfriamiento crítica donde la fase fundida estequiométrica cristaliza a HAp mientras que la fase deshidroxilada transforma a fase amorfa [58]. La cristalización a HAp se puede dar a velocidades de enfriamiento más rápidas que la velocidad de enfriamiento crítica ya que éstas son lo suficientemente rápidas para evitar la difusión atómica necesaria para la formación de C_3P (TCP) y C_4P (TTCP) como se esperaría según la transformación eutéctica $L \rightarrow \alpha_1(C_3P) + C_4P$ del diagrama de equilibrio (figura 11) [60].

Al mismo tiempo, para enfriamientos rápidos, puede existir un subenfriamiento de la temperatura de fusión. Para el sistema que concierne la temperatura de solidificación puede variar entre 1200°C y 1570°C aproximadamente. Dicho subenfriamiento puede provocar que la temperatura de solidificación sea menor que la región de temperaturas donde existe la región bifásica $\alpha_1(C_3P)+C_4P$ y favorecer la formación de HAp directamente de la fase líquida ($L \rightarrow HAp$)

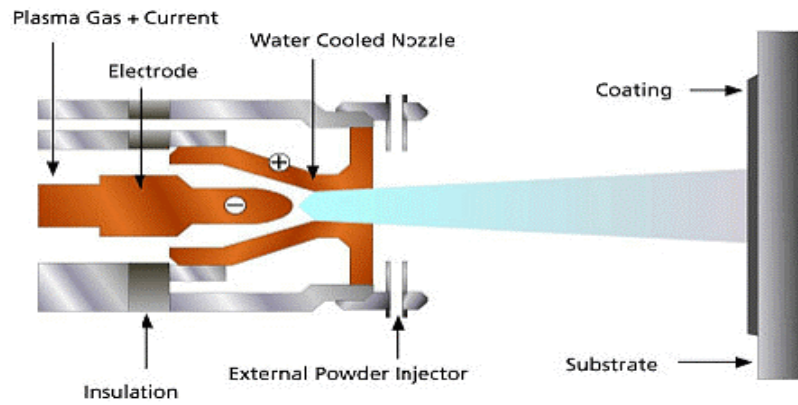


Figura 8. Proyección Térmica por Plasma Atmosférico (APS)

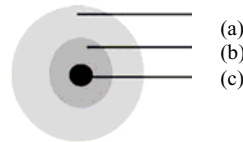


Figura 9. Partícula de HAp parcialmente fundida durante la proyección (a) capa externa deshidroxilada (b) capa intermedia estequiométrica fundida (c) HAp cristalina original

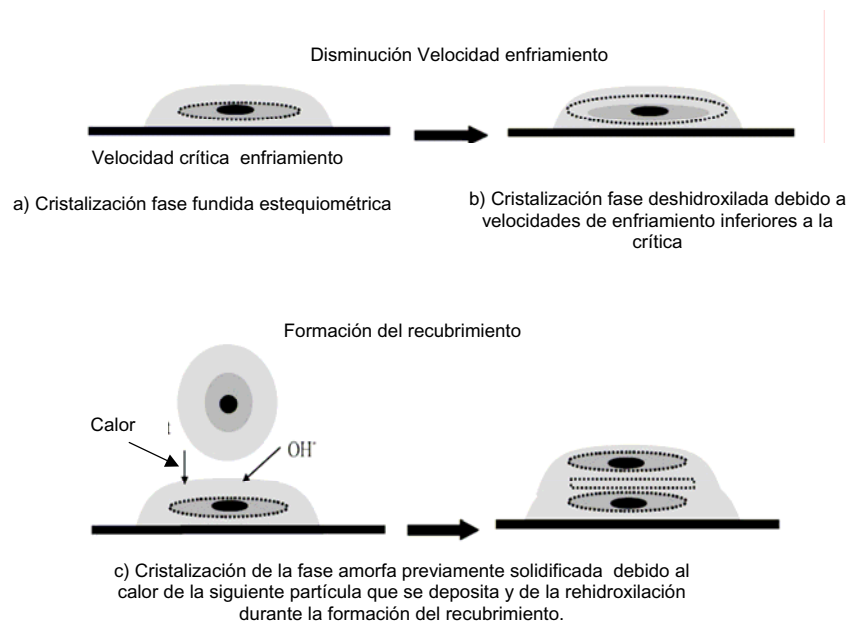


Figura 10: Mecanismos para la formación de un recubrimiento de HAp por Proyección Térmica.

Según algunos autores [55], la presencia de HAp 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 cristalización de esta fase 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 0.1 s (10^6 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 (Figura 10 c). A medida que la temperatura del sustrato y de las partículas disminuye, la cristalización y la rehidroxilación de la fase amorfa del recubrimiento disminuyen.

Por lo tanto, la formación de HAp, en las partículas proyectadas, está favorecida por velocidades de enfriamiento rápidas que evitan la difusión y, por lo tanto, la formación de fosfatos de calcio por un fenómeno de subenfriamiento y/o por la rehidroxilación de la fase amorfa debido al calor acumulado.

b) Solidificación a fase amorfa (ACP)

La cantidad de fase amorfa presente en un recubrimiento dependerá de la velocidad de enfriamiento. La deshidroxilación de las partículas crea una barrera a la nucleación de HAp o OHA de las partículas fundidas o semi-fundidas y genera la formación de fase amorfa cuando solidifica. El grado de fase fundida y deshidroxilación aumenta con la temperatura del plasma y con el tiempo de residencia de las partículas en el plasma. Las partículas que llegan más fundidas tienen más zonas deshidroxiladas y al impactar se esparcen mejor provocando velocidades de enfriamiento más rápidas evitando la cristalización [59].

c) Formación de oxapatita (OHA)

Debido a las altas temperaturas que se alcanzan en el plasma, la parte más externa de la partícula se deshidroxila. Si la velocidad de enfriamiento es más lenta que la velocidad crítica (figura 10 b) se puede producir una cristalización de la parte deshidroxilada fundida obteniéndose oxapatita (OHA). Como la formación de OHA necesita menos ajustes atómicos para cristalizar, desde la fase deshidroxilada fundida, que para la formación de TCP o TTC se formaran preferencialmente estos fosfatos [61].

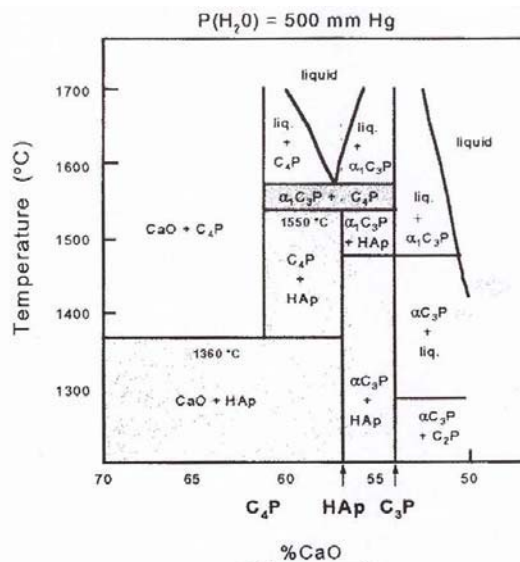


Figura 11: Diagrama de fases del sistema CaO-P₂O₅ a p_{H₂O} = 500 mmHg

d) *Descomposición a fosfatos de calcio diferentes a la HAp o a CaO.*

La relación de fases presentes en los recubrimientos se puede explicar con ayuda del diagrama de equilibrio, aunque sin olvidar que los procesos de proyección térmica tienen una gran componente de control cinético ya que la velocidad de enfriamiento es elevada.

La formación de otros fosfatos de calcio a partir de la descomposición de la HAp se puede estudiar mediante el diagrama de fases CaO-P₂O₅ con p_{H₂O} diferente de 0 mm Hg. El diagrama del sistema p_{H₂O}=500 mm Hg (figura 12) puede utilizarse como una primera aproximación al proceso de solidificación de las partículas de HAp proyectadas.

La composición de la HAp es de 55% en peso de CaO y el 45% P₂O₅ y es estable entre 20°C y 1550°C a p_{H₂O}= 500 mm Hg. A temperaturas superiores de 1550°C se obtienen dos compuestos estequiométricos en equilibrio: el tetracalcio fosfato (indicado como C₄P) y α_1 -tricalcio fosfato (indicado como α_1 (C₃P)). La estructura polimórfica a alta

temperatura del tricalcio fosfato α_1 (C₃P) transforma a β (C₃P) si el enfriamiento es lento, o a la fase metaestable α (C₃P) para enfriamientos más rápidos.

Las elevadas temperaturas a las que las partículas de HAp están expuestas en el haz de proyección pueden provocar algunas evaporaciones en la parte más externa causando la eliminación de los componentes de más bajo punto de fusión, como es el caso de los fosfatos. Como se muestra en la figura 12 [60] una pequeña disminución del contenido de P₂O₅ en la HAp provoca la formación de TTC (C₄P) y HAp para temperaturas superiores a T₂ y para temperaturas inferiores a T₂ evolucionará a CaO a medida que las partículas se enfrían. Por contra, una disminución en el contenido de calcio provocará la formación de TCP (C₃P) y HAp.

Se ha de tener en cuenta que, al tratarse de un proceso cinético, la presencia y proporción de fases presentes en el recubrimiento no tiene por que seguir la distribución de fases del diagrama de equilibrio.

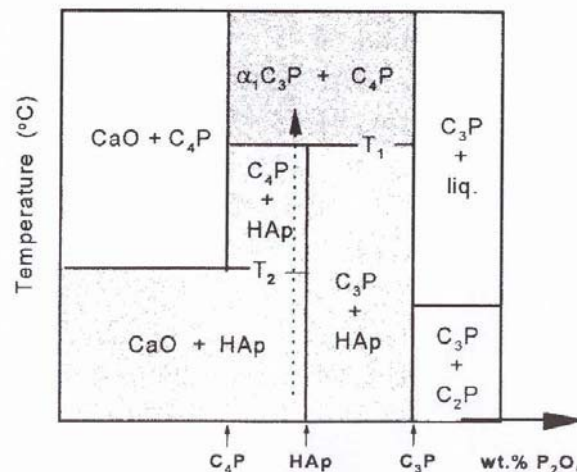


Figura 12: Ampliación del Diagrama de fases del sistema CaO-P₂O₅ a p_{H₂O}= 500 mm Hg

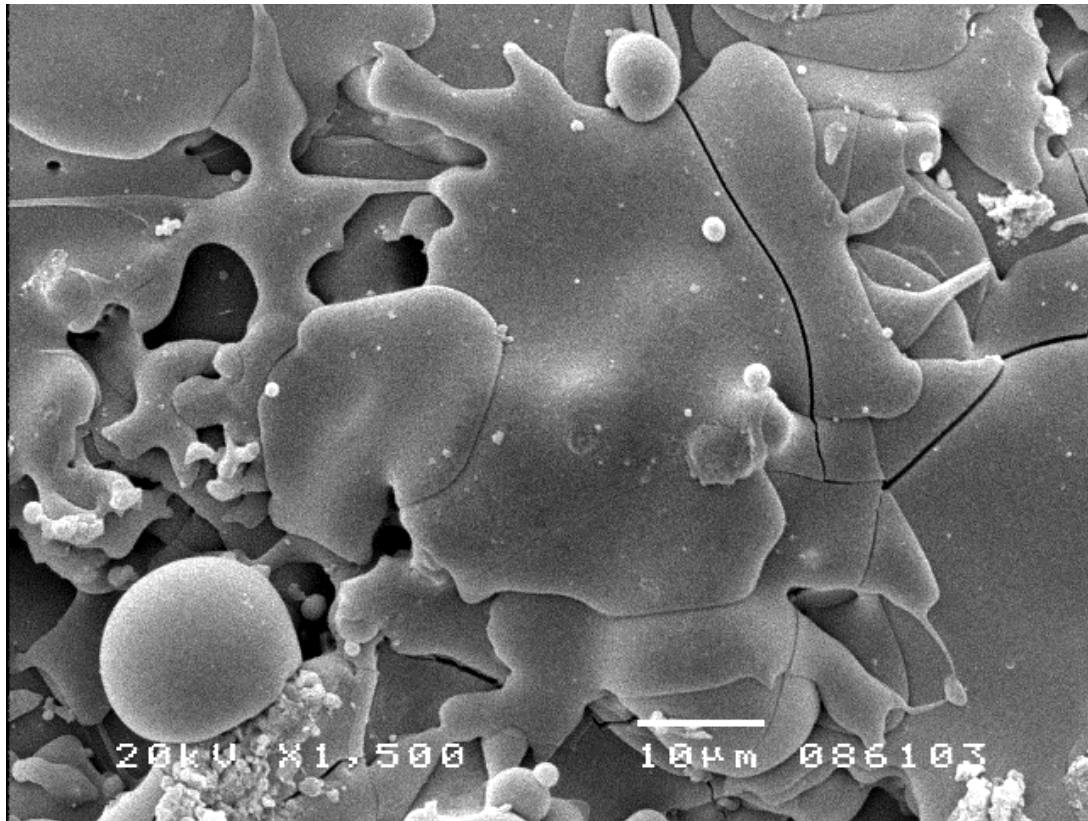


Figura 13: Superficie libre de un recubrimiento HAp (SEM x1500)

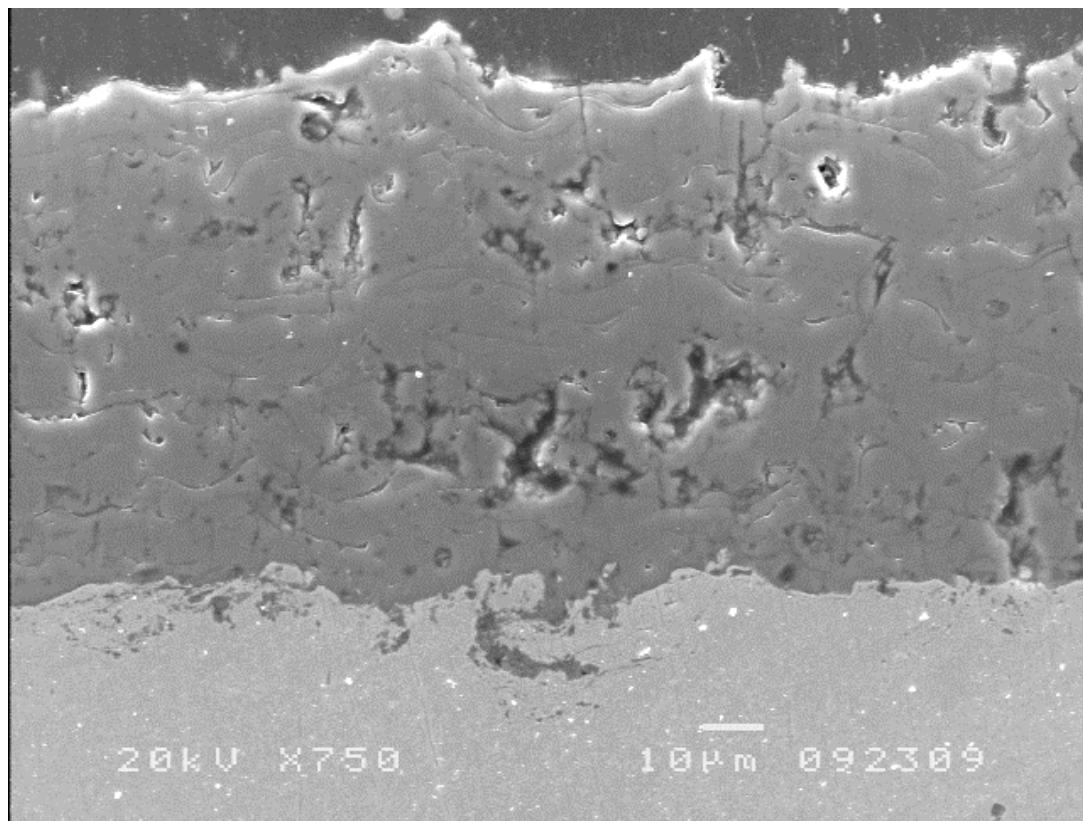


Figura 14. Sección transversal de un recubrimiento HAp (SEM x1500)

En las figuras 13 y 14 se muestran unas micrografías realizadas mediante microscopía electrónica de barrido de la superficie libre de un recubrimiento de HAp y de la sección transversal de éste. La superficie del recubrimiento presenta una estructura muy irregular donde se aprecian los splats de las partículas al deformarse cuando chocan con la superficie del sustrato, zonas granulares esféricas producidas por las salpicaduras de las partículas fundidas o semi-fundidas al impactar con la HAp previamente depositada, así como zonas granulares más angulares de partículas micrométricas del polvo de partida que no han fundido. En la figura 14 donde se muestra la micrografía de la sección transversal del recubrimiento aparece la porosidad en contraste negro. La porosidad presente en los recubrimientos puede ser inherente a la técnica de proyección por plasma y/o puede ser creada durante la preparación metalográfica.

La caracterización estructural de las fases presentes en los recubrimientos se realiza mediante las técnicas de espectroscopía de infrarrojos (FTIR) y difracción de rayos X (DRX). La figura 15 muestra el difractograma de un recubrimiento

obtenido mediante la técnica de plasma atmosférico, donde se puede observar que la cristalinidad del recubrimiento es menor que la del polvo de partida. Se observa la presencia de CaO (JCPS 4-777) y β -TCP (β -tricalciofosfato, whitlockite) (JCPS 9-0169) provenientes de la descomposición térmica de la hidroxiapatita durante la proyección térmica. Mediante el método Rietveld de análisis semicuantitativo de fases cristalinas se cuantifican las fases presentes en el recubrimiento. Este método permite calcular cuantitativamente las fases cristalinas y semicuantitativamente la fase amorfa (ACP). Para este recubrimiento en cuestión se ha encontrado que la cantidad de fase amorfa en el recubrimiento es de un 51%.

Mediante FTIR se estudia cualitativamente el grado de deshidroxilación de la HAp en el recubrimiento. Como puede observarse en los espectros de IR (figura 16), la HAp ha sufrido deshidroxilación cuando ha sido proyectada [62], ya que la banda a 3570 cm^{-1} característica de la tensión (*stretching*) del grupo hidroxilo es casi inapreciable.

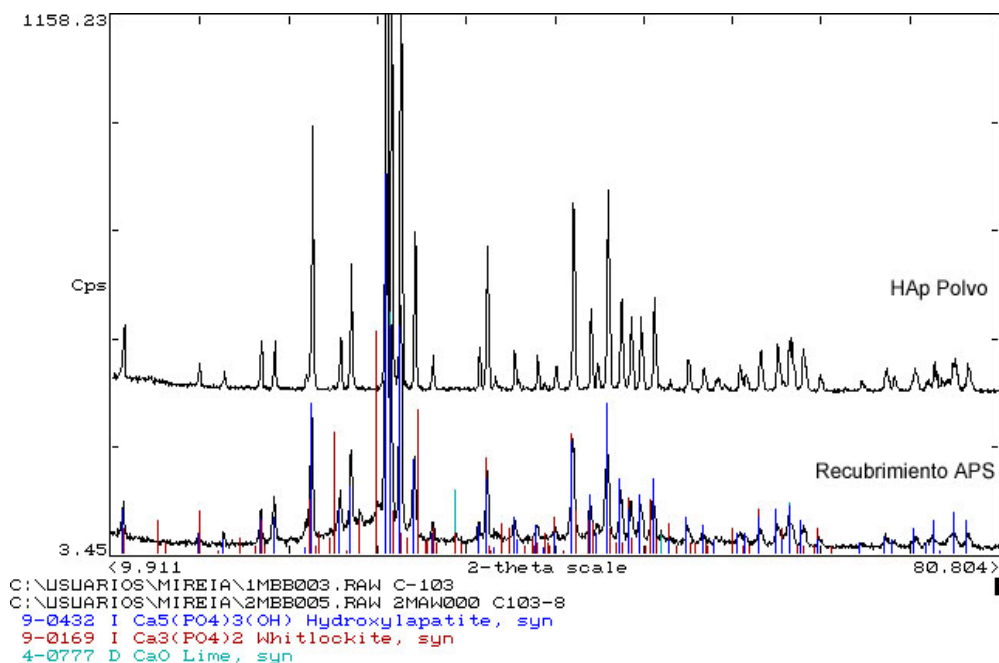


Figura 15. Comparación difractograma de un recubrimiento de HAp obtenido por APS con polvo de partida

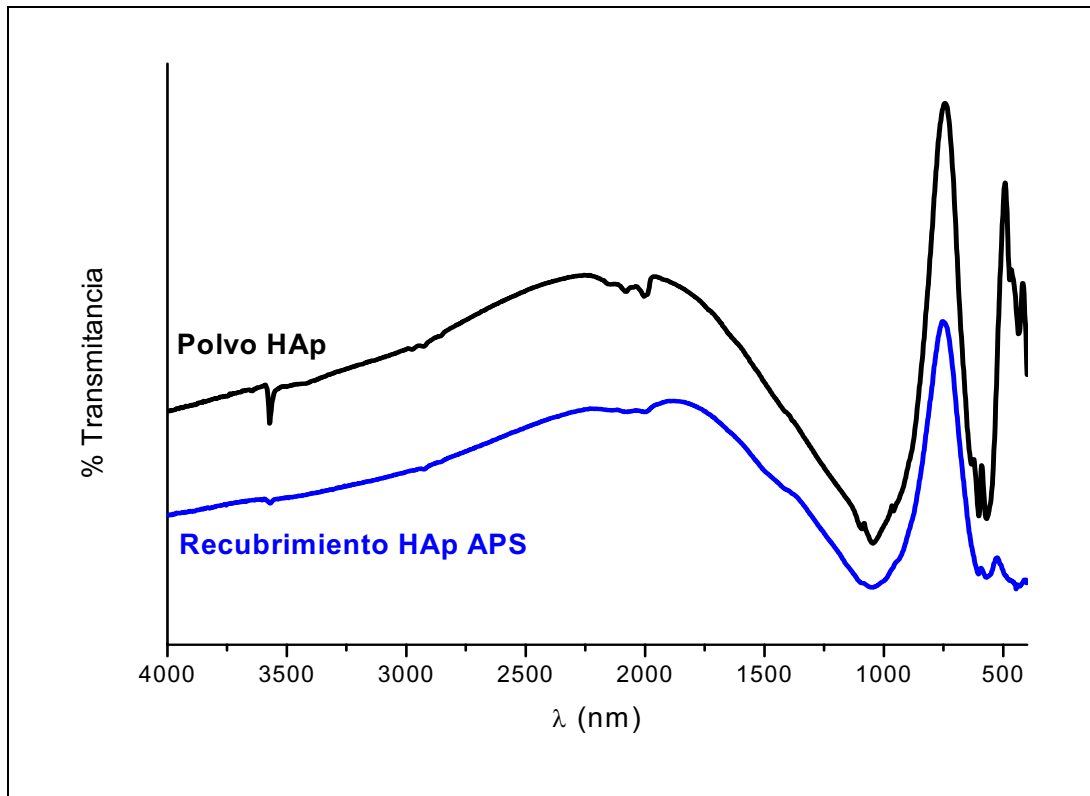


Figura 16. Comparación entre el espectro FTIR del polvo de partida y un recubrimiento de APS

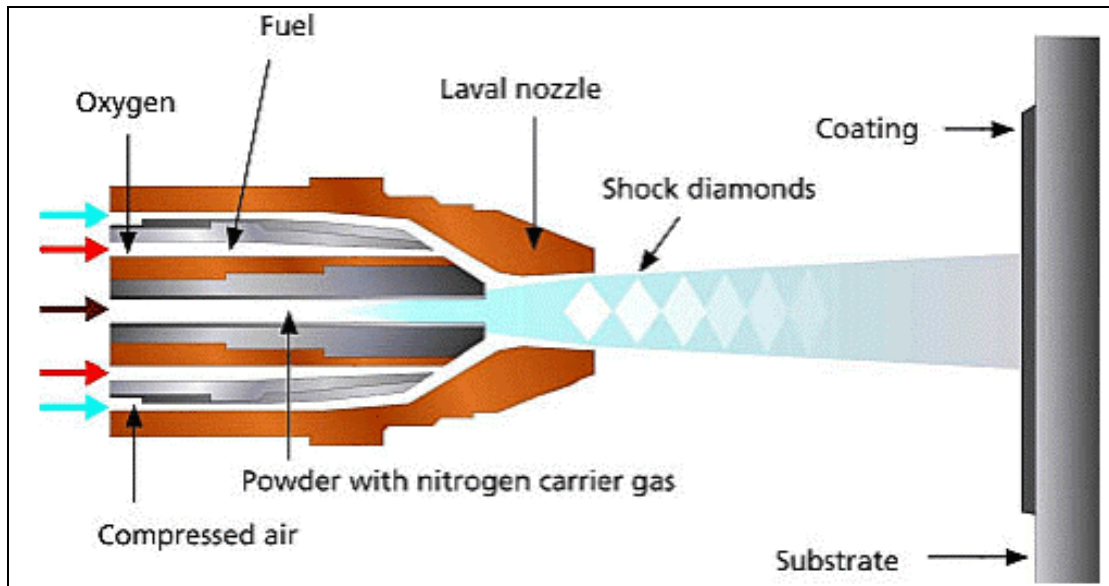


Figura 17. Proyección Térmica por Alta Velocidad (HVOF)

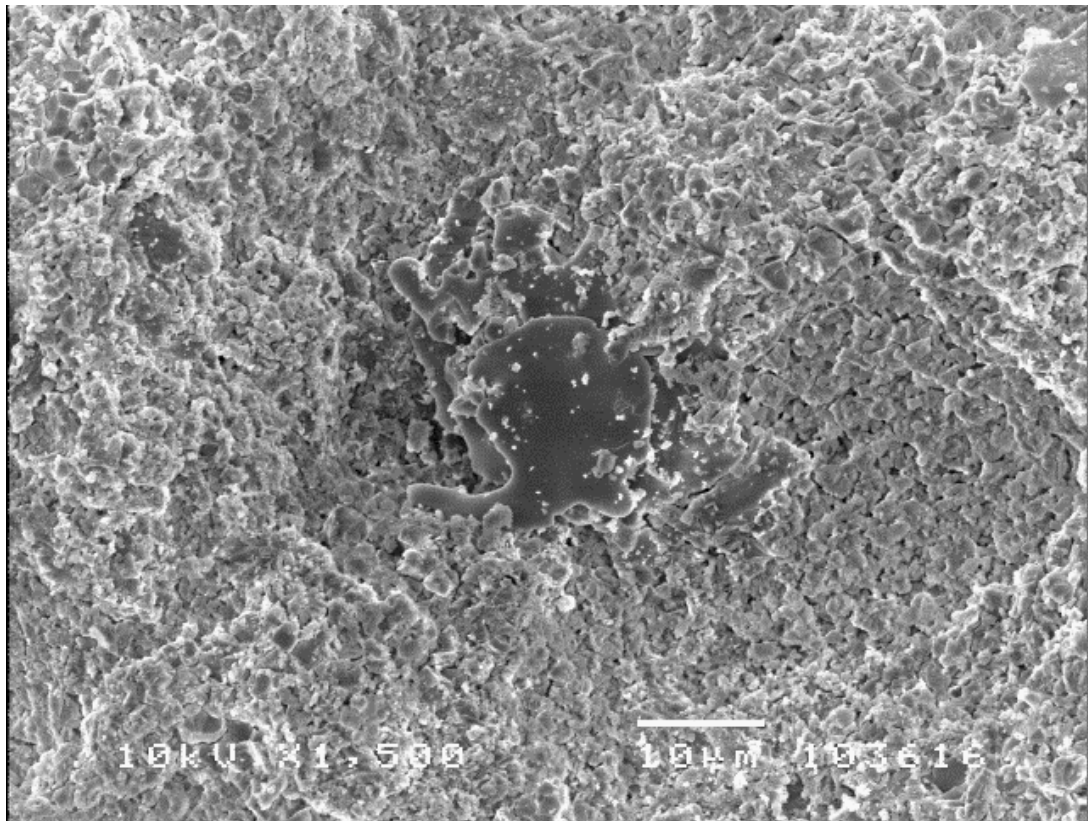


Figura 18: Superficie libre de un recubrimiento HAp (SEM x1500)

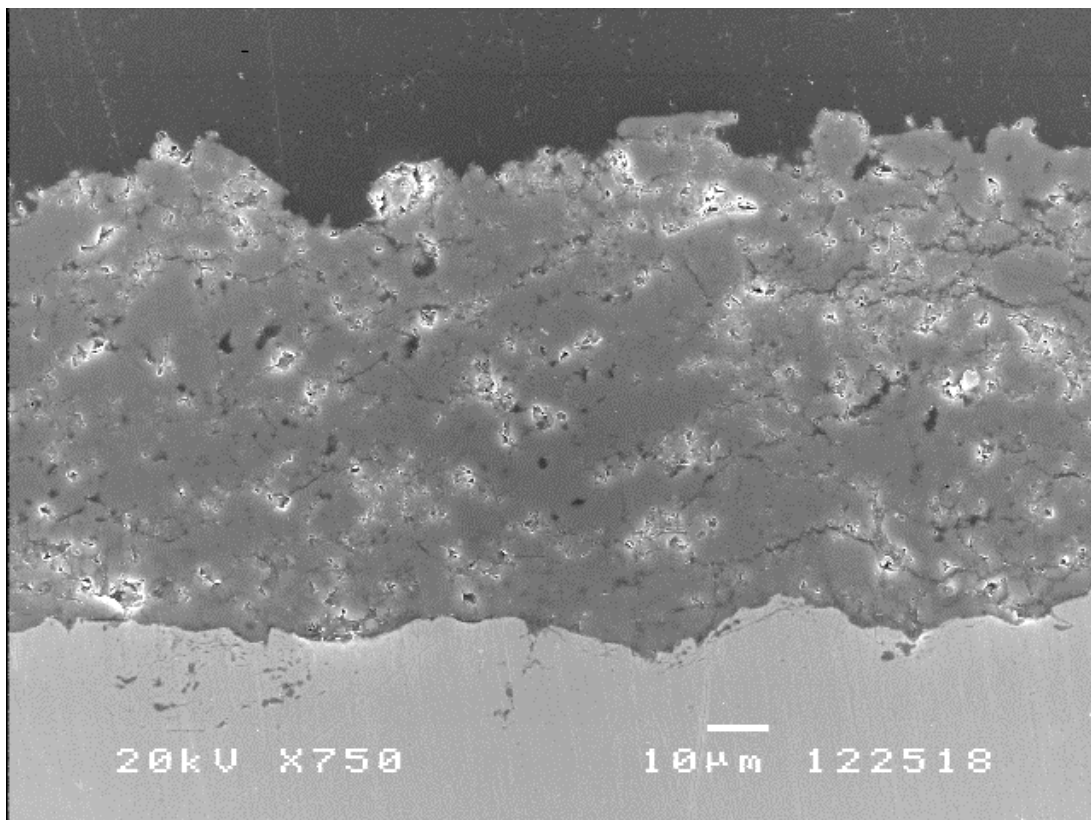


Figura 19: Sección transversal de recubrimiento HAp (SEM x750)

La proyección térmica por alta velocidad (HVOF)

La Proyección Térmica por alta velocidad **HVOF** (High Velocity Oxy-Fuel) es uno de los métodos más novedosos y recientes en el campo de la proyección térmica. Se basa en la combustión de un combustible, generalmente propano, propileno, gas natural, hidrógeno o keroseno, y un comburente, oxígeno o aire, ambos a elevada presión. Debido a

la expansión de los gases hacia el exterior de la cámara de combustión, se genera un haz supersónico que se encarga de acelerar a las partículas que han sido introducidas dentro de él. El proceso minimiza el intercambio térmico y maximiza la cinética para producir recubrimientos que son realmente densos, con baja porosidad y alta adherencia al sustrato. Las partículas pueden llegar a alcanzar velocidades de 600 a 800 m/s que

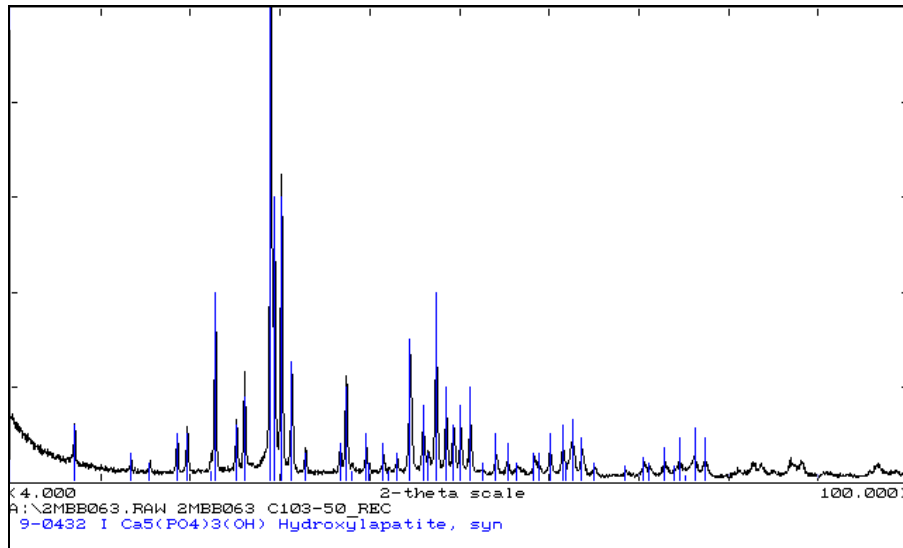


Figura 20. Difractograma de un recubrimiento de HAp obtenido mediante HVOF.

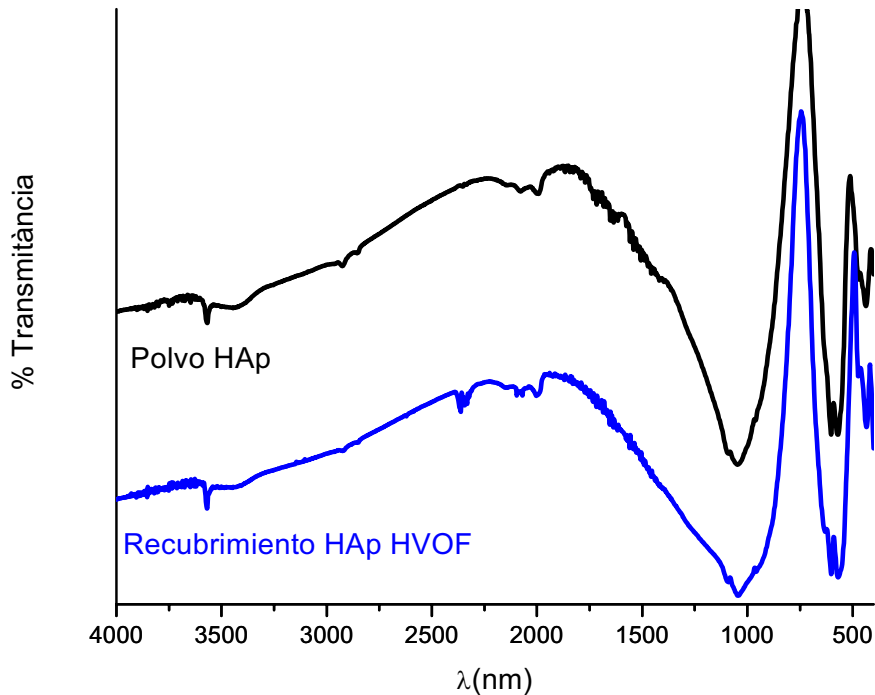


Figura 21. Comparación entre el espectro FTIR del polvo de partida y de un recubrimiento de HVOF

durante el impacto se transforman en energía térmica obteniéndose un recubrimiento de alta calidad [63]. En la figura 17 [49] se muestra esquematizado dicho proceso.

La proyección de HAp mediante técnicas “frías” como HVOF permite que las partículas no se fundan excesivamente durante el vuelo, consiguiendo un recubrimiento con una microestructura similar a la del polvo de partida la cual tiene un alto grado de cristalinidad [64]. Para ello se necesita adecuar las condiciones de proyección para obtener un recubrimiento con buenas propiedades mecánicas.

En las figuras 18 y 19 se muestran unas micrografías con estructuras representativas realizadas por microscopía electrónica de barrido de la superficie libre de un recubrimiento de HAp obtenido mediante la técnica de HVOF y de la sección transversal de éste. La figura 18 muestra una superficie libre con menos partículas fundidas que el recubrimiento realizado por APS y la sección transversal de los recubrimientos demuestra una estructura homogénea y compacta.

La figura 20 muestra el difractograma de un recubrimiento obtenido mediante HVOF. Las únicas fases presentes en dicho recubrimiento son hidroxiapatita (HAp) y fase amorfa (ACP). El

contenido en fase cristalina del recubrimiento es de un 80%. Este valor es muy superior al conseguido mediante recubrimientos por APS e incluso el espectro de infrarrojos (figura 21) muestra el modo de vibración de tensión a 3570 cm^{-1} característico del grupo hidroxilo de la hidroxiapatita.

Por todo ello, la técnica de HVOF parece ser la mejor candidata para obtener recubrimientos de HAp gracias a la combinación de elevadas velocidades de partícula (acortando los tiempos de residencia dentro de la llama) y de temperaturas moderadas. La transferencia de energía térmica a las partículas será menor y, por lo tanto, puede evitar la formación de fases amorfas y mejorar la adhesión del recubrimiento [65].

En el Centro de Proyección Térmica (CPT) de la Universitat de Barcelona (www.cptub.com) se viene trabajando en las tecnologías de Proyección Térmica descritas en el presente trabajo, y particularmente en aspectos de mejora y optimización de recubrimientos para aplicaciones tecnológicas. En la figura 22 se muestra el equipo de proyección térmica de alta velocidad por hidrógeno (Sulzer Metco DJH 2600 HVOF) disponible en el centro de investigación, utilizado tanto para la investigación básica como para aplicaciones industriales .

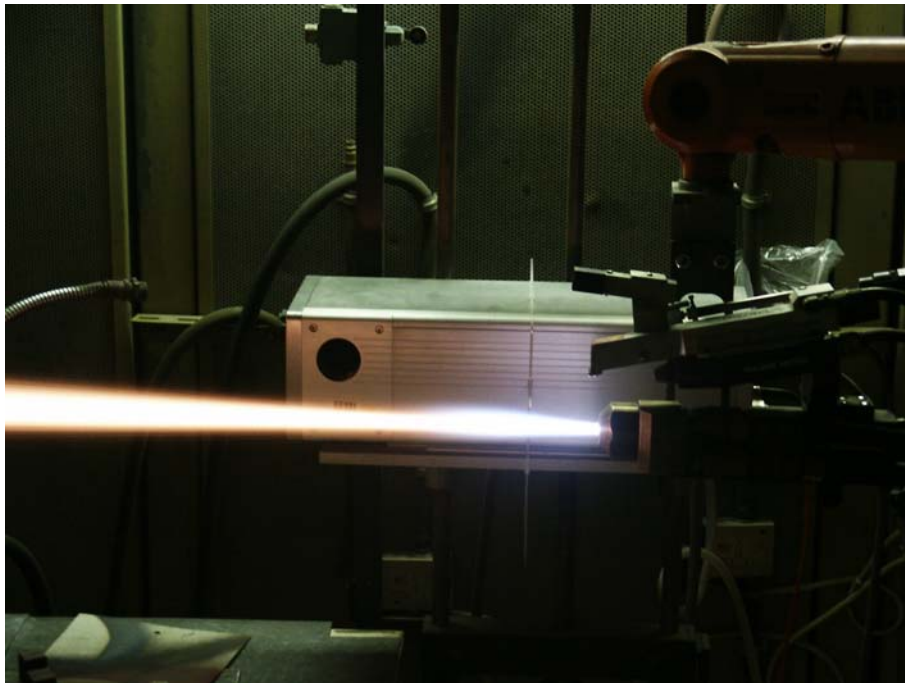


Figura 22. Equipo de proyección de alta velocidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la por la Generalitat de Catalunya por la concesión del proyecto 2001SGR00145 y por concesión de la Beca predoctoral de la Formació de Personal Investigador (FPI) 2003FI 00384 a M. Gaona.

Bibliografía

- ¹ H Liang , B. Shi , A. Fairchild, T. Cale, Applications of plasma coatings inartificial joints: an overview. *Vacuum*, 73, (3-4) (2004) 317
- ² D.F. Williams, ed., Definitions in Biomaterials: Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, 3-5 March 1986, Progress in Biomedical Engineering, Vol. 4. ISBN: 044428585 Elsevier, Amsterdam, (1987).
- ³ J.B.Park, R.S.Lakes. Biomaterials-an introduction. 2nd edition, Plenum Press. New York, U.S.A.(1992)
- ⁴ Institute Metal Research (IMR) Shenyang China.
- ⁵ <http://www.medtronic.com>
- ⁶ G. A. Abraham, M. González, T. Cuadrado. La Ciencia y la Ingeniería de los Biomateriales, un desafío interdisciplinario. *Ciencia Hoy*, volumen 9 N°49
- ⁷ J. Beumer III, S.G. Lewis. Sistemas De Implantes Branemark. (Procedimientos clínicos y de laboratorio). Ed. Espaxs (1991).
- ⁸ F. H. Albee, H. F. Morrison, F. Studies in bone growth, triple calcium phosphate as a stimulus to osteogenesis. *Ann. Surg.* 71 (1920) 32
- ⁹ S. F. Hulbert, L. L. Hench, D. Forbers, L. S. Bowman. History of Bioceramics, *Ceramurgia Intl.* 8-9 (82-83) 131.
- ¹⁰ B. Ben-Nissan. Nanoceramics in Biomedical Applications. *Mrs Bulletin*. Vol 29 (1) 2004.
- ¹¹ Galletti, P.M., Brody, G.S., et al: Clinical applications of biomaterials. NIH Consensus Conference. *The Journal of the American Medical Association JAMA*, 249 (8): (1983) 1050.
- ¹² <http://www.biometeurope.com/>
- ¹³ S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, K. W. Leong. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Composites Science and Technolog* 61 (2001) 1189.
- ¹⁴ Milosevski, M., Milosevska, D., Spaseska, J. Bossert, J., Boccaccini, A.R. Preparación y propiedades de materiales cerámicos bioinertes en el sistema Al₂O₃-TiO₂-SiO₂. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 38 (6) (1998) 455.
- ¹⁵ W. Suchanek, M. Yoshimura. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *J. Mater Res.* 13 (1998) 94.
- ¹⁶ T. V. Thamaraiselvi, S. Rajeswari. Biological Evaluation of Bioceramic Materials - A Review. *Trends Biomater. Artif. Organs*, Vol 18 (1) (2004) 9
- ¹⁷ M. Vallet-Regí, J. M. González-Calbet Calcium phosphates as substitution of bone tissues 32 (2004) *Progress in Solid State Chemistry* 1.
- ¹⁸ G. Heimke. *Advanced Ceramics for Biomedical Applications*. Adv. Mater. 1 (1989) 7
- ¹⁹ J. A. Rivera, C. H. Riaño, P. A. Monsalve, A. Osorio Injertos óseos - Nueva alternativa. Fase I. Extracción de proteínas morfogenéticas parcialmente purificadas de hueso bovino. *Rev Col Cienc Pec* 16: 2 (2003) 139.
- ²⁰ K. S. Katti. Biomaterials in total joint replacement, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 39 (2004) 133
- ²¹ B. Ratner, A. S. Hoffmann, F. J. Schoen, J. E. Lemons. *Biomaterials Science. An introduction to materials in medicine*. ISBN: 0-12-582461-0. Academic Press. San Diego (1996)
- ²² M. Vallet-Regí. "Biocerámicas". *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. II Época. Abril-Junio (2003).
- ²³ Brancoft Mineral Collection. www.brancoft.geol.ucsb.edu
- ²⁴ *Hydroxyapatite and Related Materials*. Ed. P. W. Brown, B. Constantz. ISBN 0-8493-4750-5. CRC Press. Florida USA (1994)
- ²⁵ A. Bigi, G. Cojazzi, S. Panzavolta, A. Ripamonti, N. Roveri, M. Romanello, K. Noris Suarez, L. Moro Chemical and structural characterization of the mineral phase from cortical and trabecular bone. *J. Inor Biochem* 68 (1997) 45.
- ²⁶ J. F. Shackelford. *Advanced Ceramics. Volume 1. Bioceramics*. ISBN: 9056996126 Gordon and Breach Science Publishers. The Netherlands.(1999)
- ²⁷ J. C. Elliot, *Structure and Chemistry of Apatites and other calcium orthophosphates*. ISBN: 0-444-81582-1 Elsevier, Amsterdam. The Netherlands (1994)
- ²⁸ <http://iml.umkc.edu/>
- ²⁹ R. Sastre, S. De Aza, J. San Román. *Biomateriales*. Faenza Editrice Iberica DL, ISBN: 84-87683-26-6. Italia. (2004)
- ³⁰ R. M. Wilson, J. C. Elliott, S. E. P. Dowker. Rietveld refinement of crystallographic structure of human dental enamel apatites. *American Mineralogist* 84 (1999) 1406.
- ³¹ T. Kijima, M. Tsutsumi. Preparation and thermal properties of dense polycrystalline oxyhydroxyapatite. *J. Am. Ceram. Soc.* 62 (1979) 455
- ³² LeGeros, R.Z., LeGeros, J.P. Phosphate Minerals in Human Tissues. In: *Phosphate Minerals*. J.O Niagrau and P.B. Moore.Eds., ISBN 0387127577.Springer Verlag, Berlin, Germany (1984) 351
- ³³ V. Nelea, C. Morosanu, M. Iliescu, I. N. Mihailescu. Hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition and radio-frequency magnetron sputtering: comparative study. *Appl. Surf. Sci.* 28 (2004) 346
- ³⁴ J. M Fernández-Pradas, L. Cléries, E. Martínez, G. Sardin, J. Esteve, J.L. Morenza. Influence of thickness on the properties of hydroxyapatite coatings deposited by KrF laser ablation. *Biomaterials* 22 (2001) 2171.

- ³⁵ L. Guo, H. Li. Fabrication and characterization of thin nano-hydroxyapatite coatings on titanium. *Surface and Coatings Technology*. 185 2-3 (2004) 268.
- ³⁶ D. M. Liu, T. Troczynski, W. J. Tseng. Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development. *Biomaterials* 22 (2001) 1721.
- ³⁷ M. F. Hsieh, L. H. Perng, T. S. Chin, H. G. Perng. Phase purity of sol-gel-derived hydroxyapatite ceramic. *Biomaterials*, 22 (2001) 2601
- ³⁸ M. Manso, C. Jiménez, C. Morant, P. Herrero, J. M. Martínez-Duart. Electrodeposition of hydroxyapatite in basic conditions. *Biomaterials*. 21 (2000) 1755.
- ³⁹ M. Stigter, K. de Groot, P. Layrolle. Incorporation of tobramycin into biomimetic hydroxyapatite coating on titanium. *Biomaterials* 23 (2002) 41
- ⁴⁰ J. Wang, P. Layrolle, M. Stigter, K. de Groot. Biomimetic and electrolytic calcium phosphate coatings on titanium alloy: physicochemical characteristics and cell attachment. *Biomaterials* 25 (2004) 583
- ⁴¹ J. Li, H. Liao, L. Hermansson. Sintering of partially-stabilized zirconia and partially-stabilized zirconia-hydroxyapatite composites by hot isostatic pressing and pressureless sintering. *Biomaterials* 17 (1996) 1787.
- ⁴² F1609-03 Standard Specification for calcium phosphate Coatings for Implantable Materials
- ⁴³ ISO Standard 13779-1:2000 Implants for surgery -- Hydroxyapatite -- Part 1: Ceramic hydroxyapatite
- ⁴⁴ ISO Standard 13779-2:2000 Implants for surgery -- Hydroxyapatite -- Part 2: Coatings of hydroxyapatite
- ⁴⁵ ISO/CD Standard 13779-3 Implants for surgery -- Hydroxyapatite -- Part 3: Chemical analysis and characterization of crystallinity and phase purity
- ⁴⁶ J. M. Guilemany, J. R. Miguel. "La proyección térmica en la ingeniería de superficies: posibilidades y aplicaciones". Memoria de la Jornada de Recubrimientos y Tratamientos Superficiales de Aplicación en Moldes y Matrices. ASCAMM. (Barcelona, 26 junio 1997)
- ⁴⁷ <http://www.airproducts.com/>
- ⁴⁸ L. Pawlowski. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. John Wiley & Sons. ISBN 0-471-95253-2 Chichester (UK) 1995
- ⁴⁹ <http://www.advanced-coating.com>
- ⁵⁰ *Handbook of Thermal Spray Technology*. Copublished by the Thermal Spray Society and ASM International. ISBN: 0-87170-795-0 Edited by J.R. Davis. 2004
- ⁵¹ R. B. Heimann. *Plasma-Spray Coating, Principles and Applications*. VCH Publishers, Inc. ISBN: 3-527-29430-9. NY, USA (1996)
- ⁵² L. Sun, C. C. Berndt, A. Kucuk, R. S. Lima, K.A. Khor. Surface Characterization Of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings. 24th Annual Cocoa Beach Meeting Proceeding, Am. Ceram Soc., Westerville, OH (2000).
- ⁵³ L. Sun, C.C. Berndt, R.S. Lima, A. Kucuk, K.A. Khor. Effects of Spraying Parameters on Phase Formation and Distribution in Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings. *Proceedings ITSC* (2000)
- ⁵⁴ Y. C. Yang, E. Chang. Measurements of residual stresses in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on titanium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 190 (2005) 122.
- ⁵⁵ P. Cheang, K. A. Khor. Addressing processing problems associated with plasma spraying of HA coatings. *Biomaterials* 17 (1996) 5.
- ⁵⁶ K. A. Gross, C. C. Berndt. Thermal processing of hydroxyapatite for coating production. *J. Biomed. Mat. Res.* 39 (1998) 580
- ⁵⁷ K. A. Gross, C. C. Berndt. *Reviews In Mineralogy and Geochemistry Volume 48: Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance*. Biomedical Applications of Apatites. The Mineralogical Society Of America. Washington, DC, U.S.A.
- ⁵⁸ L. Sun, C. C. Berndt, C. P. Grey. Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Mat. Sci. and Eng. A* 360 (2003) 70.
- ⁵⁹ K. A. Gross, C. C. Berndt, H. Herman. Amorphous phase formation in plasma-sprayed hydroxyapatite coatings. *J. Biomed. Mat. Res.* 39 (1998) 407
- ⁶⁰ American-Ceramic-Society, *Phase Diagram for Ceramist*. Washington DC: Am. Ceram. Soc. (1993)
- ⁶¹ K.A. Gross, C.C. Berndt, P. Stephens, R. Dinnebier. Oxyapatite in hydroxyapatite coatings. *J. Mat. Sci.* 33 (1998) 3985
- ⁶² E. Park, R. A. Condrate, D. Lee. Infrared spectral investigation of plasma sprayed coated hydroxyapatite. *Materials Letters* 36 (1998) 38.
- ⁶³ V. V. Sobolev, J. M. Guilemany, J. Nutting. *High Velocity Oxyfuel Spraying. Theory, Structure-Property Relationships and Applications*. Maney. ISBN 1-902653-72-6. Leeds (UK) 2004
- ⁶⁴ A.J. Sturgeon, M.D.F. Harvey. High Velocity Oxyfuel Spraying of Hydroxyapatite. *Proceedings of ITSC, Kobe, Japan* (1995)
- ⁶⁵ J. D. Haman, K. K. Chittur, D. E. Crawmer, L. C. Lucas. Analytical and mechanical testing of high velocity oxy-fuel thermal sprayed and plasma sprayed calcium phosphate coatings. *J. Biomed. Mat. Res.* 48 (1999) 856

