



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
UNIDAD LEGARIA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS BASADOS EN CALCIO
SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS.

Tesis que para obtener el grado de
Maestría en Tecnología Avanzada

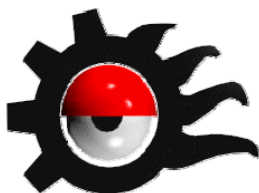
Presenta

FERNANDO FRANCISCO RIOS PIMENTEL

Directores

Dra. María Magdalena Méndez
González

Dr. Miguel Ángel Aguilar
Frutis



Diciembre de 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 17:00 horas del día 3 del mes de Noviembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN, U. Legaria para examinar la tesis titulada:

Síntesis y caracterización de recubrimientos basados en calcio sobre sustratos metálicos

Presentada por el alumno:

<u>Ríos</u>	<u>Pimentel</u>	<u>Fernando Francisco</u>							
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)							
Con registro: <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>A</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>0</td> <td>6</td> <td>3</td> <td>2</td> </tr> </table>			A	1	0	0	6	3	2
A	1	0	0	6	3	2			

aspirante de:


Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


 Dra. María Magdalena Méndez González

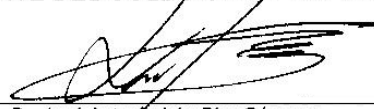

 Dr. Miguel Angel Aguilar Frutis


 Dr. José Antonio Calderón Arenas


 Dr. José Guzmán Mendoza


 Dr. Pedro Lomelí Mejía

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


 Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F., el día 13 del mes Diciembre del año 2011, el (la) que suscribe Fernando Francisco Rios Pimentel alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro A100632, adscrito a CICATA-IPN Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dra. María Magdalena Méndez González y Dr. Miguel Angel Aguilar Frutis y cede los derechos del trabajo intitulado Síntesis y caracterización de recubrimientos basados en calcio sobre sustratos metálicos, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección tutor_fernando@yahoo.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Fernando Francisco Rios Pimentel

DEDICATORIA

A mis padres:

María del Rocio Pimentel Nieto y Francisco Humberto Ríos Maldonado por el apoyo y sacrificio brindado para permitir mi formación académica.

A mi abuela:

María Fidela Nieto Ugalde por el cariño brindado en diferentes etapas de mi existencia.

A mis tíos(as) y primos(as) por su apoyo en momentos cruciales de mi vida.

A mis directores de tesis por el incansable apoyo brindado durante todo el periodo de la maestría.

AGRADECIMIENTOS

Al IPN por permitir el desarrollo de sus centros de investigación.

Al CICATA-IPN por abrirme las puertas para que continuara mi educación y mi formación como investigador.

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Al Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) y a la Secretaria de Investigación y Posgrados (SIP) por las beca otorgada para mi formación como investigador.

A mis directores de tesis: Dra. María Magdalena Méndez González y Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis por brindarme el apoyo necesario para la realización del proyecto de maestría.

A los colaboradores de tesis: Dr. Miguel Hesiquio y Gilberto Alarcón Flores por apoyarme con sus conocimientos para poder sintetizar y caracterizar las películas.

Al Laboratorio de Caracterización de Nanoestructuras y Materiales por permitirme el acceso a los equipos de nanoindentación y difracción de rayos-X.

A los sinodales: Dr. José Antonio Calderón Arenas, Dr. José Guzmán Mendoza, Dra. María Magdalena Méndez González, Dr. r. Miguel Ángel Aguilar Frutis y Dr. Pedro Lomelí.

Al director del CICATA Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora y al coordinador del posgrado en Tecnología Avanzada Dr. José Antonio Calderón Arenas.

Al personal administrativo del CICATA-IPN por su colaboración con los trámites necesarios para la realización de esta maestría.

A los proyectos CONACYT CB-2009 # 129227 Y SIP-IPN # 2011-1101 por apoyar con recursos para la compra de material empleado en el laboratorio.

CONTENIDO GENERAL

	Página
ÍNDICE DE TABLAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
GLOSARIO	xiii
RESUMEN	xvi
ABSTRACT	xvii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 PRELIMINAR	1
1.2 JUSTIFICACIÓN	2
1.3 OBJETIVOS	3
1.4 ESTRUCTURA DE LA TESIS	3
CAPITULO 2. ANTECEDENTES	6
2.1 RECUBRIMIENTOS PARA IMPLANETES ÓSEOS	6
2.2 SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATOS DE CALCIO	10
2.3 TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE RECUBRIMIENTOS	13
2.3.1 Plasma Spray	13
2.3.2 Rocío Pirolítico Ultrasónico	15
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	22
2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido	22
2.4.2 Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos-X	24
2.4.3 Perfilometría	24
2.4.4 Nanoindentación	26
2.4.5 Difracción de Rayos-X	30
CAPÍTULO 3. DETALLES EXPERIMENTALES	36
3.1 SISTEMA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO	36
3.2 MATERIALES FUENTE	37
3.3 SUSTRATOS	40
3.4 CARACTERÍSTICAS Y PLANEACIÓN DE LOS DEPÓSITOS	40
3.5 MONTAJE DE LA TÉCNICA Y DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS	42
3.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	43

3.6.1	Microscopia Electronica de Barrido	43
3.6.2	Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos-X	44
3.6.3	Perfilometría	45
3.6.4	Nanoindentación	46
3.6.5	Difracción de rayos-X	46
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS		49
4.1	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	50
4.1.1	Morfología	50
4.1.2	Con formalidad	77
4.2	PERFILOMETRÍA DE SUPERFICIE	80
4.3	ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS-X	81
4.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	84
4.5	NANOINDENTACIÓN	93
CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS		96
5.1	CONCLUSIONES	96
5.2	SUGERENCIAS	97
CAPÍTULO 6. PRODUCTOS DEL TRABAJO		98
6.1	ASISTENCIA A EVENTOS	98
6.2	PARTICIPACIÓN EN EVENTOS (presentación de trabajos)	98
6.3	PUBLICACIONES	99

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Página
2.1	Propiedades mecánicas de aleaciones metálicas utilizadas en implantes.	6
2.2	Propiedades electroquímicas de metales usados en implantes (0.1 M de NaCl y pH=7).	7
2.3	Razón Ca/P de los Fosfatos de Calcio mas usados para recubrir implantes óseos.	8
2.4	Especificaciones para los recubrimientos de HA (normas ISO y ASTM).	10
3.1	Propiedades del Acetilcetionato de Calcio marca SIGMA-ALDRICH.	38
3.2	Diseño de experimentos.	41
3.3	Relación $x(\text{ml})$ y $y(\text{ml})$ para obtener una solución de H_3PO_4 en H_2O desionizada con un volumen V_{tot} a la concentración C_2 para cada corrida.	42
4.1	Serie de recubrimientos depositados y sus características experimentales.	49
4.2	Rugosidad de los recubrimientos y del sustrato.	79
4.3	Porcentajes atómicos de los recubrimientos determinados mediante EDSX.	81
4.4	Razón Ca/P para cada condición de depósito.	82
4.5	Valores experimentales y reportados de los picos del sustrato Ti6Al4V.	84
4.6	Valores experimentales de los picos del recubrimiento 4a y los que ajustan de la base de datos.	88
4.7	Índices de los picos de la fase $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ que ajustan al difractograma de la corrida 4a.	89
4.8	Figura de mérito obtenida para las fases identificadas en cada uno de los recubrimientos.	89
4.9	Dureza y módulo de elasticidad de los recubrimientos 11a y 13b.	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Descripción	Página
2.1	Módulo de elasticidad de materiales usados para implantes óseos.	7
2.2	Diagrama de fases de los fosfatos de calcio.	8
2.3	Estructura cristalina de la hidroxiapatita.	9
2.4	Esfuerzo aplicado en los recubrimientos para despegarlos del sustrato.	11
2.5	Esquema de la técnica plasma spray.	14
2.6	Desventaja del empleo de la técnica plasma spray para recubrir tornillos ortopédicos.	15
2.7	Esquema del sistema de rocío pirolítico.	16
2.8	Diámetro de gotas generadas por pulverización ultrasónica en función de la frecuencia del haz incidente.	18
2.9	Diámetro de gotas generadas por el haz ultrasónico para dos frecuencias distintas.	19
2.10	Diámetro de gotas producidas ultrasónicamente.	19
2.11	Diámetro de gotas producidas neumáticamente.	20
2.12	Descomposición en función de la temperatura de depósito.	20
2.13	Esquema del microscopio electrónico de barrido con el detector de rayos-X.	22
2.14	Representación esquemática de la producción de rayos-X y electrones Auger.	23
2.15	Superficie de un recubrimiento a) rugosidad, b) ondulación y c) grado de planaridad.	24
2.16	Esquema de una traza de la superficie y el número total de segmentos n.	25
2.17	Esquema del proceso de nanoindentación.	26
2.18	Fuerza en función de la penetración de un nanoindentador.	26
2.19	Fuerza en función de la penetración considerada en el modelo de Doerner y Nix.	28
2.20	Fuerza en función de la penetración considerada en el modelo de Field y Swain.	29
2.21	Esquema de un difractor de rayos-X.	30
2.22	Esquema del tubo de rayos-X.	31
2.23	Rayos-X característicos generados por las transiciones electrónicas.	32
2.24	Difracción de rayos-X en un cristal.	32
3.1	Sistema de rocío pirolítico ultrasónico empleado para el depósito de los recubrimientos.	36

3.2	Microscopio electrónico de barrido JSM-6390LV.	43
3.3	Esquema de la espectroscopia por dispersión de energía de rayos-X.	44
3.4	Espectrómetro por dispersión de energía de rayos-X.	45
3.5	Perfilometro de superficie.	45
3.6	Nanoindentador.	46
3.7	Difractómetro de rayos-X.	47
4.1	Morfología del recubrimiento 2a, en el punto 1.	50
4.2	Morfología del recubrimiento 2a, en el punto 2.	50
4.3	Morfología del recubrimiento 3a, en el punto 1.	51
4.4	Morfología del recubrimiento 3a, en el punto 2.	51
4.5	Morfología del recubrimiento 4a, en el punto 1.	52
4.6	Morfología del recubrimiento 4a, en el punto 2.	52
4.7	Morfología del recubrimiento 9a, en el punto 1.	53
4.8	Morfología del recubrimiento 9a, en el punto 2.	53
4.9	Morfología del recubrimiento 13a, en el punto 1.	54
4.10	Morfología del recubrimiento 13a, en el punto 2.	54
4.11	Morfología del recubrimiento 13b, en el punto 1.	55
4.12	Morfología del recubrimiento 13b, en el punto 2.	55
4.13	Morfología del recubrimiento 1c, en el punto 1.	57
4.14	Morfología del recubrimiento 1c, en el punto 2.	57
4.15	Morfología del recubrimiento 1e, en el punto 1.	58
4.16	Morfología del recubrimiento 1e, en el punto 2.	58
4.17	Morfología del recubrimiento 1f, en el punto 1.	59
4.18	Morfología del recubrimiento 1f, en el punto 2.	59
4.19	Morfología del recubrimiento 6a, en el punto 1.	60
4.20	Morfología del recubrimiento 6a, en el punto 2.	60
4.21	Morfología del recubrimiento 6c, en el punto 1.	61
4.22	Morfología del recubrimiento 6c, en el punto 2.	61
4.23	Morfología del recubrimiento 5a, en el punto 1.	62
4.24	Morfología del recubrimiento 5a, en el punto 2.	62
4.25	Morfología del recubrimiento 5b, en el punto 1.	63
4.26	Morfología del recubrimiento 5b, en el punto 2.	63

4.27	Morfología del recubrimiento 5c, en el punto 1.	64
4.28	Morfología del recubrimiento 5c, en el punto 2.	64
4.29	Morfología del recubrimiento 7a, en el punto 1.	65
4.30	Morfología del recubrimiento 7a, en el punto 2.	65
4.31	Morfología del recubrimiento 7b, en el punto 1.	66
4.32	Morfología del recubrimiento 7b, en el punto 2.	66
4.33	Morfología del recubrimiento 10a, en el punto 1.	67
4.34	Morfología del recubrimiento 10a, en el punto 2.	67
4.35	Morfología del recubrimiento 10b, en el punto 1.	68
4.36	Morfología del recubrimiento 10b, en el punto 2.	68
4.37	Morfología del recubrimiento 10c, en el punto 1.	69
4.38	Morfología del recubrimiento 10c, en el punto 2.	69
4.39	Morfología del recubrimiento 11a, en el punto 1.	70
4.40	Morfología del recubrimiento 11a, en el punto 2.	70
4.41	Morfología del recubrimiento 11b, en el punto 1.	71
4.42	Morfología del recubrimiento 11b, en el punto 2.	71
4.43	Morfología del recubrimiento 11c, en el punto 1.	72
4.44	Morfología del recubrimiento 11c, en el punto 2.	72
4.45	Morfología del recubrimiento 8a, en el punto 1.	73
4.46	Morfología del recubrimiento 8a, en el punto 2.	73
4.47	Morfología del recubrimiento 8b, en el punto 1.	74
4.48	Morfología del recubrimiento 8b, en el punto 2.	74
4.49	Morfología del recubrimiento 8c, en el punto 1.	75
4.50	Morfología del recubrimiento 8c, en el punto 2.	75
4.51	Morfología del recubrimiento 12a, en el punto 1.	76
4.52	Morfología del recubrimiento 12a, en el punto 2.	76
4.53	Morfología de la sección transversal del recubrimientos 1f (500X).	77
4.54	Morfología de la sección transversal del recubrimientos 1f (800X).	77
4.55	Morfología de la sección transversal del recubrimiento 11a (400X).	78
4.56	Morfología de la sección transversal del recubrimiento 11c (1000X).	78
4.57	Desplazamiento de la punta del perfilometro correspondiente al perfil lineal de la superficie.	79

4.58	Desplazamiento de la punta del perfilometro correspondiente al perfil lineal de la superficie.	80
4.59	Difractograma de rayos-X del sustrato de Ti6Al4V.	83
4.60	Difractograma del recubrimiento depositado a 300° C con 0.25% vol. de H ₃ PO ₄ y del sustrato.	85
4.61	Difractograma del recubrimiento 4a depositado a 300° C con 0.25% vol. de H ₃ PO ₄ y del sustrato.	86
4.62	Identificación de las fases mediante el programa Match.	87
4.63	FoM en función del %H ₃ PO ₄ para recubrimientos depositados a 264°C.	89
4.64	FoM en función del %H ₃ PO ₄ para recubrimientos depositados a 300°C.	90
4.65	FoM en función del %H ₃ PO ₄ para recubrimientos depositados a 335°C.	90
4.66	FoM en función de la temperatura para recubrimientos depositados a 0.25% H ₃ PO ₄ .	91
4.67	Curvas de fuerza-penetración de los recubrimientos 11a y 13b.	92

GLOSARIO

Adherencia. Fuerza de atracción entre las superficies de dos cuerpos que se encuentran en contacto.

Amorfo. Estado sólido de la materia, en el que las partículas que conforman el sólido carecen de una estructura ordenada.

Biocompatibilidad. Capacidad que tiene un material de no afectar el funcionamiento del organismo humano y de no ser degradados por el ambiente biológico que los rodea mientras cumplen una cierta función dentro del mismo.

Cavitación. Fenómeno en el que un líquido fluye a través de una región donde la presión es menor que su presión de vapor, el líquido hierve y forma burbujas de vapor. Estas burbujas son transportadas por el líquido hasta llegar a una región de mayor presión, donde el vapor regresa al estado líquido de manera súbita.

Cerámico. Tipo de material inorgánico, no metálico y que tiene la propiedad de tener una temperatura de fusión alta. Así mismo, su módulo de Young también es muy elevado (lo que llamamos fragilidad).

Coefficiente de Poisson. Constante elástica que proporciona una medida del estrechamiento de sección de un prisma de material elástico lineal e isótropo cuando se estira longitudinalmente y se adelgaza en las direcciones perpendiculares a la de estiramiento.

Conformalidad. Forma en que una capa recubre la superficie de un objeto.

Corrosión. Desgaste lento de un material debido a un ataque electroquímico (oxidación).

Densidad de corriente de pasivación. Corriente de corrosión por unidad de área entre la interface y la solución. Una densidad de corriente baja indica mayor resistencia a la corrosión.

Dureza. Oposición que ofrecen los materiales a la penetración, abrasión, rayado, cortadura y deformaciones permanentes.

Elongación de fractura. El cociente entre la elongación de la muestra en la dirección de la fuerza y la longitud original.

Fosfatos de calcio. Familia de minerales que contienen iones de calcio (Ca^{2+}) junto con ortofosfatos (PO_4^{3-}), metafosfatos o pirofosfatos ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) y en forma ocasional iones de hidrógeno o hidróxido.

Módulo de elasticidad. Propiedad que indica la tensión que se debe aplicar sobre un cierto material para que éste experimente una elongación igual a la longitud original en la dirección que se aplica la fuerza.

Morfología. Formación de la superficie de un material determinado.

Metal. Material en el que existe un solape entre la banda de valencia y la banda de conducción en su estructura electrónica (enlace metálico). Esto le da la capacidad de conducir fácilmente calor y electricidad.

Oseointegración. Conexión directa, funcional y mantenida en el tiempo, entre el hueso y un implante sometido o no, a carga.

Osteoblastos. Los osteoblastos son células del hueso que sintetizan la matriz ósea.

Pirólisis. Descomposición de una sustancia por elevación de la temperatura.

Plasma. Gas constituido por partículas cargadas de iones libres y cuya dinámica presenta efectos colectivos dominados por las interacciones electromagnéticas de largo alcance entre las mismas.

Polímero. Macromolécula (generalmente orgánica) formada por la unión de moléculas más pequeñas llamadas monómeros.

Potencial de corrosión. Potencial de la interface metal-solución. Un potencial más positivo indica un material menos reactivo (menos corrosivo), mientras que un potencial más negativo indica un material más reactivo (más corrosivo).

Potencial de ruptura. Potencial que debe ser superado para que la ionización supere la capa de óxido protectora formada en la superficie del metal.

Prótesis. Dispositivo médico fabricado para reemplazar una estructura biológica que falta, suplantar a una estructura biológica dañada, o mejorar una estructura biológica existente.

Radiación monocromática. Radiación de una sola longitud de onda.

Recubrimiento. Capa de un cierto material que se emplea para recubrir la superficie un objeto hecho de otro material.

Resistencia a la fatiga. Tensión máxima que un material puede soportar cuando ésta se aplica en forma variable durante 10^6 ciclos.

Resistencia a la fluencia. Tensión máxima que un material elástico puede soportar sin sufrir deformaciones permanentes.

Resistencia de rotura. Esfuerzo nominal desarrollado en un material en el punto de ruptura.

Soluto. Sustancia disuelta a nivel molecular o iónico en un determinado disolvente, cuya proporción en él forma la concentración.

Solvente. Sustancia que permite la dispersión de otra sustancia en esta a nivel molecular o iónico.

Tensión de cizalla. Fuerza por unidad de área que se aplica en dirección paralela al plano de la superficie de un medio continuo.

Tensión normal. Fuerza por unidad de área que se aplica en dirección perpendicular al plano de la superficie de un medio continuo.

Toxicidad. Capacidad que tiene un material para matar células directa o indirectamente por medio de la segregación de sustancias químicas.

Viscosidad. Oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales.

RESUMEN

El presente trabajo reporta la síntesis y caracterización de recubrimientos basados en calcio depositados sobre sustratos de Ti6Al4V mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Para el depósito de estos recubrimientos se utilizó una solución de acetilacetonato de calcio hidratado $[C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O]$ en N,N-Dimetilformamida $[HCON(CH_3)_2]$, a una molaridad 0.042M como fuente de calcio. Ácido fosfórico $[H_3PO_4]$ disuelto en agua desionizada $[H_2O]$ fue empleado como fuente de fósforo.

Se prepararon soluciones con concentraciones de este ácido en agua entre 0.10% vol. y 0.40% vol. Las temperaturas del sustrato fueron variadas en el rango de 250° C a 350° C.

Se encontró que la concentración de H_3PO_4 en la solución y la temperatura de depósito influyen apreciablemente en la morfología superficial de los recubrimientos. Mediante el análisis de la composición química se determinó que la mayoría de los recubrimientos depositados con las diferentes condiciones experimentales presentaron una razón Ca/P menor o cercana a la unidad.

Los resultados de los patrones de difracción de rayos-X, mostraron que las fases que se presentan con mayor frecuencia en los recubrimientos fueron: fosfato de hidróxido de calcio $[CaPO_3(OH)]$, fosfato monocálcico hidratado $[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O]$, fosfato dicálcico $[CaHPO_4]$ y probablemente el óxido de calcio $[CaO_2]$.

Las propiedades mecánicas de un grupo de recubrimientos fueron analizadas mediante la técnica de nanoindentación y se obtuvieron valores de dureza de 448 y 694 MPa y módulos de elasticidad de 17 y 28 GPa.

ABSTRACT

The present work reports the synthesis and characterization of calcium based coatings deposited on Ti6Al4V substrates employing the ultrasonic spray pyrolysis technique. Calcium acetylacetonate hydrate [$C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$, 99.95%, Ca(acac)] was dissolved in N,N-dimethylformamide [$HCON(CH_3)_2$, 99.90%, N,N-DMF] in order to prepare a 0.042M solution which was used as a source of calcium. Phosphoric acid [H_3PO_4 , 85.0-87.0%] dissolved in deionized water was used as a source of the phosphorous. These solutions were prepared with volume concentrations between 0.10% and 0.40%. The coatings were deposited with temperatures ranging from 250 °C to 350 °C.

The superficial morphology of the coatings is dramatically affected by the H_3PO_4 concentration, as well as the deposition temperature. By measuring the elemental composition, it was determined that most of the coatings deposited with different experimental conditions showed a Ca/P ratio less than 1.0.

Measurements performed by X-ray diffraction showed that calcium hydroxide phosphate [$CaPO_3(OH)$], monocalcium phosphate hydrate [$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$], dicalcium phosphate [$CaHPO_4$] and probably oxide calcium [CaO_2] appeared more frequently in the coatings.

The mechanical properties of a group of coatings were analyzed using the Nanoindentation technique. The hardness and elastic modulus of these coatings were 448 and 694 MPa, and 17 and 28 GPa, respectively.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 PRELIMINAR

Una gran cantidad de materiales, tanto sintéticos como naturales, son empleados hoy día para una gran variedad de funciones. Uno de muchos ejemplos lo constituye el uso de recubrimientos aplicados sobre diversas superficies con el propósito de mejorar alguna función.

Como ejemplo se puede mencionar recubrimientos depositados sobre superficies metálicas, tales como las de las herramientas de corte, con el propósito de incrementar o mejorar sus propiedades mecánicas. En este caso el recubrimiento es aplicado a superficies metálicas, como aceros u otros materiales empleados para corte o abrasión, con el propósito de incrementar la durabilidad contra el desgaste, entre otras características.

Otro caso bien conocido lo constituye el óxido de aluminio (Al_2O_3), que de manera natural crece sobre las superficies metálicas de aluminio debido a su oxidación. La capa de óxido de aluminio es en realidad muy delgada, no rebasa los 100 Å. En este caso, la capa de Al_2O_3 es una capa transparente y relativamente dura que además de proteger al metal, ayuda a mantener el carácter lustroso o brillante del aluminio, esta última es una característica relevante en puertas y ventanas de casas habitación [1].

En el área médica, una línea de investigación importante la constituye el empleo de recubrimientos con compatibilidad biológica, denominados comúnmente como recubrimientos de biomateriales [2,3]. Estos recubrimientos son aplicados sobre las superficies de las prótesis metálicas que se implantan en alguna parte del cuerpo humano [4,5]. La función del recubrimiento biomaterial sobre el implante metálico es buscar que este último tenga una mayor biocompatibilidad y oseointegración con alguna parte ósea [6,7].

En el presente trabajo se plantea el propósito de sintetizar y caracterizar recubrimientos basados en calcio, depositados sobre aleaciones de titanio por medio de una ruta química.

Adicionalmente, se caracterizan las propiedades físicas de los recubrimientos tales como composición, estructura y algunas de sus propiedades mecánicas.

La literatura referente al tema menciona que existen técnicas para poder lograr el objetivo de recubrir una superficie metálica con una cubierta biocompatible, como ejemplo se puede mencionar a la técnica de “plasma spray”; sin embargo, a pesar de ser una técnica bien establecida, tiene algunos inconvenientes, tales como falta de control en la forma de recubrir las superficies de manera adecuada y en la uniformidad de la composición química.

Es sabido que existen otras técnicas de síntesis de materiales que pueden mejorar los recubrimientos; por ejemplo, éstas son capaces de depositar capas con un mayor control de la uniformidad y con mejor conformación del recubrimiento sobre las superficies. Aunado a esto, ciertas técnicas cuentan con un mejor control de la pureza de los recubrimientos [8,9].

Motivados por las ventajas de otras técnicas respecto de la técnica convencional de plasma spray, nos dimos a la tarea de obtener recubrimientos basados en calcio usando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico o “spray pirolisis”.

Se sabe que la técnica de rocío pirolítico es una técnica capaz de obtener capas finas de una gran variedad de materiales y sobre una gran cantidad de sustratos; metales, semiconductores, aislantes, etc. [10]. La técnica de rocío pirolítico es además muy versátil en el sentido de que una gran gama de materiales; óxidos metálicos, semiconductores, aislantes, superconductores, compuestos binarios, ternarios etc., pueden ser sintetizados con buenas propiedades y buen control [11, 12].

El alcance del presente trabajo estuvo dirigido a la síntesis de recubrimientos basados en calcio y su caracterización, área que compete a la llamada Ciencia de los Materiales.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Algunos fosfatos de calcio, incluyendo la hidroxiapatita (HA), han sido depositados sobre superficies metálicas. Sin embargo, el empleo de la técnica de plasma spray, que es la convencionalmente aceptada para tal objetivo, presenta algunas dificultades en el momento de conformar el depósito sobre diversas superficies.

Por este motivo, surge la necesidad de estudiar alguna otra técnica que pueda evitar este tipo de problemas [9, 13, 14]. La técnica de rocío pirolítico ha mostrado ser una técnica útil y versátil para obtener recubrimientos sobre una gran cantidad de superficies metálicas. Los recubrimientos obtenidos por la técnica de rocío pirolítico presentan mejor uniformidad y homogeneidad de sus propiedades físicas.

Por esta razón, se aborda el problema de estudiar la síntesis y características de recubrimientos de fosfato de calcio usando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Se piensa que la técnica de rocío pirolítico ultrasónico puede permitir la obtención de recubrimientos basados en calcio con una mejor conformación sobre el sustrato metálico y un mejor control de su estequiometría.

1.3 OBJETIVOS

Objetivo general:

- Obtener recubrimientos de fosfato de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, para uso biomédico. Estos recubrimientos deben tener una buena conformación sobre el sustrato; además de presentar fases de fosfato de calcio que tengan una razón Ca/P mayor a la unidad.

Objetivos particulares:

- Determinar la morfología, la composición química, así como la identificación de la(s) fase(s) presentes en los recubrimientos obtenidos empleando técnicas como microscopia electrónica de barrido, perfilometría de superficie, espectroscopia por dispersión de energía de rayos X y difracción de rayos X.
- Determinar las propiedades mecánicas (dureza y módulo elástico) de los recubrimientos por medio de la técnica de nanoindentación.

1.4 ESTRUCTURA DE LA TESIS

El trabajo se presenta ordenado de la siguiente forma: el primer capítulo contiene los preliminares, la justificación y los objetivos. El segundo capítulo aporta algunos antecedentes relativos al estado del arte, en específico se tocan los puntos de

síntesis de recubrimientos de fosfatos de calcio y sus técnicas de depósito, así como algunas técnicas de caracterización. En el capítulo tercero se describen los detalles experimentales relativos a las características de la síntesis y las herramientas de caracterización. El cuarto capítulo describe los resultados de la caracterización y su discusión. En el quinto capítulo se resumen las conclusiones del trabajo y se listan algunas sugerencias para el trabajo futuro. Finalmente, en el sexto capítulo se reportan los productos del trabajo relacionados con la asistencia y participación en eventos.

La obtención de recubrimientos basados en calcio sobre sustratos de Ti6Al4V empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico fue una de las principales aportaciones del presente trabajo. Como fuente de calcio se empleó el acetilacetato de calcio ($C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$), mientras que la fuente de fósforo fue el ácido fosfórico (H_3PO_4). Se encontró que la concentración de H_3PO_4 en la solución y la temperatura de depósito influyen en la morfología superficial de los recubrimientos. Las imágenes transversales de algunos de los recubrimientos permitieron demostrar que éstos se obtienen de manera regular sobre la superficie. Mediante la técnica de difracción de rayos X se determinó que las fases cristalinas que más predominaron en los recubrimientos fueron el fosfato de hidróxido de calcio; $CaPO_3(OH)$, el fosfato monocálcico hidratado; $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, el fosfato dicálcico; $CaHPO_4$ y probablemente óxido de calcio; CaO_2 . Las propiedades mecánicas, obtenidas por nanoindentación, de un grupo de recubrimientos, reportaron valores de dureza de 448 y 694 MPa y módulos de elasticidad de 17 y 28 GPa.

Se piensa que la información aquí reportada constituye un antecedente para que este tipo de recubrimientos puedan estudiarse o valorarse respecto de alguna función o propiedad de tipo biológico. Este último trabajo, puede decirse ahora, compete o demanda la participación de especialistas en el tema y puede constituir una investigación a futuro.

Referencias del Capítulo 1

1. J. E. Greene, *Journal of Vacuum Science Technology* 21, **5**, 71-73, (2003).
2. Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons, *Biomaterials Science*, Elsevier Academic Press, 73-346, (1996).
3. Michael J. Yaszemski, Debra J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski, Vasif Hasirci, David E. Altobelli, Donbald L. Wise, *Biomaterials in Orthopedics*, Marcel Dekker, 1-435, (2004).
4. J. Fernandez, J.M. Guilemany, M. Gaona, *Biomecánica* 13, 16-39, (2005).
5. María del Carmen López Jordi, Rosana Amaral Schiaffino, Sandra Kalil, *Odontoestomatología* 12, **4**, 35-44, (2010).
6. Ricardo Luis Macchi, *Materiales Dentales*, Editorial Medica Panamericana, 390-397, (2007).
7. Robert G. Craig, John M. Powers, John C. Wataha, *Dental Materials*, Mosby, 314-317, (2000).
8. Michael J. Yaszemski, Debra J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski, Vasif Hasirci, David E. Altobelli, Donbald L. Wise, *Biomaterials in Orthopedics*, Marcel Dekker, 1-435, (2004).
9. M. Aguilar-Frutis, S. Kumar, C. Falcony, *Surface & Coatings Technology* 204, 1116-1120, (2009).
10. Gerard Blandenet, Michel Court, Yves Lagarde, *Thin Solid Films* 77, 81-90, (1981).
11. Arturo Tiburcio Silver, *Superficie y Vacío* 1, 102-106, (1989).
12. Dainius Perednis, Ludwig J. Gauckler, *Journal of Electroceramics* 14, 103-111, (2005).
13. G.-H. An, H.-J. Wang, B. H. Kim, Y. G. Jeong, Y. H. Choa, *Materials Science & Engineering A* 449-451, 821-824, (2007).
14. G. Ye, T. Troczynski, *Ceramics International* 34, 511-516, (2008).

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 RECUBRIMIENTOS PARA IMPLANTES ÓSEOS

Los implantes metálicos dentales y ortopédicos, que se colocan dentro del cuerpo humano con la finalidad de llevar a cabo una sustitución o fijación interna de tejido óseo, suelen generar poca cantidad de hueso en la superficie del mismo. Aún el titanio y sus aleaciones, que son los biomateriales más adecuados para la fabricación de implantes metálicos debido a su alta resistencia mecánica, módulo de elasticidad cercano al del hueso (ver Tabla 2.1 y Figura 2.1), alta resistencia a la corrosión (ver Tabla 2.2) y buena biocompatibilidad, no tiene una buena oseointegración [1, 2, 3].

Tabla 2.1 Propiedades mecánicas de aleaciones metálicas utilizadas en implantes [1].

Aleación	Estándar ASTM	Módulo de elasticidad (GPa)	Resistencia a la fluencia (MPa)	Resistencia de rotura (MPa)	Resistencia a la fatiga (MPa)	Dureza	Elongación de fractura (%)
Acero inoxidable	F138	190	792	930	241-820	130-180 HVN	43-45
Aleaciones de Co-Cr-Mo	F75	210-253	448-841	655-1277	207-950	300-400 HVN	4-14
	F90	210	448-1606	1896	586-1220	300-400 HVN	10-22
Aleaciones de Ti (cpTi)	F562	200-230	300-2000	800-2068	340-520	8-50 RC ^b	10-40
	1537	200-300	960	1,300	200-300	41 RC ^b	20
	F67	110	485	760	300	120-200 HVN	14-18
Ti-6Al-4V	136	116	897-1034	965-1103	620-689	310 HVN	8
Ti-5Al-2.5Fe	*	100-110	780	860	300-725	310 HVN	7-13
Ti-45Ni	*	28-110	621-793	827-1172	<200	40-62 RC ^b	1-60

HVN = Dureza Vickers, kg/mm.

RC^b = Dureza Rockwell.

*No existe estándar ASTM

La falta de resistencia a las diversas cargas y la incapacidad para promover la oseointegración (integración funcional y estructural entre el implante y el tejido) que presentan los polímeros han impedido que éstos sean empleados como implantes óseos, aunque suelen actuar como uniones en las articulaciones artificiales [4].

Por otro lado, algunos materiales cerámicos muestran mejores resultados que los polímeros como implantes debido a su buena bioactividad y bajos niveles de

corrosión y toxicidad; sin embargo, su fragilidad les impide actuar como materiales para prótesis metálicas [5].

Tabla 2.2 Propiedades electroquímicas de metales usados en implantes (0.1 M de NaCl y pH=7) [1].

Aleación	Densidad (g/cm ³)	Potencial de corrosión (mV)	Densidad de corriente de pasivación I _p (A/cm ₂)	Potencial de ruptura E _b (mV)	Corriente de polarización y R _c de polarización		Tiempo de repasivación (ms)	
					i (A/cm ²)	R _c (k/cm ²)	-500 mV	+500 mV
Acero inoxidable	8.0	-400	0.56	200-700	0.006	1670	72000	35
Aleaciones de Co-Cr-Mo	8.3	-390	1.36	420	0.004	2500	44	36
Aleaciones de Ti(cpTi)	4.5	-90 a -630	0.72-9.0	>2400	0.010	1000	43	44
Ti-6Al-4V	4.43	-180 a -510	0.9-2.0	>1500	0.008	1250	37	41
Ti-5Al-2.5Fe	4.45	-530	0.68	>1500	*	*	110-130	120-160
Ti-45Ni	6.4-6.5	-430	0.44	890	*	*	*	*

*Datos no disponibles.

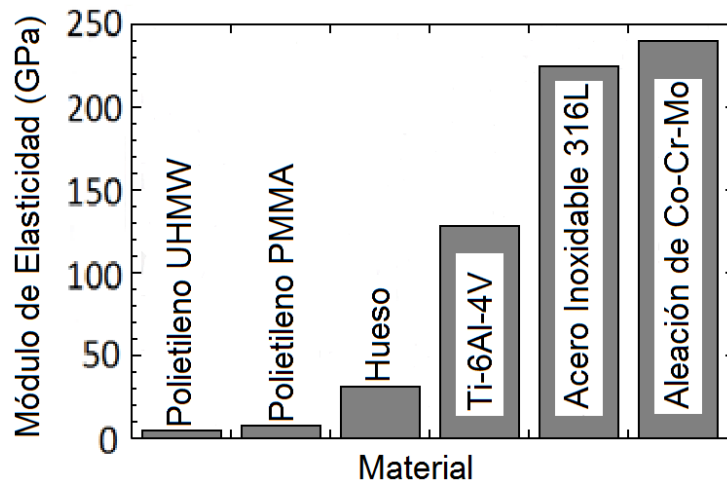


Fig. 2.1 Módulo de elasticidad de materiales usados para implantes óseos [1].

Por esta razón, desde los inicios de los años 80's los investigadores han trabajado en la modificación de las superficies de los implantes metálicos para promover la oseointegración de los mismos [6]. Una alternativa para mejorar la oseointegración y reducir el desgaste de los implantes óseos es recubrir sus superficies con fosfatos de calcio; sin embargo, solo algunos de ellos son útiles para este fin debido a que su solubilidad incrementa cuando su razón Ca/P se reduce.

De esta manera, los compuestos que tienen una razón Ca/P menor a 1.0 no resultan apropiados para fines de implantación [7]. En la Tabla 2.3, se muestra la relación Ca/P de los fosfatos de calcio más utilizados para recubrir implantes óseos.

Tabla 2.3 Razón Ca/P de los Fosfatos de Calcio mas usados para recubrir implantes óseos [7].

Ca/P	Mineral	Fórmula	Compuesto
1.00	Monetita	CaHPO_4	Fosfato dicálcico (DCP)
1.00	Brushita	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Fosfato dicálcico dihidratado (DCPD)
1.33	-	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Fosfato octacálcico (OCP)
1.43	Whitlockita	$\text{Ca}_{10}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6$	-
1.50	-	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Fosfato tricálcico (TCP)
1.67	Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	-
2.00	-	$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$	Fosfato tetracálcico

Se ha intentado recubrir los implantes metálicos con combinación de hidroxiapatita y fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), whitlockita ($\text{Ca}_{10}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6$), o brushita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); sin embargo, en el primer caso los compuestos tienen diferente velocidad de degradación, provocando una degradación incontrolada, mientras que en el resto de los casos no se encontraron ventajas para llevarlos a aplicaciones clínicas.

La estabilidad termodinámica de varios fosfatos de calcio se muestra en la Figura 2.2, que representa el diagrama de fases binario entre el CaO y el P_2O_5 .

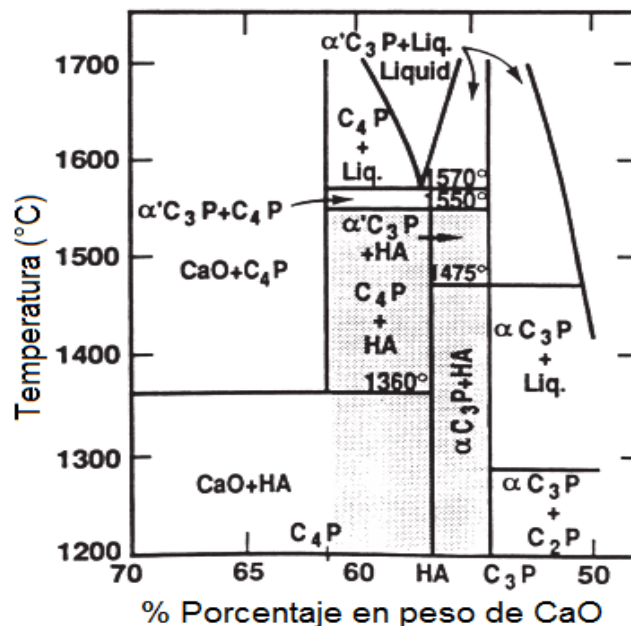


Fig. 2.2 Diagrama de fases de los fosfatos de calcio [7].

Es posible conocer el porcentaje atómico en peso de CaO que permite la formación de cierto fosfato de calcio comparando la razón Ca/P de éste último con la obtenida del análisis de los porcentajes en peso de ambos óxidos.

La hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA), que representa el 65% de la fase mineral del hueso, posee estructura cristalina hexagonal, grupo espacial P63/m y parámetros de celda $a=b=9.42 \text{ \AA}$ y $c= 6.88 \text{ \AA}$, es considerada la mejor opción [8, 9, 10]. En la Figura 2.3 se muestra la estructura cristalina de la hidroxiapatita.

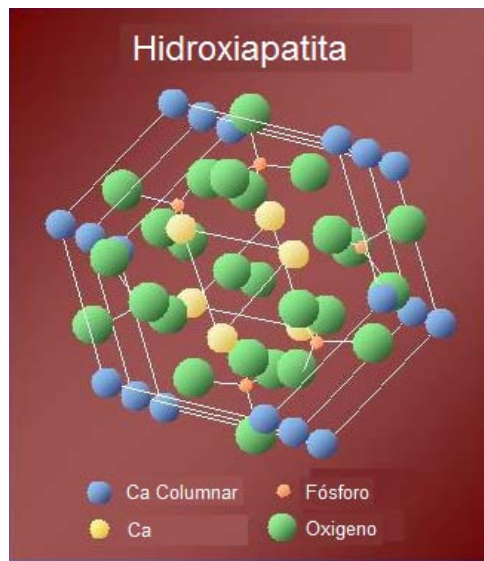


Fig. 2.3 Estructura cristalina de la hidroxiapatita [11].

Desde sus inicios, varios estudios han demostrado que los implantes dentales recubiertos por HA, han tenido mejores resultados que los implantes óseos de titanio no recubiertos.

Por ejemplo, el uso de recubrimientos en tornillo de fijación ha demostrado mejorar la fijación en comparación con los tornillos no recubiertos. La calidad y espesor de los recubrimientos varían dependiendo de los fabricantes, aunque este último comúnmente varía entre 50 y 100 μm . Los recubrimientos con más de 80 μm se vuelven muy débiles, mientras que los que tienen menos de 80 μm se reabsorben muy rápido. Estudios clínicos también han demostrado que el incremento de porosidad en los implantes aumenta el crecimiento de hueso y disminuye sus propiedades mecánicas. Los recubrimientos considerados como útiles son aquellos

completamente densos y compuestos por HA pura, que tiene una razón Ca/P cercana a 1.67. Una desventaja de los recubrimientos de HA es que pueden atraer otras células además de los osteoblastos y pueden ser más propensos a la contaminación por bacterias [12].

En la Tabla 2.4, se muestran las especificaciones requeridas de las normas ISO y ASTM para los recubrimientos de hidroxiapatita [8].

Tabla 2.4 Especificaciones para los recubrimientos de HA (normas ISO y ASTM) [8].

Propiedad	Especificación
Espesor	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 de metales pesados	Menor a 50 ppm
Tensión normal	Superior a 50.8 MPa
Tensión de cizalla	Superior a 22 MPa

2.2 SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATOS DE CALCIO

A continuación se describen las características de recubrimientos de fosfato de calcio y/o hidroxiapatita (HA) depositados por diversas técnicas.

Una de las técnicas comercialmente aceptadas para este fin es plasma spray. La técnica de plasma spray se ha empleado por más de 20 años para recubrir implantes metálicos con HA, pues ofrece una tasa de depósito relativamente alta; sin embargo, resulta costosa y presenta ciertos problemas.

El montaje de esta técnica resulta complicado y no permite tener un buen control de la estequiometría y grosor de los depósitos; además, no permite recubrir implantes óseos con dimensiones finas, como tornillos dentales y cráneo faciales, debido a que los espesores de los recubrimientos no son muy uniformes y siempre superan los 50 μm [14].

En un trabajo de investigación en el que se aplicó la técnica de plasma spray para intentar promover la bioactividad en tornillos empleados para la cirugía ortopédica, se analizó la composición química de los recubrimientos de dos tornillos sometidos a fluido corporal simulado y se encontró una razón de Ca/P promedio de 1.01 (la hidroxiapatita, por su fórmula química, posee una razón de 1.67), y la detección de

Fe y Cr, por lo que se concluyó que la película es demasiado delgada o irregular. El análisis de difracción de rayos-X mostró que la película es amorfa [15].

En otro trabajo de investigación en el que también se aplicó la técnica de plasma spray para intentar depositar recubrimientos que indujeran bioactividad en sustratos metálicos recubiertos con capas de nitruros y óxidos, se midió la adherencia y composición química de los mismos.

La Figura 2.4, muestra el esfuerzo que se aplicó para poder desprender el recubrimiento de los sustratos en cada uno de los casos.

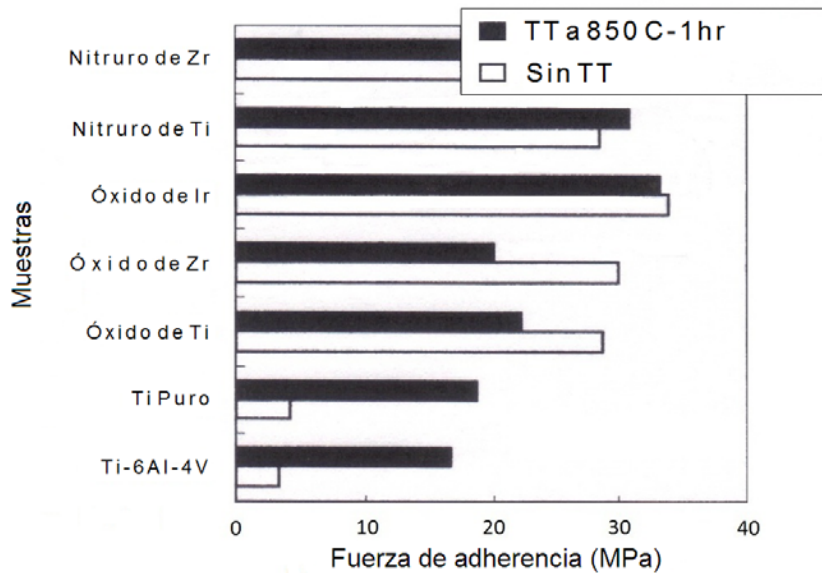


Fig. 2.4 Esfuerzo aplicado en los recubrimientos para despegarlos del sustrato [16].

La barra de color negro representa a los recubrimientos que fueron sometidos a tratamiento térmico, mientras que las blancas representan a los recubrimientos que no fueron sometidos a ningún tratamiento térmico. Se observa que los depósitos que se llevaron a cabo en los sustratos sin película de óxido o nitruro y sin tratamiento térmico requirieron un esfuerzo por debajo de 5 MPa para poder ser desprendidos y aquellos que se depositaron en los sustratos con película de óxido o nitruro y sin tratamiento térmico requirieron presiones entre 20 y 35 MPa.

Por otro lado, algunos de estos recubrimientos mostraron una razón Ca/P entre 1.5 y 1.7 y picos de difracción correspondientes a la HA después del tratamiento térmico [16].

Los recubrimientos obtenidos por la técnica de pulverización catódica presentan ventajas de adherencia y biocompatibilidad respecto a recubrimientos obtenidos por otras técnicas como la de plasma spray.

Un estudio en el que se depositaron recubrimientos de CaP por la técnica de pulverización catódica mostró que se requiere un esfuerzo de 40 MPa para despegar los recubrimientos del metal donde se encontraban depositados, mientras que aquellos comercialmente disponibles y depositados por la técnica de plasma spray requieren de 9 MPa para despegarse.

Otro estudio comparativo mostró que recubrimientos basados en calcio, depositados por esta misma técnica y de 1 μm de espesor tuvieron una mejor adaptación al hueso en comparación con los recubrimientos de HA depositados por plasma spray y con 40 y 50 μm de espesor [17].

Una investigación en la que se intentó recubrir aleaciones de titanio anodizadas (-797 mV) con HA mostró que éstas presentaron una mayor resistencia a la corrosión después de ser recubiertas (-544 mV) [18].

La técnica sol-gel está considerada como una técnica de temperatura intermedia que es capaz de reproducir recubrimientos homogéneos amorfos y cristalinos. En un estudio en el que se llevaron a cabo depósitos sobre sustratos de acero inoxidable 316L, la técnica de difracción de rayos-X detectó la presencia de picos correspondientes a la HA y no de otros compuestos. En este mismo estudio, la técnica de infrarrojo detectó bandas de absorción que confirman la estequiometría de la HA [19].

En otra investigación se desarrollaron recubrimientos de doble capa (partículas de hidroxiapatita sobre SiO_2 híbrido) sobre aleaciones de titanio. Por medio de la técnica de difracción de rayos-X se determinó que la capa superior presentaba únicamente una fase cristalina de hidroxiapatita; por otro lado, una evaluación electroquímica determinó que la capa de hidroxiapatita tenía un módulo de impedancia más alto y por tanto una mayor resistencia a la corrosión que el de la aleación de titanio [20].

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico ha sido comúnmente empleada para el depósito de recubrimientos de óxidos y superconductores de alta temperatura.

Se considera que ésta es una técnica de fácil montaje y operación que permite obtener recubrimientos con alta pureza, cristalinidad y adherencia a un bajo costo y bajo condiciones ambientales.

En un trabajo de investigación en el que se intentó fabricar nano-partículas de HA empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico asistida por la descomposición de sales, se confirmó la generación de las mismas al emplear la técnica de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión [21].

En otro estudio en el que se intentó depositar recubrimientos de HA sobre sustratos de acero 316L con la misma técnica con flujo continuo y pulsado, se confirmó la presencia de HA por la técnica de difracción de rayos-X después de aplicar un tratamiento térmico [22].

En otro trabajo más reciente se intentaron sintetizar recubrimientos de HA con la misma técnica sobre sustratos de Ti6Al4V. En ese trabajo, la muestra 10 presentó una razón Ca/P de 1.3 por medio de la técnica de espectroscopia de energía de rayos-X dispersados. Al someter esta muestra a la técnica de difracción de rayos-X, se obtuvieron las orientaciones preferenciales (113) y (321) que comprueban la presencia de la fase HA. Además, al aplicar la técnica para la determinación de la adherencia, se concluyó que se requería un esfuerzo de 32.5 ± 2.5 MPa para despegar el recubrimiento del sustrato [14].

2.3 TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE RECUBRIMIENTOS

2.3.1 Plasma Spray

La técnica de plasma spray ha sido empleada por más de 20 años para recubrir implantes metálicos con HA, pues ofrece una tasa de depósito relativamente alta; sin embargo, resulta costosa y presenta ciertos problemas. El montaje de esta técnica resulta complicado y no permite tener un buen control de la estequiometría y espesor de los depósitos; además, no permite recubrir implantes óseos con dimensiones finas, como tornillos dentales y cráneo faciales, debido a que los espesores de los recubrimientos no son muy uniformes y siempre superan $50 \mu\text{m}$.

La Figura 2.5, muestra un esquema de la técnica de plasma spray. Esta técnica consta de un ánodo (cobre), un cátodo (tungsteno), una fuente de voltaje, un gas

(argón, nitrógeno o una mezcla de éstos combinado con hidrógeno y helio), agua enfriadora, boquilla inyectora de un gas de arrastre y el compuesto fuente en polvo.

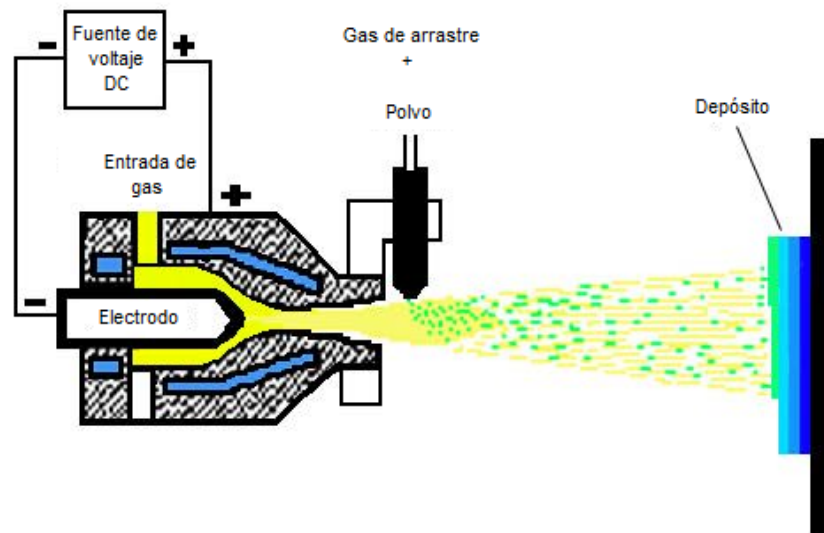


Fig. 2.2 Esquema de la técnica plasma spray [23].

El gas empleado fluye entre el cátodo y el ánodo, que tienen la función de inyector, y experimenta una descarga de alta frecuencia generada por la aplicación de corriente eléctrica. De esta manera, se produce un plasma con electrones libres, átomos ionizados, algunos átomos neutros y moléculas diatómicas sin disociar (empleando hidrógeno y nitrógeno).

La temperatura y velocidad de este gas están determinadas por el voltaje aplicado entre el ánodo y el cátodo, la densidad del gas, el flujo y la potencia eléctrica. A su vez, el voltaje y la corriente dependen del diseño de electrodos, el flujo y la composición del gas. En la mayoría de los casos, las velocidades del plasma son subsónicas, aunque éste también puede alcanzar velocidades supersónicas empleando inyectores con el ángulo crítico adecuado. Por otro lado, la temperatura del núcleo del plasma puede exceder los 30,000 °C. Una vez que el plasma se libera por el inyector, éste se encarga de transportar el compuesto fuente en forma de polvo que es expulsado por una boquilla inyectora por medio de un gas de arrastre. Los parámetros más importantes del polvo cuando impacta el sustrato son su temperatura, velocidad y su reacción con el plasma. La velocidad alcanzada por el polvo depende del flujo del plasma y la trayectoria recorrida por el mismo.

Así mismo, la temperatura alcanzada por el polvo es función del tiempo de transporte, temperatura y composición del plasma.

Comúnmente se menciona que cualquier material que experimenta derretimiento sin descomposición puede ser empleado como recubrimiento. Sin embargo, el nivel de fluidez y velocidad de las partículas de polvo deben ser los óptimos para permitir que éstos se formen de acuerdo a la topología del sustrato.

Un problema que generalmente presenta esta técnica es la reacción del polvo con el oxígeno o nitrógeno presente en el plasma; por esta razón, en ocasiones es necesario alterar el plasma para evitar este efecto. [23].

La Figura 2.6, muestra las desventajas del empleo de la técnica plasma spray para recubrir tornillos ortopédicos.

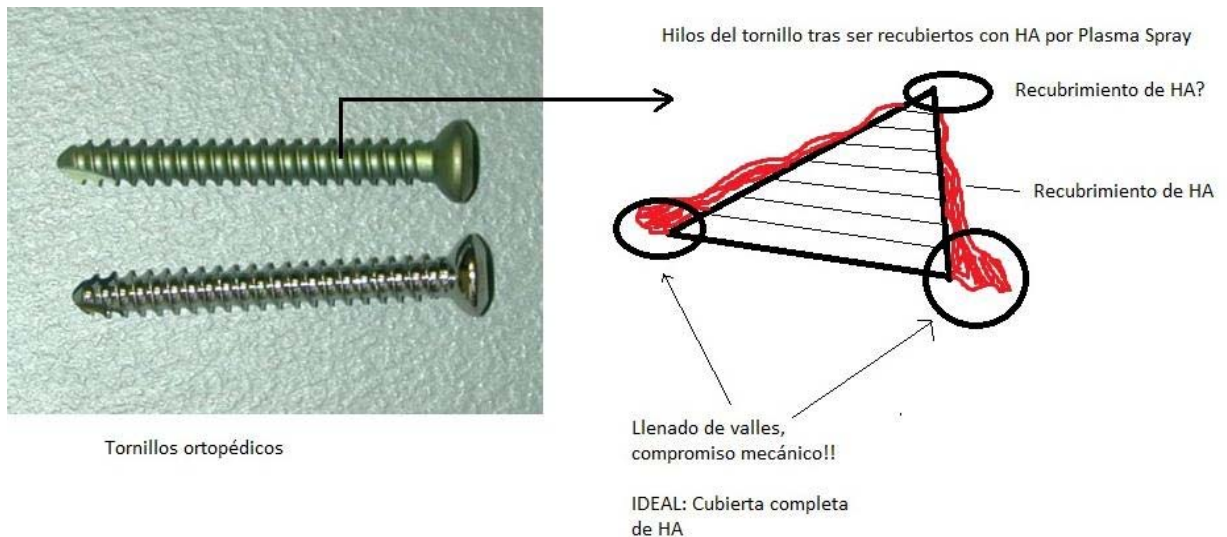


Fig. 2.3 Desventajas del empleo de la técnica plasma spray para recubrir tornillos ortopédicos [23].

2.3.2 Rocío Pirolítico Ultrasónico

La necesidad de obtener materiales en forma de película delgada ha provocado el desarrollo de diferentes técnicas de depósito [24]. Los métodos o técnicas actualmente empleados para depositar las películas se dividen en físicos y químicos. Los métodos físicos son por ejemplo, el depósito físico en fase vapor, la ablación laser, la epitaxia de capas atómicas etc. Por otro lado, los métodos químicos comprenden el depósito químico en fase vapor y las técnicas de soluciones [25].

El rocío pirolítico ultrasónico, técnica patentada como “método pyrosol”, es parte de los métodos que emplean soluciones precursoras y es considerada una técnica rentable y de fácil manejo, capaz de producir películas adherentes, homogéneas y con buenas propiedades físicas. En la Figura 2.7, se muestra el esquema de esta técnica con sus componentes (atomizador ultrasónico, boquilla, horno de pirolisis y sistema de extracción de gases) [26].

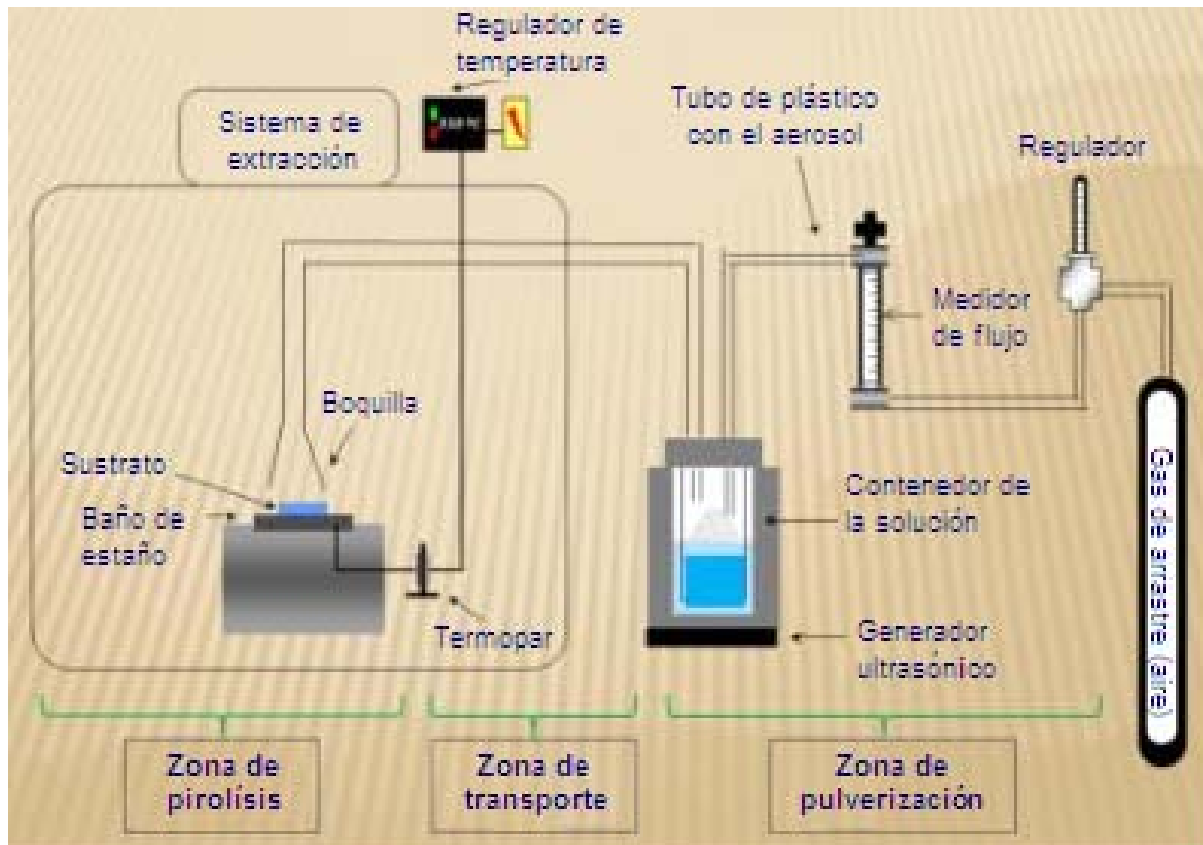


Fig. 2.7 Esquema del sistema de rocío pirolítico [26].

Un generador ultrasónico genera el aerosol de la solución, el cual es dirigido por el gas de arrastre (generalmente aire) a la zona de pirolisis. El horno de pirolisis, como fuente de calor, tiene como función transferir calor al sustrato para permitir que se lleve a cabo el depósito de la película. La tina de estaño, como fuente de calor, ha mostrado ser eficiente para homogeneizar la temperatura sobre el sustrato en donde se deposita la película.

El sistema de extracción se encarga de evacuar los gases de las reacciones hacia afuera de la cabina. Con respecto a los compuestos fuente, es necesario que sean estables a temperatura ambiente, no deben oxidarse en presencia de aire o vapor de agua, además de que su temperatura de descomposición debe ser menor a 500 °C y mayor que su temperatura de evaporización.

Los solventes se eligen de tal manera que se pueda obtener una concentración mínima de 2×10^{-2} g/lit para que el depósito no sea tan lento. La viscosidad de la solución debe ser lo suficientemente baja para permitir un flujo alto, además de que no debe ser inflamable para evitar la combustión en la zona de pirolisis.

En la zona de atomización, los generadores ultrasónicos enfocan un haz ultrasónico sobre la superficie de la soluciones precursora, permitiendo la generación de un “geiser”, el proceso de cavitación y vibraciones en el líquido. La longitud de onda de las vibraciones generadas en la superficie de la solución está relacionada con la frecuencia del haz ultrasónico mediante la fórmula de Kelvin de la ecuación (1):

$$\lambda^3 = \frac{2\pi\sigma}{\rho f^2} \quad (1)$$

Donde σ = tensión superficial de la solución

ρ = densidad de la solución

f = frecuencia del haz incidente (800 kHz).

Estos fenómenos permiten la generación de pequeñas gotas de solución cuyo diámetro promedio varía de acuerdo a la relación establecida por Lang en la ecuación (2):

$$d = k \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Donde k = constante.

Obteniendo el valor de la constante “k” de forma experimental, esta ecuación puede aproximarse a la ecuación (3):

$$d \approx \left(\frac{\pi\sigma}{4\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (3)$$

Por ejemplo, al emplear agua como solución se obtienen gotas con un diámetro promedio de 4 a 5 μm . En la Figura 2.8, se muestra la gráfica de la ecuación (3) correspondiente al diámetro de las gotas generadas por pulverización ultrasónica en función del haz incidente.

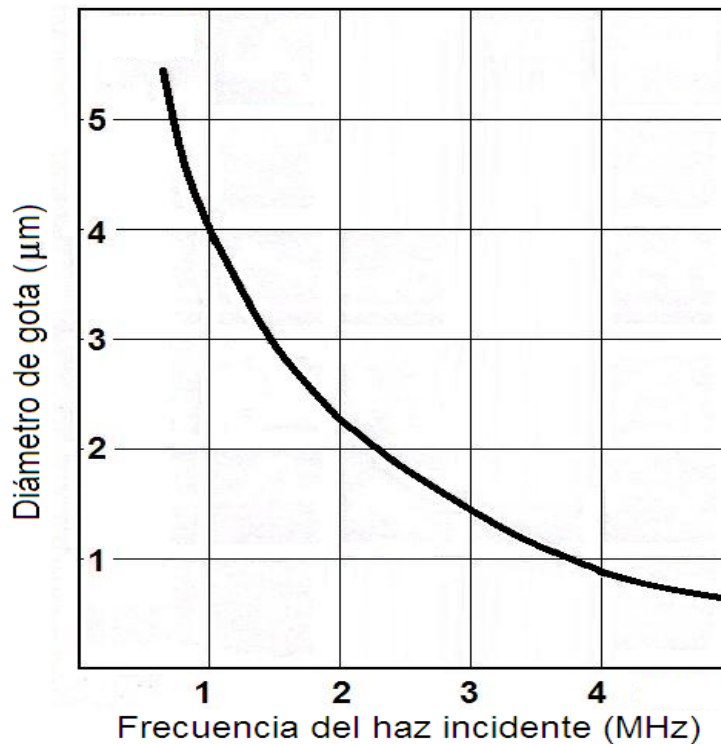


Fig. 2.8 Diámetro de gotas generadas por pulverización ultrasónica en función de la frecuencia del haz incidente [24].

Esta ecuación indica que conforme se incrementa la frecuencia del haz ultrasónico, el diámetro de las gotas será menor; así mismo, una reducción en la misma provoca diámetros más uniformes como se ilustra en la Figura 2.9.

La ventaja que ofrece esta técnica sobre el rocío pirolítico neumático (en el cual la transformación en gotas se logra por un flujo de aire a alta presión), es la capacidad de producir gotas con un diámetro más pequeño y uniforme, permitiendo que las condiciones de descomposición sean más similares para todas ellas, logrando así que se mejore la uniformidad del depósito.

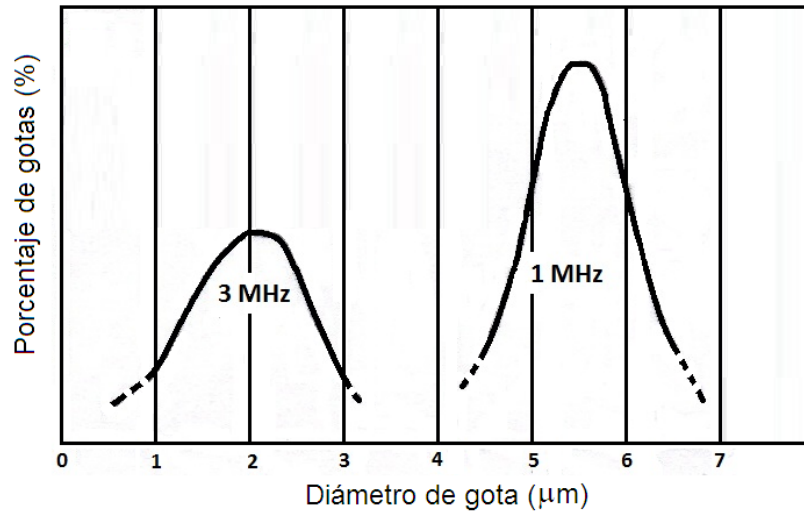


Fig. 2.9 Diámetro de gotas generadas por el haz ultrasónico para dos frecuencias distintas [24].

En la Figuras 2.10, se muestra la distribución del diámetro de las gotas para el rocío pirolítico ultrasónico.

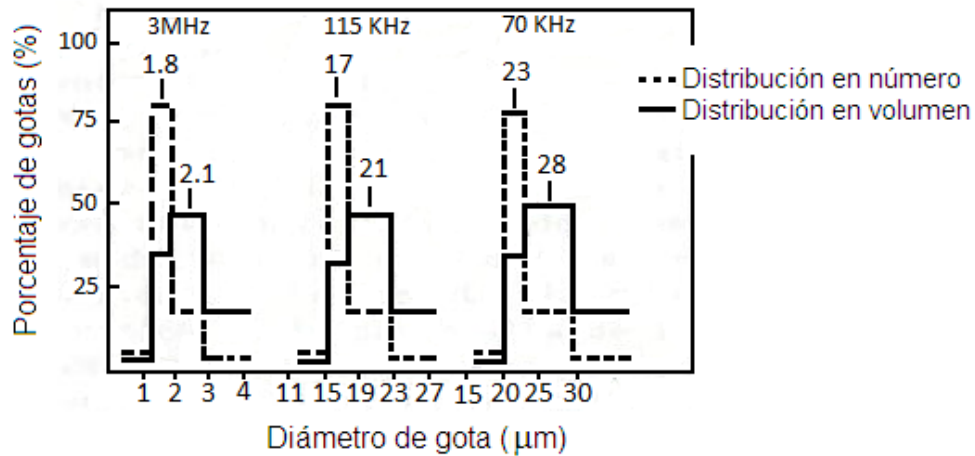


Fig. 2.10 Diámetro de gotas producidas ultrasónicamente [24].

La Figura 2.11, muestra la distribución del diámetro de las gotas para el rocío pirolítico neumático.

Una vez que la solución se encuentra en forma de pequeñas gotas, éstas son transportadas por el gas de arrastre a través de mangueras plásticas para llevarlas hasta la boquilla. Esta última se encarga de que las gotas lleguen al sustrato de manera uniforme.

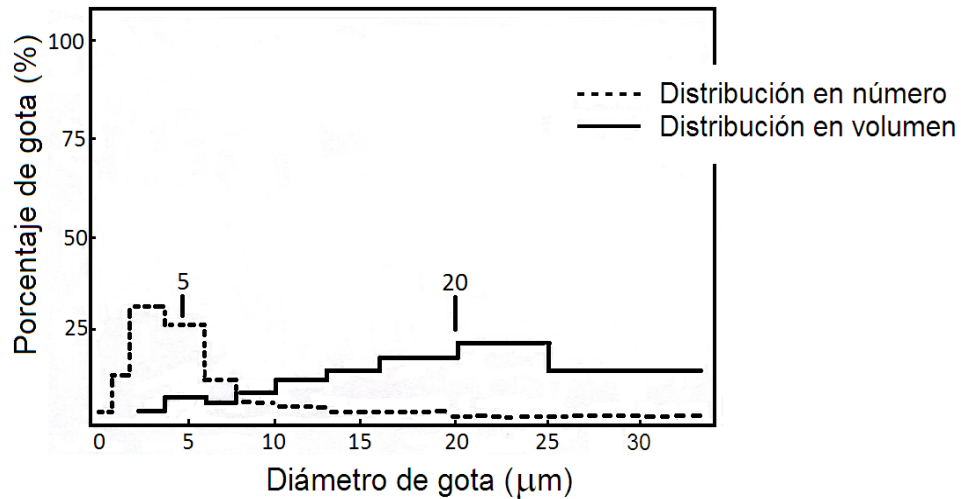


Fig. 2.11 Diámetro de gotas producidas neumáticamente [24].

Existen varios modelos que intentan explicar la descomposición de las soluciones precursoras en la zona de pirólisis. La mayoría de los autores coinciden que únicamente un proceso CVD permite la generación de películas con buena calidad empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

La Figura 2.12, muestra un modelo comúnmente referido que explica los diferentes tipos de descomposición que pueden experimentar las soluciones en función de la temperatura del sustrato.

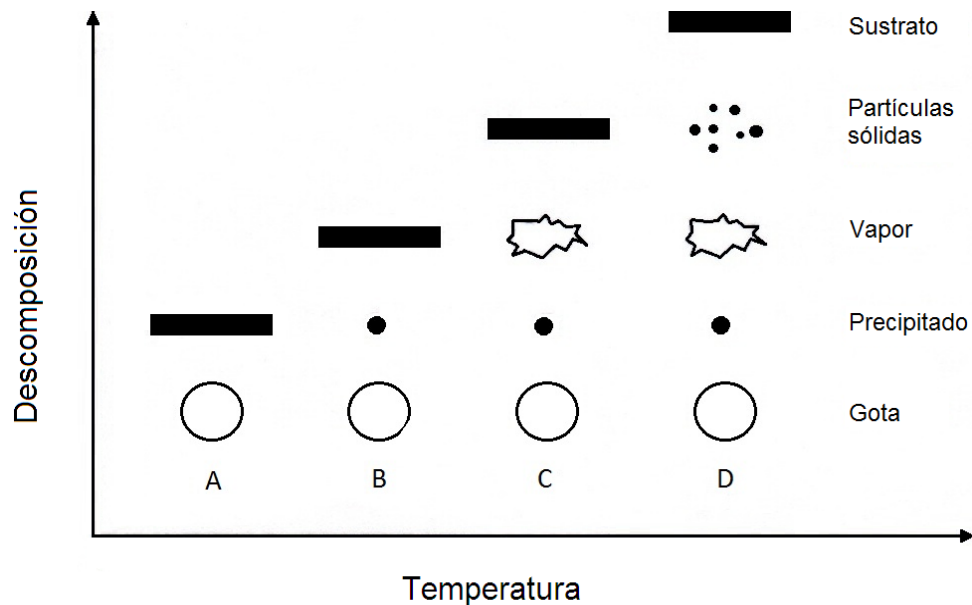


Fig. 2.12 Descomposición en función de la temperatura de depósito [25].

El proceso A, indica que en el rango de temperaturas más bajas, la gota colisiona con el sustrato. En el proceso B, donde la temperatura incrementa un poco, el solvente de la gota se evapora y un precipitado seco impacta con el sustrato para después descomponerse.

En el proceso C, a temperaturas todavía más altas, el solvente también se evapora, pero en este caso el precipitado se funde y después se evapora sin descomponerse. Este vapor llega al sustrato para que se lleve a cabo un proceso de depósito químico en fase vapor.

En el proceso D, con el rango de temperaturas todavía más altas, las soluciones precursoras se evaporan antes de tocar la superficie del sustrato y se forman partículas sólidas después de una reacción química en fase vapor.

Se considera que los procesos A y D generan películas rugosas y sin buena adherencia; sin embargo, el proceso C si permite obtener películas muy planas y adherentes.

Es importante mencionar que el proceso C es difícil de obtener, pues generalmente la temperatura es muy baja o las soluciones precursoras se descomponen sin pasar por el proceso de fundición. El crecimiento de la película, así como sus propiedades dependen de varios parámetros: temperatura de depósito, soluciones precursoras, tipo de gas de arrastre, flujo del gas de arrastre, geometría del sustrato, distancia entre la boquilla y el sustrato, y movimiento de la boquilla y/o el sustrato.

La temperatura es el parámetro más importante en la determinación de la calidad de las películas debido a que esta influye demasiado en la dinámica de evaporación y la reacción pirolítica; por esta razón, ésta debe ser controlada con mucha precisión. Las soluciones precursoras son el segundo parámetro más importante en la determinación de las características de la película y por tanto en la calidad de la misma. De esta manera, las condiciones óptimas de depósito se determinan por la interacción de los parámetros ya mencionados.

A continuación se presenta una descripción breve de las técnicas experimentales de caracterización usadas para el desarrollo de este trabajo.

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite generar imágenes de las superficies de los objetos por medio de electrones retro dispersados y secundarios provenientes de los mismos. La principal ventaja que ofrece esta técnica sobre la microscopía óptica es que ofrece mejor resolución y amplificación.

Las principales ventajas del empleo de la técnica de microscopía electrónica de barrido sobre el microscopio óptico son su resolución y profundidad de campo [27]. La Figura 2.13, muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido.

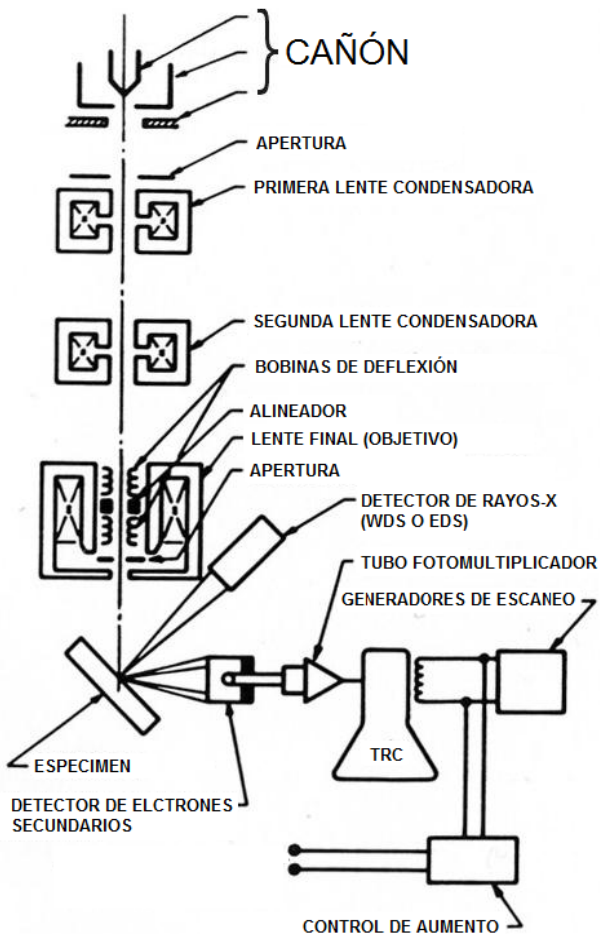


Fig. 2.13 Esquema del microscopio electrónico de barrido con el detector de rayos-X [28].

Una parte importante del microscopio electrónico de barrido lo es el cañón de electrones. Los cañones de electrones se clasifican por la forma en que generan la emisión de los electrones.

De esta manera existen los cañones de emisión termoiónica y los de emisión de campo. En el primer grupo los más comunes son los que tienen filamento de tungsteno y boruro de lantano (LaB_6).

El cañón de electrones con filamento de tungsteno tiene tres componentes principales: filamento de tungsteno, cilindro Wehnelt y el ánodo. De igual forma, las lentes condensadoras tienen como objetivo reducir el diámetro del haz de electrones hasta aproximadamente 10 nm. Para lograr este objetivo, las lentes aplican un campo magnético a los electrones y esto resulta en una fuerza neta aplicada en éstos que se puede expresar por la ley de Lorentz ($F = qv \times B$). El campo magnético generado por las lentes es dependiente de la corriente que pasa por sus bobinas y esta dependencia se expresa como $B = NI$, donde N es el número de bobinas y I es la corriente que pasa por ellas [29].

En cuanto a los rayos X característicos, su emisión es el resultado de la interacción inelástica de los electrones del haz incidente y los electrones de las capas interna de los átomos. Esto es debido a que cuando los electrones de capas internas son expulsados, dejan un hueco en la capa que es luego ocupado por un electrón de capa más externa. Durante la transición, el electrón de capa más externa pierde energía y esta es emitida como radiación electromagnética característica (ver Figura 2.14).

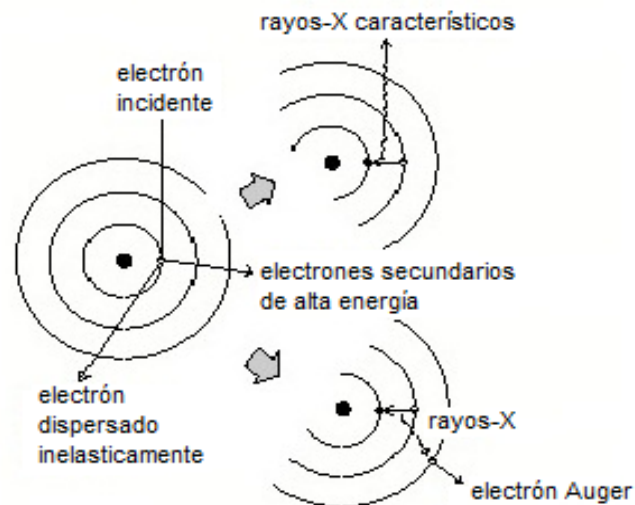


Fig. 2.14 Representación esquemática de la producción de rayos-X y electrones Auger [27].

Esta radiación depende de la diferencia de energía entre los niveles donde se produce la transición; por esta razón es característica de un elemento químico y suele ser empleada para identificar elementos químicos de los objetos.

2.4.2 Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos-X

Por otro lado, la espectroscopia por dispersión de energía de rayos-X es una técnica que permite cuantificar la composición elemental de una muestra bajo estudio, empleando los rayos-X característicos emitidos por los elementos de la misma.

2.4.3 Perfilometría

La perfilometría, como su nombre lo indica, es una técnica comúnmente empleada para determinar el perfil de una superficie. Parámetros importantes como la estimación de la rugosidad, el ondulamiento, la planaridad de la superficie, entre otros parámetros, pueden ser obtenidos. A diferencia de otras técnicas, la perfilometría da un valor cuantitativo de la rugosidad de la película al calcular la raíz cuadrada media de la rugosidad y la rugosidad media aritmética.

Esta técnica consiste en la detección electromagnética del movimiento de una punta que traza la topografía de una película. Las puntas de diamante comúnmente tiene ángulos cónicos de 45° o 60° , radios entre 0.2 y $25 \mu\text{m}$ y aplican fuerzas entre 0.1 y 50 mg que permiten medir alturas entre 50 y $800 \mu\text{m}$. La Figura 2.15 muestra la traza típica de la superficie de una película obtenida mediante el perfilometro.

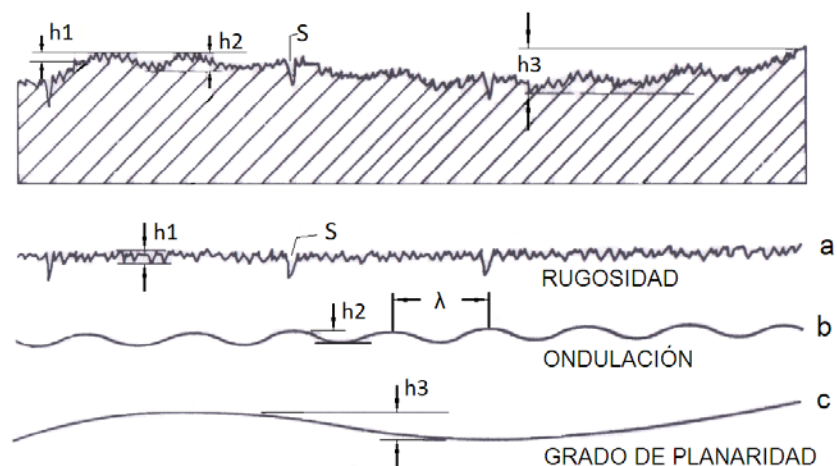


Fig. 2.15 Superficie de un recubrimiento a) rugosidad, b) ondulación y c) grado de planaridad [29].

En la Figura 2.15a, se muestra la rugosidad, la Figura 2.15b, ilustra la ondulación y la Figura 2.15c, muestra el grado de planaridad.

El perfilometro mide la rugosidad, definida como la desviación promedio de una traza desde un promedio arbitrario. La raíz cuadrada media (RMS) de la rugosidad se calcula con la ecuación (4).

$$RMS = \sqrt{\frac{y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 + \dots + y_n^2}{n}} \quad (4)$$

Donde y = altura del segmento x

n = número total de segmentos

En la Figura 2.16, se muestra el esquema de la traza de la superficie y el número total de segmentos n .

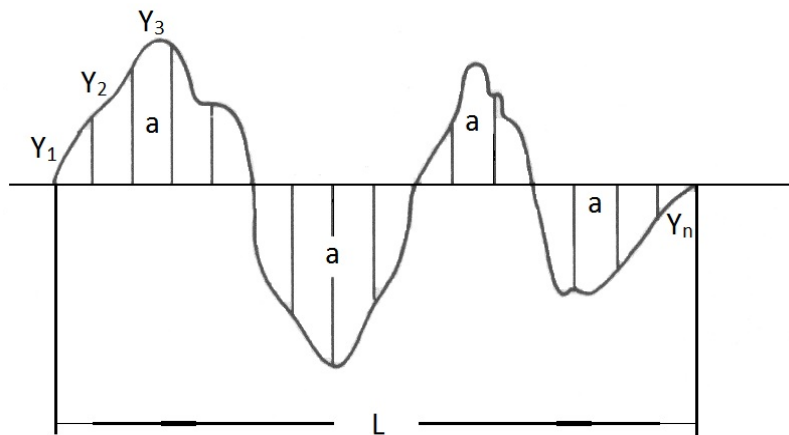


Fig. 2.16 Esquema de una traza de la superficie y el número total de segmentos n [28].

La rugosidad promedio aritmética es el estándar actual para la medición de la rugosidad y se expresa por la ecuación (5).

$$AA = \frac{a + b + c + d + \dots}{ML} \quad (5)$$

donde a, b, c, d corresponden a las áreas bajo los picos y sobre los valles de la traza, L es la longitud de la traza y M es el aumento vertical empleado [29].

2.4.4 Nanoindentación

La nanoindentación es una prueba comúnmente empleada para conocer algunas propiedades mecánicas como la dureza y el módulo de elasticidad de un material. Esta técnica consiste en emplear una punta dura y fina de diamante para aplicar una fuerza sobre un área pequeña de la muestra. La Figura 2.17 muestra el esquema del proceso de nanoindentación.

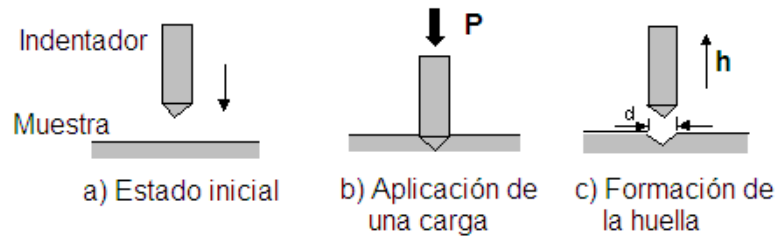


Fig. 2.17 Esquema del proceso de nanoindentación [30].

La fuerza se va incrementando hasta alcanzar un valor máximo predeterminado para después reducirse hasta el valor cero. Durante este proceso se registra la fuerza aplicada (P) y el desplazamiento (h) de la punta para ser analizados y poder determinar el área de contacto, así como las propiedades mecánicas sin necesidad de observar las indentaciones [30, 31]. La fuerza puede ser generada por una actuación electromagnética, actuación electrostática y actuación por medio de resortes; mientras que el desplazamiento se mide por capacitancia, óptica e interferometría laser.

La Figura 2.18, muestra una curva típica de fuerza-penetración cuasi estática para la medición de nanoindentación.

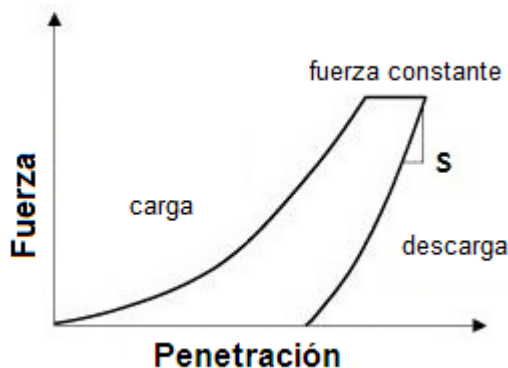


Fig. 2.18 Fuerza en función de la penetración de un nanoindentador [30].

En esta curva se observa que conforme se incrementa la fuerza sobre la muestra, la punta del nanoindentador penetra en la misma debido a la deformación elástica y plástica. Una vez que se alcanza la máxima fuerza y esta se mantiene constante, la punta del nanoindentador continúa penetrando debido a la deformación dependiente del tiempo (deformación por fluencia lenta). Esta curva permite cuantificar las propiedades mecánicas, aunque los resultados dependen del modelo de análisis elegido.

Se han desarrollado diferentes métodos para el análisis de las tres partes de la gráfica (aumento de carga, mantenimiento de carga y descarga) de nanoindentación. Algunos modelos suponen que el comportamiento de la curva de descarga es completamente elástico, otros se basan en un comportamiento elástico y plástico y algunos otros se basan en una deformación dependiente del tiempo.

Sin embargo, como en otros casos, las pruebas dinámicas son las que ofrecen mayor información. Se deducen de este modelo las ecuaciones (6) y (7):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad (6)$$

$$S = \frac{2\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} E_r \quad (7)$$

Donde E_r = módulo de Young reducido

E_i = módulo de Young del indentador

E_s = módulo de Young de la muestra

ν_i = razón de Poisson del indentador

ν_s = razón de Poisson de la muestra

S = rigidez de contacto

A = área de contacto

Este modelo no relaciona el área de contacto con los datos de la fuerza (P) y la profundidad (h); por esta razón, el modelo de Doerner and Nix propone que el área sea función de la profundidad de contacto ecuaciones (8 y 9):

$$A_c = f(h_c) \quad (8)$$

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad (9)$$

Donde A_c = área de contacto

h_c = profundidad de contacto

P_{max} = fuerza máxima aplicada

H = dureza

Para el análisis de la curva de nanoindentación se propone el modelo en el que se supone que la descarga presenta un comportamiento elástico (ver Figura 2.19).

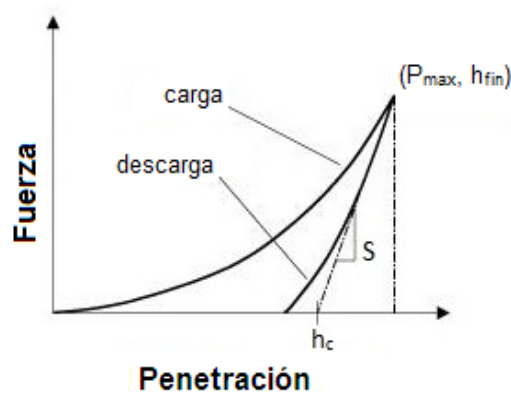


Fig. 2.19 Fuerza en función de la penetración considerados en el modelo de Doerner y Nix [30].

De esta manera, en el modelo de Oliver and Pharr se derivó la ecuación (10) para la profundidad de contacto:

$$h_c = h_{fin} - \theta \frac{P_{max}}{S} \quad (10)$$

Donde h_c = profundidad de contacto

h_{fin} = profundidad máxima

$\theta = 0.72$ (geometría de cono)

$\theta = 0.75$ (geometría de esfera)

$\theta = 1$ (geometría de plano)

La ecuación (10) permite encontrar de manera analítica el valor de la profundidad de contacto para determinar entonces el módulo de Young y la dureza con las ecuaciones (6) y (9) respectivamente.

Los análisis de contacto elástico han demostrado ser muy útiles; sin embargo, se ha intentado analizar la información contenida en la curva de carga suponiendo comportamiento plástico para obtener información adicional.

El modelo de Field y Swain propone que además de considerar el punto de máxima fuerza, se consideren puntos de la curva de descarga como se muestra en la Figura 2.20.

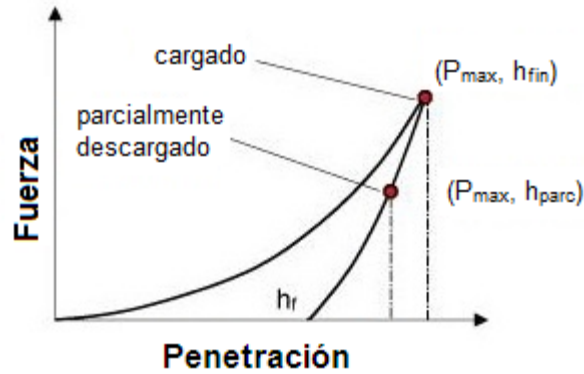


Fig. 2.20 Fuerza en función de la penetración considerados en el modelo de Field y Swain [30].

Esto permite obtener las ecuaciones (11 y 12) siguientes:

$$a = \sqrt{R(h_{fin} + h_f) - \left(\frac{h_{fin} + h_f}{2}\right)^2} \quad (11)$$

$$h_f = \frac{h_{parc} \left(\frac{P_{max}}{P_{parc}}\right)^{2/3} - h_{fin}}{\left(\frac{P_{max}}{P_{parc}}\right)^{2/3} - 1} \quad (12)$$

Donde R = radio de contacto del indentador esférico

h_{fin} = profundidad máxima

h_f = profundidad cuando la fuerza de descarga regresa a cero

h_{parc} = profundidad en la etapa de descarga

P_{parc} = fuerza aplicada en la profundidad h_{parc}

De esta manera, la dureza y el módulo de elasticidad reducido se expresan mediante las ecuaciones (13) y (14) respectivamente:

$$H = \frac{P_{\max}}{\pi a^2} \quad (13)$$

$$E_r = \frac{3}{4} \frac{P_{\max}}{a(h_{fin} - h_f)} \quad (14)$$

2.4.5 Difracción de Rayos-X

Los rayos-X son radiación electromagnética con longitudes de onda de 0.01 a 100 Å y que ha sido principalmente empleada en el diagnóstico médico y la cristalografía.

En la cristalografía se inciden rayos-X con longitudes de onda de 0.5 a 2.5 Å para poder determinar la estructura cristalina de los materiales.

El equipo donde se lleva a cabo este análisis es un difractorómetro de rayos-X. La Figura 2.21, muestra el esquema correspondiente.

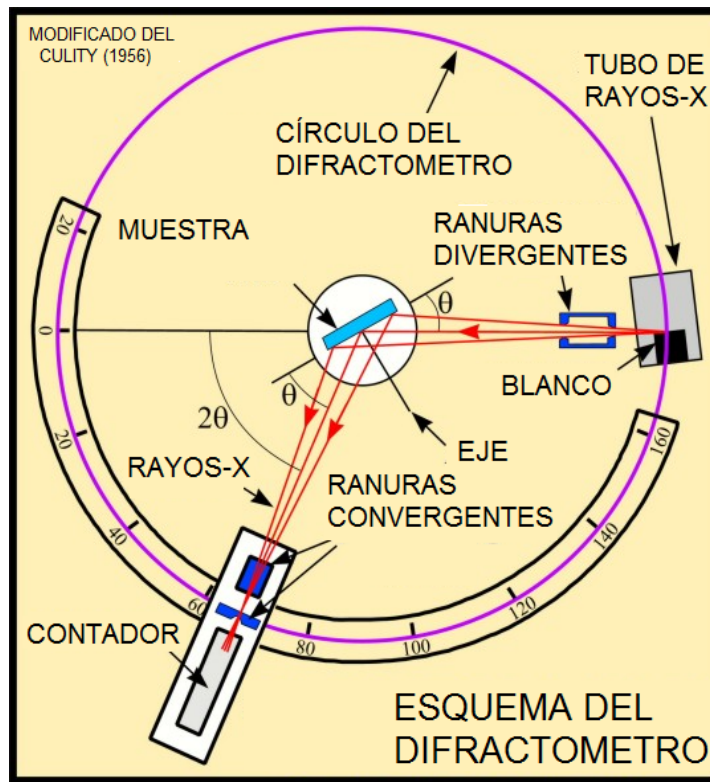


Fig. 2.21 Esquema de un difractorómetro de rayos-X [32].

El tubo de rayos-X es la principal componente del difractómetro. Un esquema de éste se muestra en la Figura 2.22 [33].

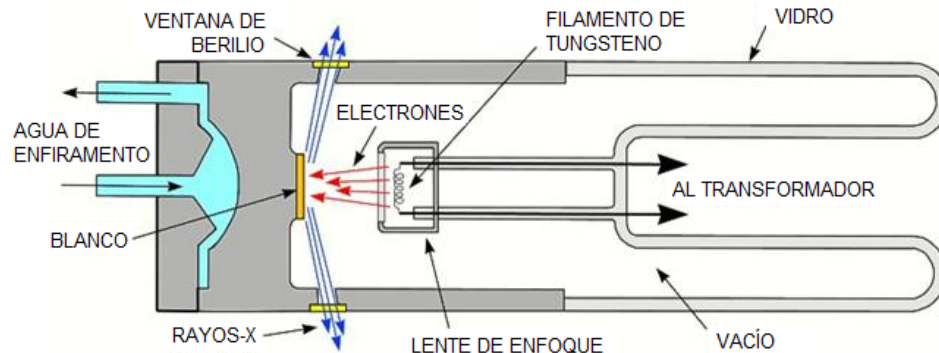


Fig. 2.22 Esquema del tubo de rayos-X [32].

Dentro de este tubo al vacío se generan termo electrones al hacer pasar una corriente de 3 A por un filamento de tungsteno y se aplica un potencial de 30-50 keV entre el filamento y una placa metálica de cobre (Cu) o molibdeno (Mo) para que los electrones se impacten contra ésta.

Cuando los electrones golpean la placa metálica, algunos de éstos comienzan a perder energía cinética y la transmiten en forma de radiación electromagnética continua. Algunos electrones colisionan con los electrones de las capas internas de los átomos, generando un hueco que es después ocupado por electrones de capas más externas, que al perder energía durante la transición emiten radiación característica. Sin embargo, la eficiencia de estos electrones es muy baja (cerca de 0.1%) porque gran parte de su energía cinética es perdida en forma de energía térmica; por esta razón, la placa metálica debe ser enfriada con agua para evitar su calentamiento.

De esta forma, el espectro de rayos-X está conformado por radiación continua y característica, donde la intensidad de la primera se incrementa con el voltaje de aceleración, mientras que la segunda está relacionada a la diferencia de energías entre los niveles de transición del metal.

El cobre es el metal más comúnmente empleado para producir los rayos-X, ya que la longitud de onda de la radiación Cu ($K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$) es comparable a las distancias

interatómicas del cristal y resulta ideal para determinar la estructura de una gran variedad de materiales.

La Figura 2.23, muestra la generación de la radiación Cu ($K\alpha$), Cu ($K\beta$), y Cu ($L\alpha$) con longitudes de onda de 1.54, 1.39 y 13.34 Å respectivamente. En la técnica de difracción de rayos-X se emplea un filtro que reduce la intensidad de la radiación Cu ($K\beta$) y permite tener radiación monocromática Cu ($K\alpha$).

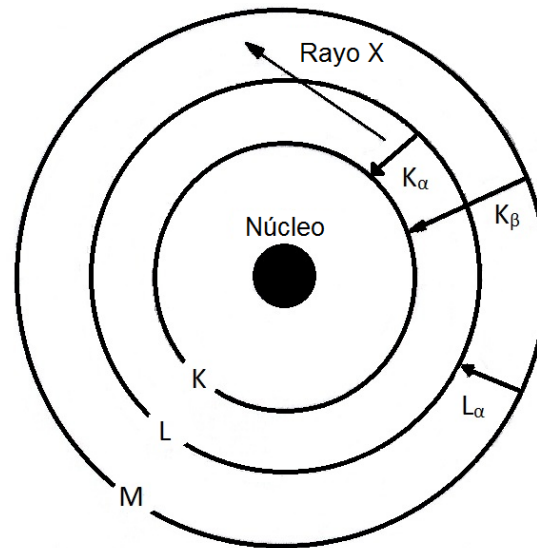


Fig. 2.23 Rayos-X característicos generados por las transiciones electrónicas [28].

El fenómeno de difracción de rayos-X ocurre cuando se inciden rayos-X con una longitud de onda cercana a las distancias interatómicas en un cristal (ver Figura 2.24).

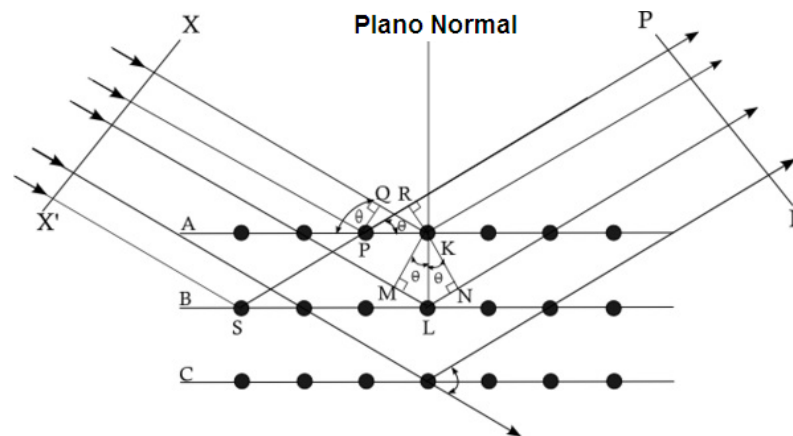


Fig. 2.24 Difracción de rayos-X en un cristal [32].

En este caso, los rayos-X interactúan con los electrones de los átomos y algunos de ellos son desviados de sus trayectorias iniciales. Algunas ocasiones estos fotones solo experimentan dispersiones elásticas; en otras palabras, experimentan cambios en su dirección pero no en su longitud de onda.

Cuando la diferencia de las trayectorias de las ondas difractadas corresponde a un múltiplo entero de la longitud de onda, se satisface la ley de Bragg escrita en la ecuación (15):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (15)$$

Donde n = orden de reflexión

λ = longitud de onda de los rayos-X

d = distancia interplanar

Esto provoca la interferencia de las ondas y se identifica por el incremento en su intensidad. De esta manera, cuando los átomos de un cristal presentan un arreglo periódico, el patrón de difracción obtenido presentará picos de interferencia (alta intensidad) para ciertos ángulos.

Además, los desplazamientos de los picos en el patrón de difracción permiten obtener información sobre la composición de la muestra y los esfuerzos internos. Por otro lado, los rayos-X dispersados también brindan información relacionada con la distribución electrónica y por tanto de la posición de los átomos en los cristales; de esta manera, se puede estimar la estructura cristalina del material.

Referencias del Capítulo 2

1. Michael J. Yaszemski, Debra J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski, Vasif Hasirci, David E. Altobelli, Donbald L. Wise, *Biomaterials in Orthopedics*, Marcel Dekker, 1-435, (2004).
2. Jose J. Pérez Correa, IMSS, (conminación privada, 2010).
3. Ricardo Luis Macchi, *Materiales Dentales*, Ed. Medica Panamericana, 390-397, (2007).
4. María del Carmen López Jordi, Rosana Amaral Schiaffino, Sandra Kalil, *Odontoestomatología* 12 4, 35-44, (2010).
5. Robert G. Craig, John M. Powers, John C. Wataha, *Dental Materials*, Mosby, 314-317, (2000).
6. Michael J. Yaszemski, Debra J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski, Vasif Hasirci, David E. Altobelli, Donbald L. Wise, *Biomaterials in Orthopedics*, Marcel Dekker, 1-435, (2004).
7. Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons, *Biomaterials Science*, Elsevier Academic Press, 73-346, (2004).
8. J. Fernandez, J.M. Guilemany, M. Gaona, *Biomecánica* 13, 16-39, (2005).
9. Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons, *Biomaterials Science*, Elsevier Academic Press, 73-346, (1996).
10. Don W. Fawcett, *Compendio de Histología*, McGrawHill, 74-85.
11. http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/jitsukawalabo/resarch_english.html
12. Michael J. Yaszemski, Debra J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski, Vasif Hasirci, David E. Altobelli, Donbald L. Wise, *Biomaterials in Orthopedics*, Marcel Dekker, 1-435, (2004).
13. Ricardo Luis Macchi, *Materiales Dentales*, Ed. Medica Panamericana, 390-397, (2007).
14. M. Aguilar-Frutis, S. Kumar, C. Falcony, *Surface & Coatings Technology* 204, 1116-1120, (2009).
15. Sunil Kumar, Darren Simpson, Roger St.C. Smart, *Surface & Coatings Technology* 202, 1242-1246, (2007).
16. In-Seop Lee, Hyoun-Ee Kim, Suk-Young Kim, *Surface & Coatings Technology* 131, 181-186, (2000).

17. Michael J. Yaszemski, Debra J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski, Vasif Hasirci, David E. Altobelli, Donald L. Wise, *Biomaterials in Orthopedics*, Marcel Dekker, 1-435, (2004).
18. Kang Lee, Han-Cheol Choe, Byung-Hoon Kim, Yeong-Mu Ko, *Surface & Coatings Technology* (en prensa).
19. A. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, S. Rajeswari, *Materials Letters* 60, 2288-2293, (2006).
20. Garcia C., Ceré S., Durán A., *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 3488-3495 (2006).
21. G.H. An, H.-J. Wang, B.-H. Kim, Y.-G. Jeong, Y.-H. Choa, *Materials Science & Engineering A* 449-451, 821-824, (2007).
22. G. Ye, T. Troczynski, *Ceramics International* 34, 511-516,(2008).
23. Rointan F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (Notes Publications), 591-600, (1994).
24. Arturo Tiburcio Silver, *Superficie y Vacío* 1, 102-106, (1989).
25. Perednis Dainius,. Gauckler Ludwig J, *Journal of Electroceramics* 14, 103-111, (2005).
26. Gerard Blandenet, Michel Court, Yves Lagarde, *Thin Solid Films* 77, 81-90, (1980).
27. Sam Zhang, Lin Li, Ashok Kumar, *Materials Characterization Techniques* (CRC Press), 177-205, (2009).
28. Joseph I. Goldstein., Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles Fiori, Eric Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Plenum Press), 17, (1981).
29. Milton Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Academic Press, 576-579 (1992).
30. http://www.nanoindentation.cornell.edu/home_main.htm
31. <http://www.csm-instruments.com/en/Indentation>
32. <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/xrpd.htm>

CAPÍTULO 3. DETALLES EXPERIMENTALES

3.1 SISTEMA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO

El sistema de rocío pirolítico ultrasónico utilizado en este trabajo se muestra en la Figura 3.1.

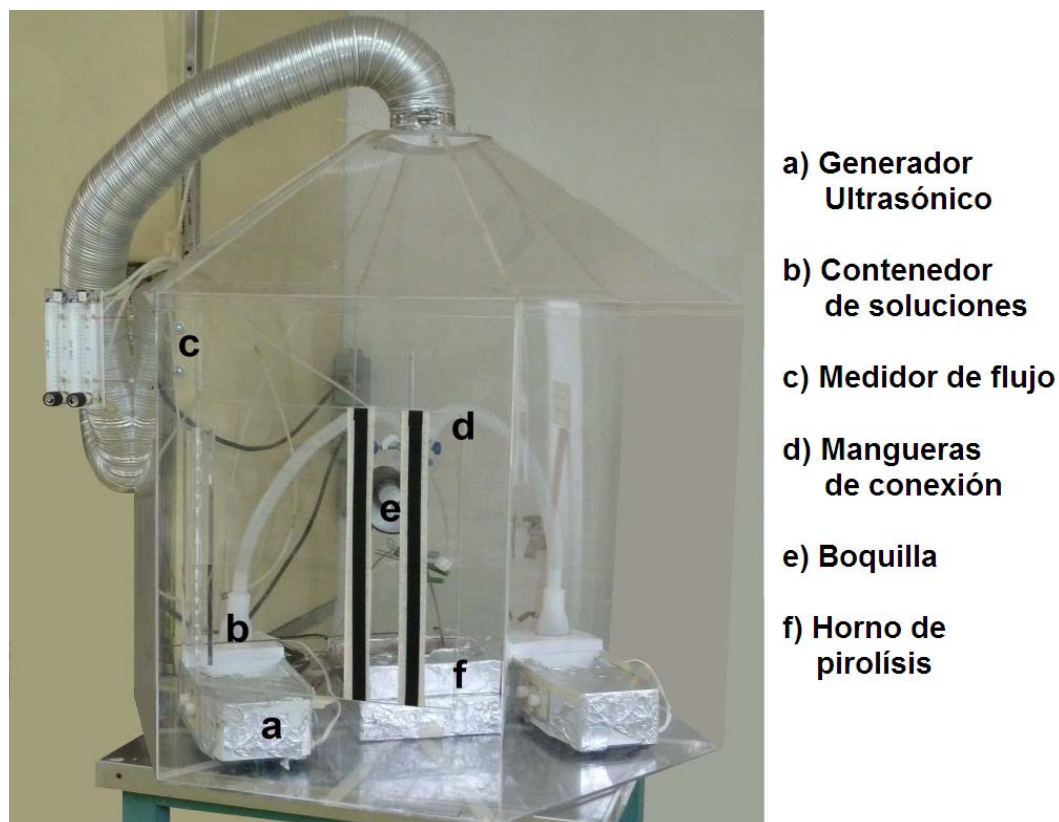


Fig. 3.1 Sistema de rocío pirolítico ultrasónico empleado para el depósito de los recubrimientos.

Este sistema consiste de una cámara de acrílico con una base hexagonal de 50 cm de lado y una altura aproximada de 100 cm. El área transversal de la cabina se va reduciendo a partir de los 70 cm hasta llegar a la altura máxima de 100 cm donde se encuentra un extractor de gases residuales. Las partes que componen al sistema se listan del lado derecho de la Figura 3.1 con las letras de la a) a la f).

Se utilizan humidificadores HUM002 de la marca Sunshine con frecuencia operacional de 0.8 MHz.

Los contenedores de soluciones fuente, son vasos de poliestireno de alta densidad, con capacidad máxima de 150 ml y con entradas para las mangueras que transportan el gas de arrastre. Trabajos previos a este experimento y pruebas preliminares han demostrado que el volumen de solución con que se llena cada vaso es de 60 ml, con el propósito de permitir un mejor depósito. Se utilizan medidores de flujo para aire de la marca Cole-Palmer, con flujo máximo de 20 L/min y resolución de 0.5 L/min. Éstos llevan el gas comprimido desde el tanque (suministrado por INFRA), que se encuentra en el exterior de la cámara, hasta los contenedores de las soluciones. El sistema hace uso de una boquilla de vidrio con longitud de 17.6 cm, diámetro mayor de 2.1 cm y diámetro menor de 1.8 cm.

Durante el depósito, el extremo inferior de la boquilla se encuentra aproximadamente a 1.5 cm de la superficie del sustrato. El horno de pirólisis consiste de una tina de estaño con dimensiones de 4cm x 13cm x 7 cm, que se encuentra en el centro de la cámara y cuya temperatura es controlada electrónicamente.

El horno es calentado por tres resistencias, cada una de 1000 watts, con el fin de llevar el estaño a su temperatura de fusión. El horno está rodeado de tabique aislante con el objetivo de reducir la transferencia de calor hacia el exterior.

Para controlar la temperatura de la tina de estaño se utiliza un controlador de temperatura de auto-sincronización, modelo 3300 de la marca CAL Controls, que se encarga de controlar la temperatura con una resolución de 1°C. Este controlador cuenta con un termopar de tipo K, que monitorea y controla la temperatura de la tina de estaño.

Una variación de temperatura de +/- 5 ° C, aproximadamente, se consigue a la temperatura de consigna durante el depósito.

3.2 MATERIALES FUENTE

En este trabajo se decidió emplear el acetilacetonato de calcio hidratado [$C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$, 99.95%, Ca(acac), de Aldrich-Sigma] como fuente de calcio debido a que cumple con los requisitos necesarios para usarse en la técnica de rocío pirolítico ultrasónico [1-4]. En la Tabla 3.1, se muestran las propiedades físicas y químicas del acetilacetonato de calcio ($C_{10}H_{14}CaO_4$) de la marca SIGMA-ALDRICH [5].

Tabla 3.1 Propiedades del acetilcetonato de calcio marca SIGMA-ALDRICH [5].

Propiedad	Acetilcetonato de Calcio $C_{10}H_{14}CaO_4$
Estado	Sólido
Peso molecular	238.29 g/mol
pH	10.5 a 10 (20°C)
Punto de fusión	270°C
Punto de ignición	400°C

Los acetilcetonatos disueltos en un solvente apropiado son comúnmente empleados como fuentes al emplear la técnica de rocío pirolítico debido a su proceso de descomposición y transformación.

Algunos análisis térmicos diferenciales han mostrado que antes de su descomposición éstos se funden, permitiendo que se adhieran a la superficie del sustrato. Además, dependiendo del solvente, el acetilcetonato puede evaporarse antes de llegar al sustrato para permitir que la película crezca por medio de una reacción de depósito químico en fase vapor (CVD).

Por el contrario, algunos otros materiales fuente, tales como los nitratos, pueden descomponerse sin fundirse, provocando que la película no se deposite de manera uniforme [6].

Como solvente para el acetilcetonato de calcio se utilizó la N, N-dimetilformamida [(HCON(CH₃)₂, 99.90%, N,N-DMF, de J.T. Baker], el cual es un solvente adecuado para este compuesto, pues tiene un punto de ebullición de 153.0 °C y tiene una viscosidad de 0.80 mPa s .

Por otro lado, el ácido fosfórico [H₃PO₄, 85.0-87.0%, de J.T. Baker], disuelto en H₂O desionizada fue empleado como fuente del ion fosfato (PO₄³⁻) [7].

Para la preparación de las soluciones precursoras se obtuvo una molaridad de 0.042M de Ca(acac) en todos los depósitos. Se empleó la definición de la molaridad, representada en la ecuación (1):

$$Molaridad\left(\frac{mol}{L}\right) = \frac{Moles_soluta(mol)}{Litros_solución(L)} \quad (1)$$

Para determinar los x gramos de C₁₀H₁₄O₄·Ca·xH₂O necesarios para preparar y(ml) de solución de C₁₀H₁₄O₄·Ca·xH₂O en HCON(CH₃)₂ se utilizó la ecuación (2)

$$x(g) = \text{Molaridad} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \cdot \text{Peso_molecular_soluto} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \cdot y(\text{ml}) \cdot \frac{1}{1000} \left(\frac{\text{L}}{\text{ml}} \right) \quad (2)$$

Se midieron x gramos de $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \text{Ca} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ empleando una báscula digital CP64 de la marca Sartorius con resolución de 0.0001 g y capacidad máxima de 64 g y se colocaron en un matraz Herlen Mayer de la marca KIMAX KIMBLE que contenía 100 ml de $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$.

La solución se colocó en una parrilla con agitación magnética para permitir que el $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \text{Ca} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se disolviera completamente en $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$.

Adicionalmente, se determinó la cantidad de $x(\text{ml})$ de solución de H_3PO_4 en H_2O desionizada con concentración C_1 y $y(\text{ml})$ de H_2O desionizada necesaria para obtener la solución final con un volumen V_{tot} (determinado por la cantidad de depósitos que se desean realizar) y una concentración C_2 (determinado por la corrida experimental) empleando la ley de las concentraciones representada en la ecuación (3) [8].

$$(x)C_1 = (x + y)C_2 \quad (3)$$

$$(x)C_1 - (x)C_2 = (y)C_2 \quad (4)$$

$$y = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_2} \right) x \quad (5)$$

$$y = \left(\frac{C_1}{C_2} - 1 \right) (V_{\text{tot}} - y) \quad (6)$$

$$y + \left(\frac{C_1}{C_2} - 1 \right) y = \left(\frac{C_1}{C_2} - 1 \right) V_{\text{tot}} \quad (7)$$

$$y \left(1 + \frac{C_1}{C_2} - 1 \right) = \left(\frac{C_1}{C_2} - 1 \right) V_{\text{tot}} \quad (8)$$

$$y \left(\frac{C_1}{C_2} \right) = \left(\frac{C_1}{C_2} - 1 \right) V_{\text{tot}} \quad (9)$$

$$y = \left(\frac{C_2}{C_1} \right) \left(\frac{C_1}{C_2} - 1 \right) V_{\text{tot}} \quad (10)$$

$$y = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) V_{tot} \quad (11)$$

$$x = V_{tot} - y \quad (12)$$

$$x = V_{tot} - \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) V_{tot} \quad (13)$$

$$x = V_{tot} \left[1 - \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right)\right] \quad (14)$$

$$x = V_{tot} \left(\frac{C_2}{C_1}\right) \quad (15)$$

Para esta preparación se colocaron x(ml) de solución de H₃PO₄ en H₂O en y(ml) de H₂O desionizada.

3.3 SUSTRATOS

A partir de una placa de Ti6Al4V, de 150mm x 150mm x 2mm de la marca GOODFELLOW, recocida y endurecida por precipitación, se cortaron pequeñas láminas de 20mm x 20mm x 2mm para ser usadas como sustratos.

Durante el depósito fue colocada una oblea de silicio entre el estaño fundido y el sustrato de Ti6Al4V, con el propósito de evitar la contaminación del sustrato con el estaño.

Antes de realizar los depósitos, los sustratos de Ti6Al4V se sometieron a su limpieza en una tina de ultrasonido marca Cole-Palmer modelo 8890, con una potencia de 70 W y frecuencia de 42 kHz ± 6% por 5 minutos en 20 ml de acetona y se limpiaron con 20 ml de H₂O desionizada. Posteriormente, los sustratos fueron secados con nitrógeno (N₂, 99.997%) y se cubrieron con un envase de vidrio.

3.4 CARACTERÍSTICAS Y PLANEACIÓN DE LOS DEPÓSITOS

Dado que la temperatura y la concentración de ácido fosfórico H₃PO₄ en H₂O desionizada constituyen las variables más importantes en cuanto a las propiedades

de los recubrimientos, se decidió realizar un diseño del experimento, con el propósito de optimizar recursos materiales y trabajo de laboratorio.

Para el diseño del experimento se empleó un diseño central compuesto (DCC) para $k=2$ (segundo orden), ya que éste permite obtener una curva de respuesta y un modelo de segundo orden que se ajusta a la misma; además, este diseño permite optimizar materia prima y tiempo al reducir el número de réplicas.

Basándonos en trabajos anteriores y pruebas preliminares, se determinó que los rangos de temperatura y porcentaje de H_3PO_4 por volumen en H_2O desionizada para este experimento podrían ser $250^{\circ}C-350^{\circ}C$ y $0.10-0.40$ respectivamente. Estos valores fueron ingresados al programa Design Expert 7.1.5 y se tuvo como resultado el diseño de experimentos como se muestra en la Tabla 3.2 [9].

Tabla 3.2 Diseño de experimentos.

Muestras obtenidas en cada corrida	Cantidad de recubrimientos obtenidos	Std	Corrida	Condición 1 % H_3PO_4 por volumen en H_2O	Condición 2: Temperatura ($^{\circ}C$)
6	3	3	1	0.14	335.36
1	1	12	2	0.25	300.00
1	1	11	3	0.25	300.00
1	1	10	4	0.25	300.00
3	3	2	5	0.36	264.64
3	2	4	6	0.36	335.36
3	2	1	7	0.14	264.64
3	3	7	8	0.25	250.00
1	1	13	9	0.25	300.00
3	3	6	10	0.40	300.00
3	3	5	11	0.10	300.00
3	1	8	12	0.25	350.00
2	2	9	13	0.25	300.00

En la primera columna se muestra la cantidad de depósitos que se llevaron acabo para cada corrida. La segunda columna muestra la cantidad de recubrimientos obtenidos.

La Tabla 3.3 muestra la relación de x (ml) de solución de H_3PO_4 en H_2O desionizada con una concentración de 0.85% y y (ml) de H_2O desionizada necesarios para producir una solución de H_3PO_4 en H_2O desionizada con un volumen V_{tot} a una concentración C_2 determinada por el número de corrida.

Tabla 3.3 Relación x(ml) y y(ml) para obtener una solución de H_3PO_4 en H_2O desionizada con un volumen V_{tot} a la concentración C_2 para cada corrida.

Corrida	V_{tot} (ml)	x (ml) H_3PO_4	y (ml) H_2O
1	100	0.17	99.83
2	100	0.29	99.71
3	100	0.29	99.71
4	100	0.29	99.71
5	100	0.42	99.58
6	100	0.42	99.58
7	100	0.16	99.84
8	100	0.29	99.71
9	100	0.29	99.71
10	100	0.47	99.53
11	100	0.12	99.88
12	100	0.29	99.71
13	100	0.29	99.71

3.5 DEPÓSITO DE LOS RECUBRIMIENTOS

Para el depósito de los recubrimientos se lavaron las boquillas, los contenedores y las mangueras empleadas en la síntesis. Se elevó la temperatura hasta alcanzar la temperatura de depósito (determinada por el número de corrida). Se colocaron humidificadores dentro de la cabina y se conectaron a la toma de corriente. Se llenaron los humidificadores de agua hasta el límite correspondiente.

Las mangueras conectoras y la boquilla se colocaron en el soporte universal. Los contenedores de solución se llenaron hasta el límite respectivo de la siguiente manera: en el contenedor 1 se colocó la solución de $C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$ en $HCON(CH_3)$ y el contenedor 2 se llenó con solución de H_3PO_4 en H_2O desionizada.

Los contenedores con las soluciones se colocaron dentro de los humidificadores y se esperó a que la temperatura alcanzara la temperatura de depósito. En la tina de estaño se colocó una oblea de silicio en el centro. Se conectaron las mangueras a los contenedores de las soluciones y la boquilla fue sujeta con alambre para permitir su movimiento. Se ajustó la altura de la punta de la boquilla de manera que ésta estuviera a 1.5 cm de distancia desde la superficie del sustrato. Se encendieron los humidificadores y se abrió la llave del gas de arrastre.

Se abrieron los medidores de flujo del contenedor 1 (10 L/min) para corroborar el flujo de la solución de $C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$ y $HCON(CH_3)$ y del contenedor 2 (10 L/min) para corroborar el flujo de la solución de H_3PO_4 en H_2O desionizada.

Se colocó el sustrato de Ti6Al4V sobre la oblea de silicio y enseguida se abrieron los medidores de flujo de los contenedores 1 y 2. Desde afuera de la cámara se asistió manualmente el depósito del recubrimiento por 20 minutos. Al terminar el depósito se cerraron los medidores de flujo, se apagaron los humidificadores y se retiró el sustrato recubierto.

3.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

3.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido

La caracterización de los recubrimientos se realizó mediante el microscopio electrónico de barrido modelo JSM-6390LV de la marca JEOL que se muestra en la Figura 3.2. Las muestras fueron analizadas empleando el detector de electrones secundarios, un voltaje acelerador de 20 kV y un diámetro de haz de 50 nm.

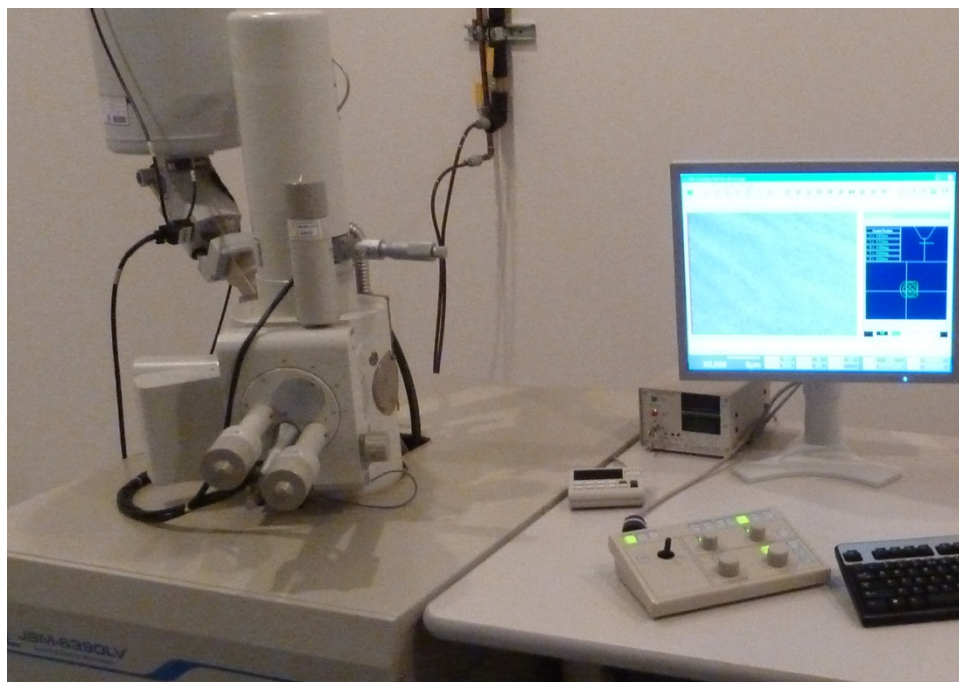


Fig. 3.2 Microscopio electrónico de barrido JSM-6390LV.

Se obtuvieron fotografías de cada superficie de los recubrimientos obtenidos en la zona central y cercana a una de las orillas, con ampliaciones de 250X y 1000X. También se obtuvieron fotografías de las secciones transversales de las muestras 1f, 11a, 11b y 11c.

3.6.2 Espectroscopia por dispersión de Energía de Rayos-X

Todos los recubrimientos fueron analizados con un detector de rayos X dispersados, marca Oxford Instruments INCA X-Sight, modelo 7582, que permite identificar los elementos químicos de la muestra y cuantificar su porcentaje. En la Figura 3.3, se muestra el esquema de esta técnica.

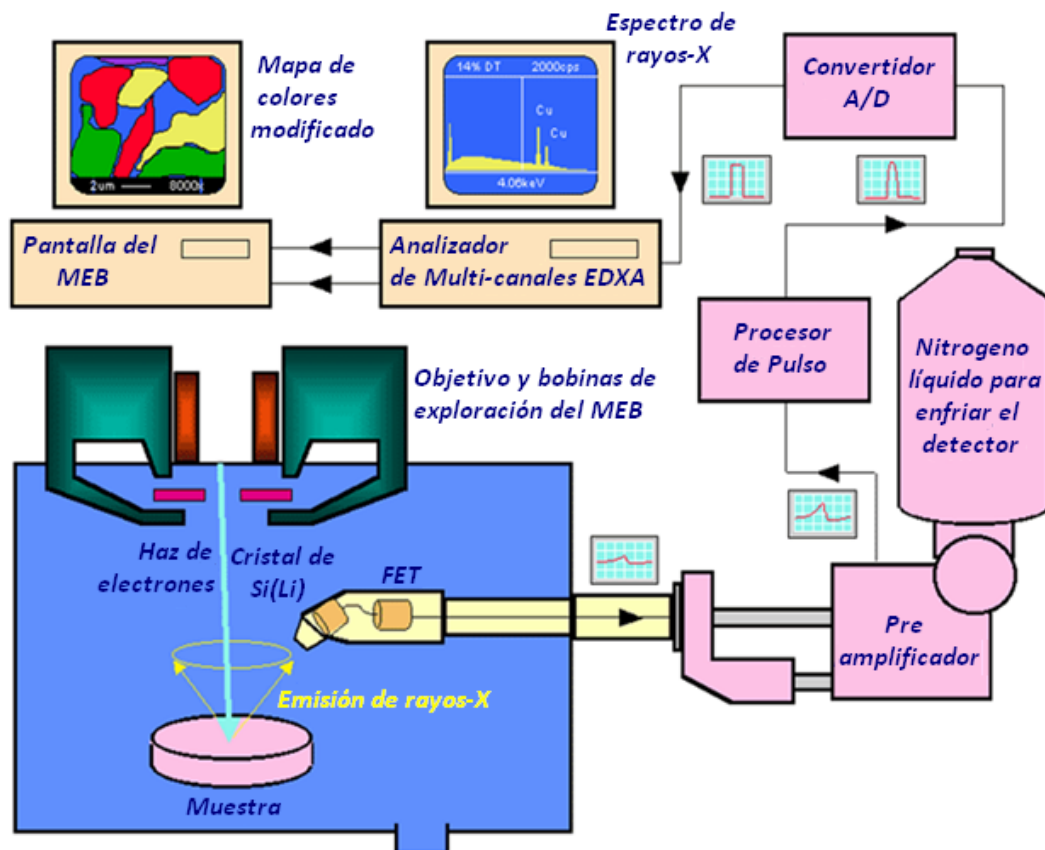


Fig. 3.3 Esquema de la espectroscopia por dispersión de energía de rayos-X.

La Figura 3.4, muestra el equipo experimental de espectroscopia por dispersión de energía de rayos-X.



Fig. 3.4 Espectrómetro por dispersión de energía de rayos-X.

Para cada recubrimiento se llevó a cabo la identificación de los elementos químicos y la determinación de su porcentaje atómico en las áreas donde se obtuvieron las fotografías con ampliaciones de 1000X.

Una de las determinaciones de porcentaje atómico se realizó eliminando los elementos presentes en el sustrato (Titanio, Aluminio y Vanadio) y la otra se llevó a cabo únicamente con los elementos de interés (Calcio, Fósforo y Oxígeno).

3.6.3. Perfilometría

Una muestra de cada condición experimental fue analizada en un perfilometro de la marca Veeco modelo Dektak³, con una resolución vertical máxima de 10 nm y barridos longitudinales mayores a 50 micras (ver Figura 3.5).



Fig. 3.5 Perfilometro de superficie.

Se realizaron 3 mediciones de cada muestra en una extensión de 2000 μm . A partir de este perfil se llevó a cabo la estimación de la rugosidad de las superficies.

3.6.4 Nanoindentación

Un nanoindentador electrónico TTX-NHT de la marca CSM Instruments Suiza fue usado para medir las propiedades mecánicas de dureza y módulo de elasticidad en algunas de las muestras depositadas bajo la condición 11 y 13. La Figura 3.6 muestra el equipo utilizado.



Fig. 3.6 Nanoindentador [10].

Las muestras fueron analizadas con una punta Berkovich de diamante con una razón de Poisson de 0.3 (geometría piramidal de base triangular), una carga máxima de 20 mN, velocidad de carga y descarga de 40 mN/min y una pausa de 10 s.

Para cada muestra se obtuvieron 5 curvas de fuerza-penetración en diferentes áreas de la muestra. Para cada curva se determinó la dureza HV (Vickers) y el módulo de elasticidad (GPa).

3.6.5 Difracción de Rayos-X

Se obtuvieron los patrones de difracción de una muestra de cada condición experimental mediante un difractómetro D8 Advanced de la marca Bruker con una fuente de Cu (1.54 \AA) en un rango de 2θ de 20 a 100° , con un paso de 0.02° y velocidad de 2 segundos por paso. La Figura 3.7 muestra el equipo experimental utilizado.

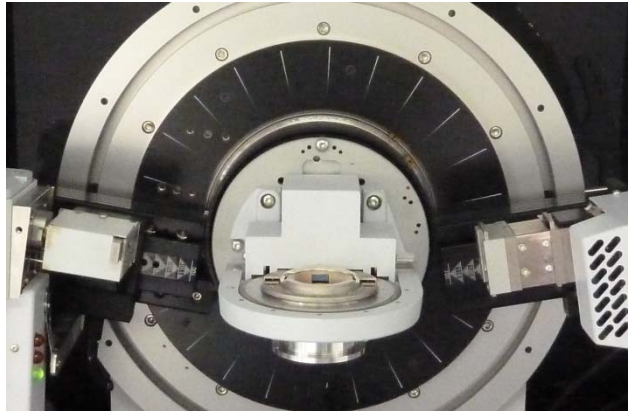


Fig. 3.7 Difractómetro de rayos-X.

Referencias del Capítulo 3

1. Silver Arturo Tiburcio, Superficie y Vacío 1, 102-106, (1989).
2. Perednis Dainius, Gauckler Ludwig J., Journal of Electroceramics 14, 103-111, (2005).
3. Blandenet Gerard, Court Michel, Lagarde Yves, Thin Solid Films 77, 81-90, (1980).
4. Hass Georg, Vossen John L., *Physics of Thin Films*, Academic Press, 168-179, (1982),
5. www.sigma-aldrich.com
6. Jergel M., Conde-Gallardo A., García M., Falcony C., Jergel M., Thin Solid Films 205, 210-218, (1997).
7. Aguilar-Frutis M., Kumar S., Falcony C., Surface & Coatings Technology 204, 1116-1120, (2009).
8. Burns Ralph A., *Fundamentos de Química*, Prentice Hall, 95,96, 268-271, (1996).
9. Montgomery Douglas C., *Diseño y Análisis de Experimentos*, Limusa Wiley, 456-462, (2011).
10. <http://www.nanocentro.ipn.mx/WPS/WCM/CONNECT/NANOCENT/CNMN/INICIO/>

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Se presentan inicialmente los resultados de la microscopia electrónica de barrido y la perfilometría. En seguida se muestra el análisis de la composición química de los recubrimientos y su caracterización por difracción de rayos-X. Finalmente, una descripción breve de las propiedades mecánicas es también presentada para un par de recubrimientos de la serie depositada. La Tabla 4.1 muestra un resumen de los diferentes recubrimientos realizados y de sus características experimentales.

Tabla 4.1 Serie de recubrimientos depositados y sus características experimentales.

Condición de depósito	Corrida
0.25/300°C	2, 3, 4, 9, 13
0.14/335°C	1
0.36/264°C	5
0.36/335°C	6
0.14/264°C	7
0.25/250°C	8
0.40/300°C	10
0.10/300°C	11
0.25/350°C	12

Las corridas 2, 3, 4, 9 y 13 se realizaron bajo la misma condición experimental; 0.25/300°C. Las corridas 1 y 6 tuvieron la misma temperatura de depósito, pero diferente concentración de ácido fosfórico (H_3PO_4) en solución; 0.14/335 °C y 0.36/335 °C, respectivamente. Lo mismo ocurre con las corridas 5 y 7; 0.36/264 °C y 0.14/264 °C, respectivamente. Ocurre lo mismo con cualquiera de las corridas 2, 3, 4, 9 ó 13 y las corridas 10 y 11, que se realizaron a 300 °C con diferente concentración de ácido; 0.25, 0.40 y 0.10, respectivamente. Puede también decirse que a una concentración fija de H_3PO_4 en solución, 0.14, y temperaturas diferentes se realizaron los depósitos de las corridas 1 y 7; realizadas a 335 °C y 264 °C, respectivamente. Lo mismo ocurre con las corridas 5 y 6; 0.36/264 °C y 0.36/335 °C, respectivamente. Finalmente, los depósitos de las corridas 2, 3, 4, 9 y 13 y las corridas 8 y 12 se realizaron con una concentración de ácido fosfórico (H_3PO_4) en solución de 0.25 y temperaturas de 300°C, 250°C y 350°C respectivamente. Bajo esta descripción se puede realizar la siguiente exposición de resultados y su discusión.

4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

4.1.1 Morfología

Las Figuras 4.1 y 4.2, muestran la morfología del recubrimiento 2a (0.25% H_3PO_4 , 300°C) observada a 1000X en el punto 1 (zona central de la muestra) y en el punto 2 (zona cercana a una de las orillas de la muestra) respectivamente. Este recubrimiento muestra partículas interconectadas, distribuidas homogéneamente sobre toda la superficie.

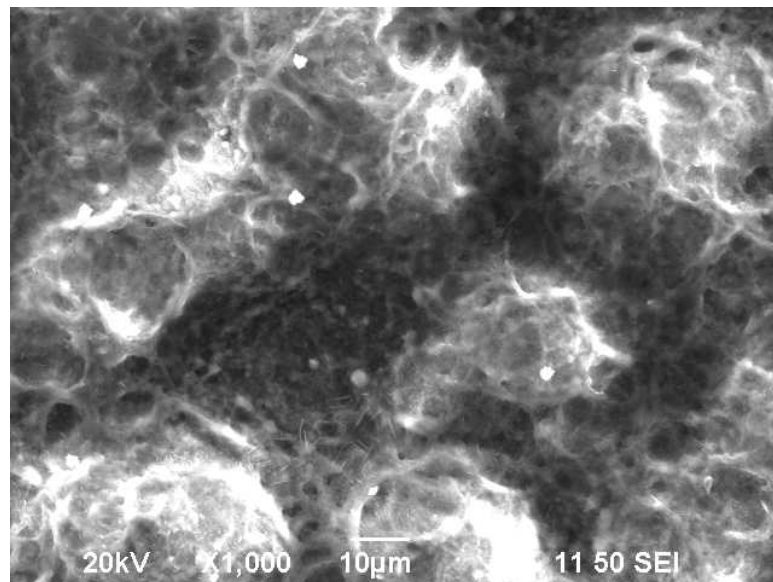


Fig. 4.1 Morfología del recubrimiento 2a, en el punto 1.

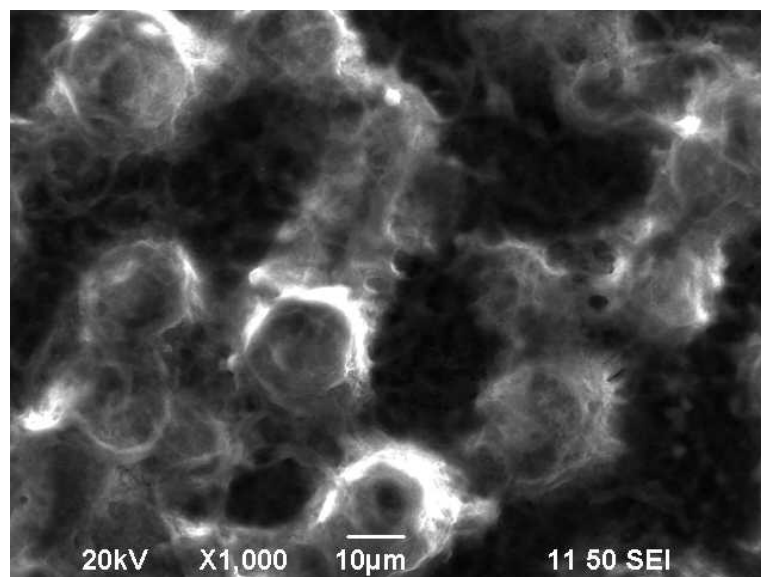


Fig. 4.2 Morfología del recubrimiento 2a, en el punto 2.

Las Figuras 4.3 y 4.4, muestran la morfología del recubrimiento 3a (0.25% H_3PO_4 , 300°C) obtenida a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. En este recubrimiento se observan cúmulos esféricos de hasta 20 μm de diámetro, distribuidos homogéneamente.

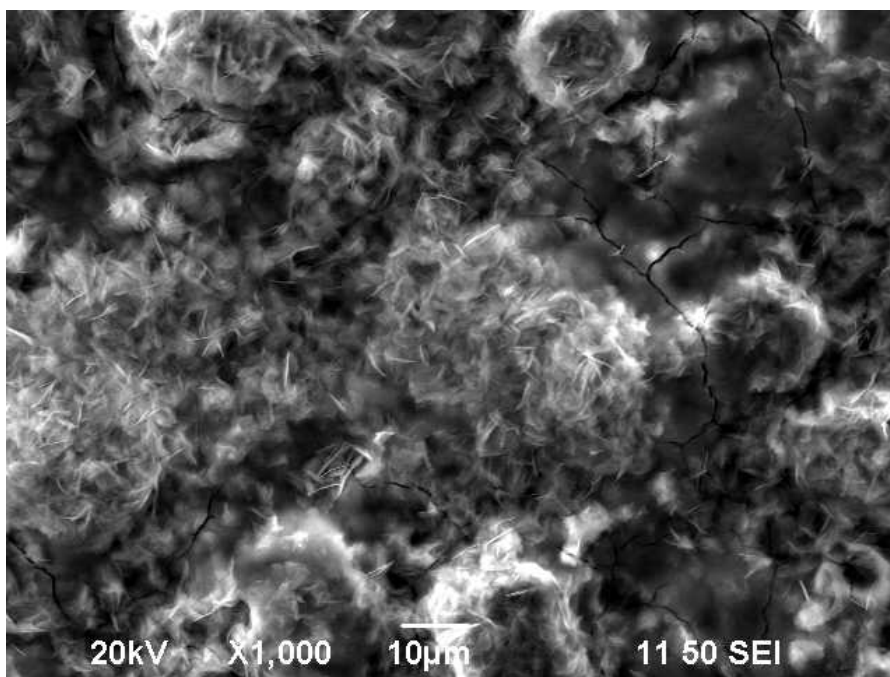


Fig. 4.3 Morfología del recubrimiento 3a, en el punto 1.

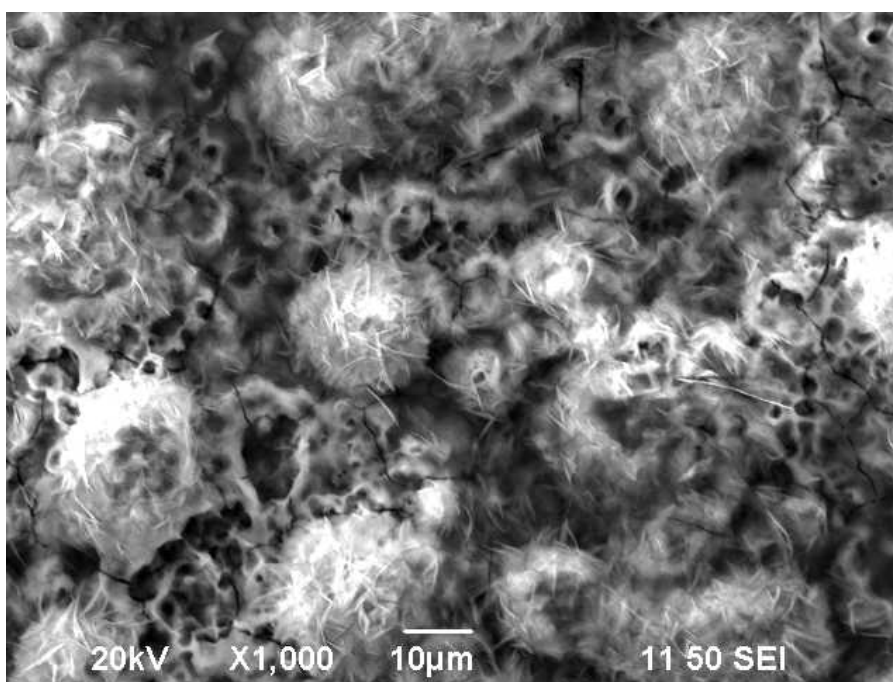


Fig. 4.4 Morfología del recubrimiento 3a, en el punto 2.

Las Figuras 4.5 y 4.6, muestran la morfología del recubrimiento 4a (0.25% H_3PO_4 , 300°C) observada a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. Este recubrimiento muestra una cubierta homogénea conformada por cavidades irregulares de aproximadamente 5 μm de diámetro.

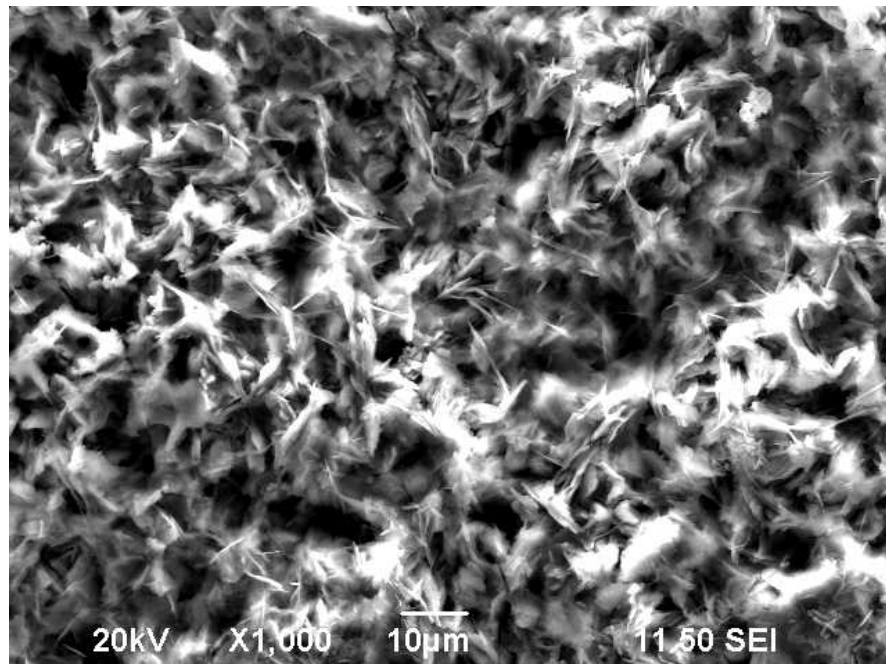


Fig. 4.5 Morfología del recubrimiento 4a, en el punto 1.

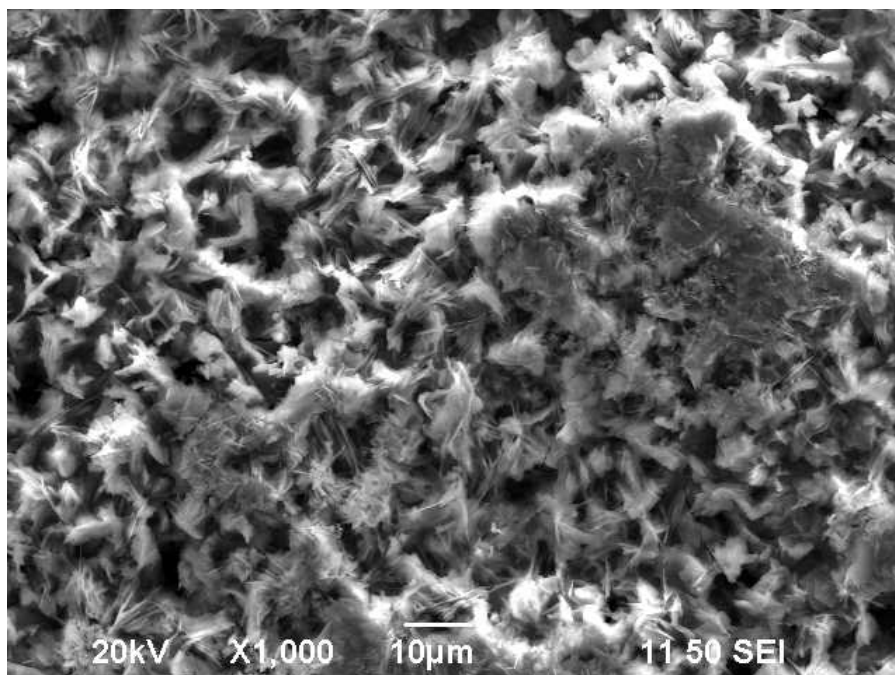


Fig. 4.6 Morfología del recubrimiento 4a, en el punto 2.

Las Figuras 4.7 y 4.8, muestran la morfología del recubrimiento 9a (0.25% H_3PO_4 , 300°C) obtenida a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. En este recubrimiento se observan poros interconectados de aproximadamente 10 μm de diámetro y distribuidos uniformemente sobre toda la superficie. Estos poros interconectados podrían haberse producido debido al impacto de las gotas de solución sobre el sustrato.

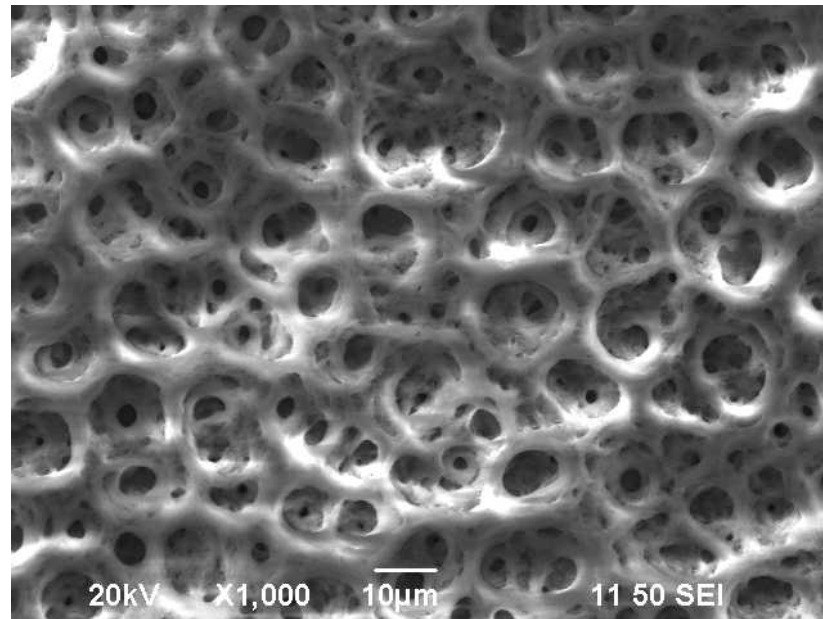


Fig. 4.7 Morfología del recubrimiento 9a, en el punto 1.

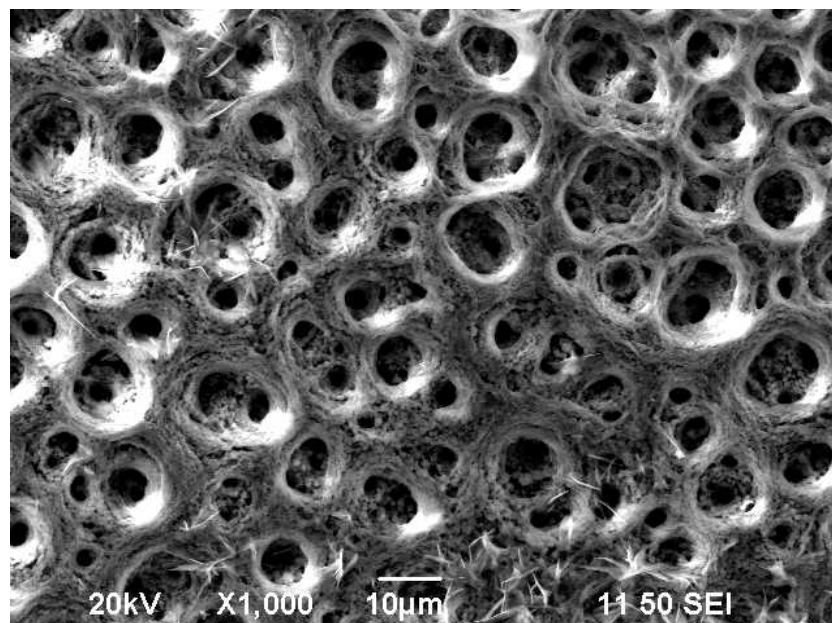


Fig. 4.8 Morfología del recubrimiento 9a, en el punto 2.

Las Figuras 4.9 y 4.10, muestran la morfología del recubrimiento 13a (0.25% H_3PO_4 , 300°C) observada a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente.

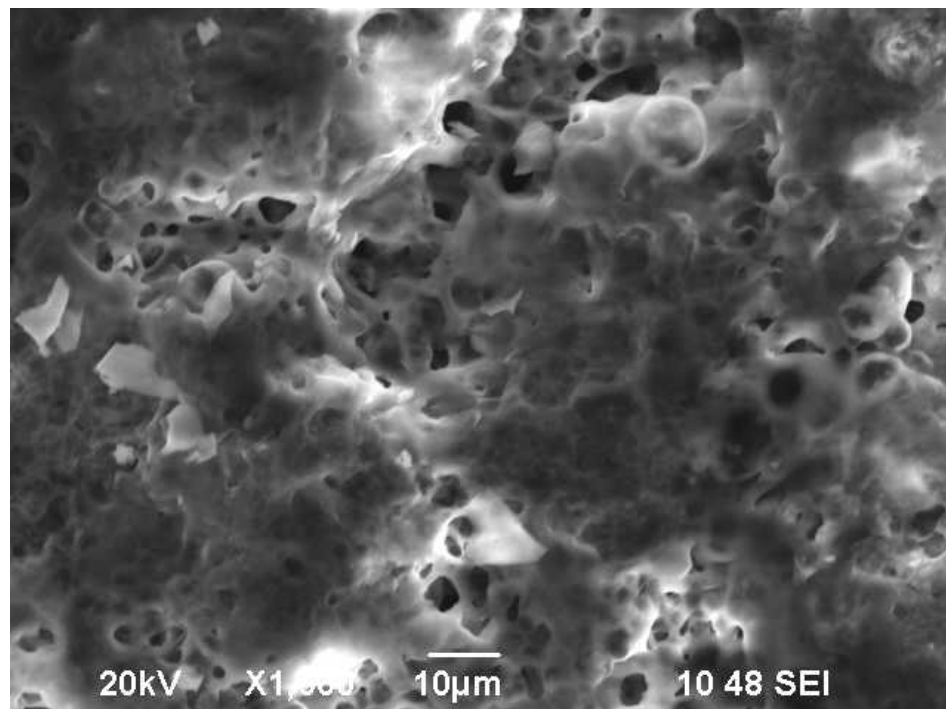


Fig. 4.9 Morfología del recubrimiento 13a, en el punto 1.

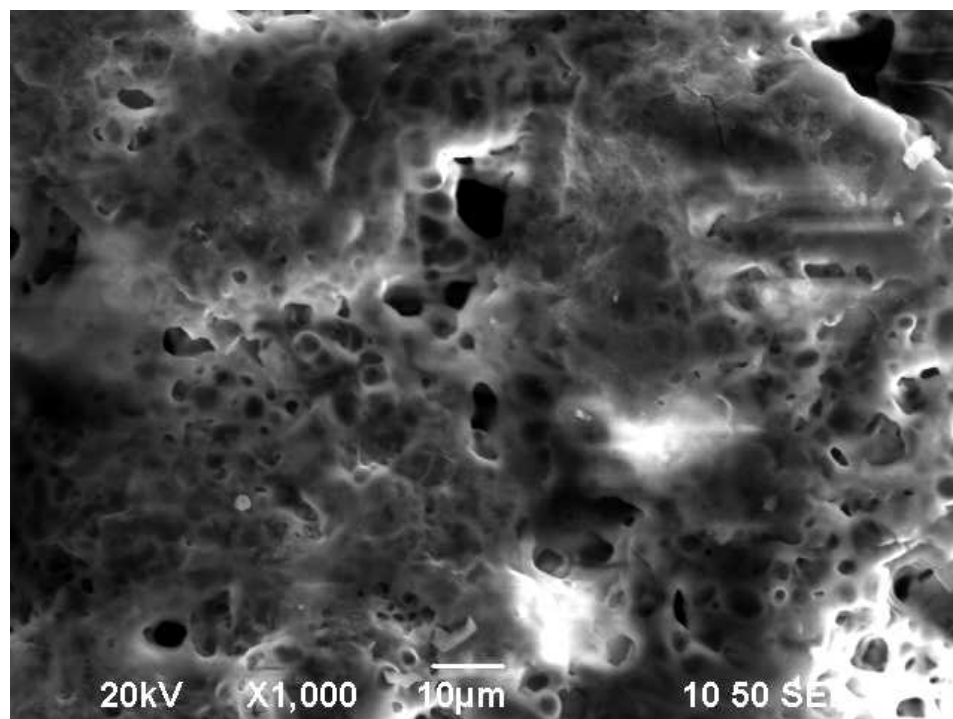


Fig. 4.10 Morfología del recubrimiento 13a, en el punto 2.

Las Figuras 4.11 y 4.12, muestran la morfología del recubrimiento 13b (0.25% H_3PO_4 , 300°C) observada a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente.

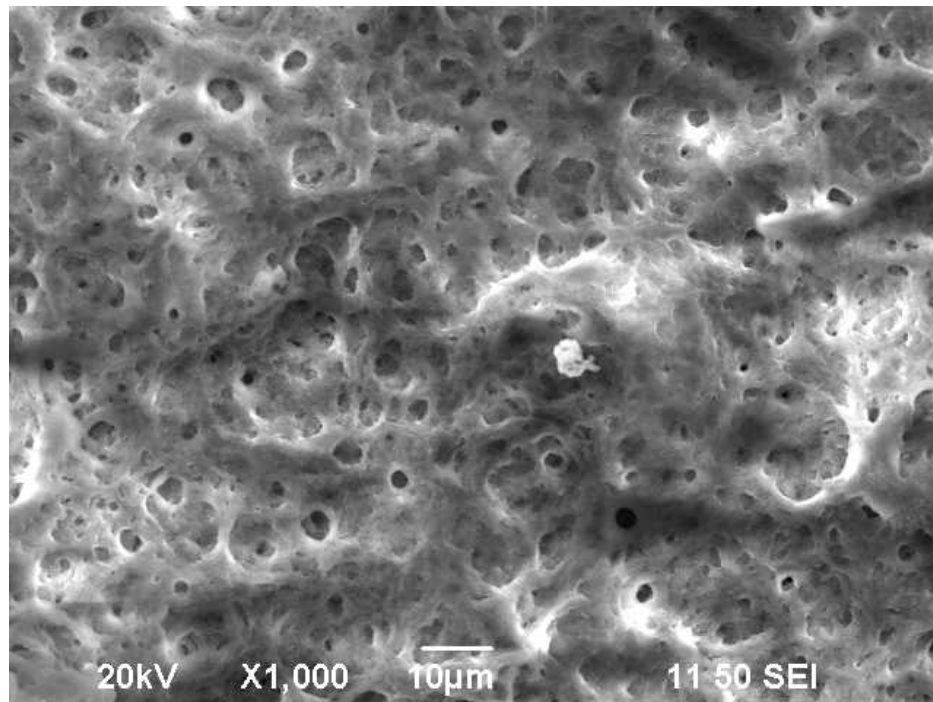


Fig. 4.11 Morfología del recubrimiento 13b, en el punto 1.

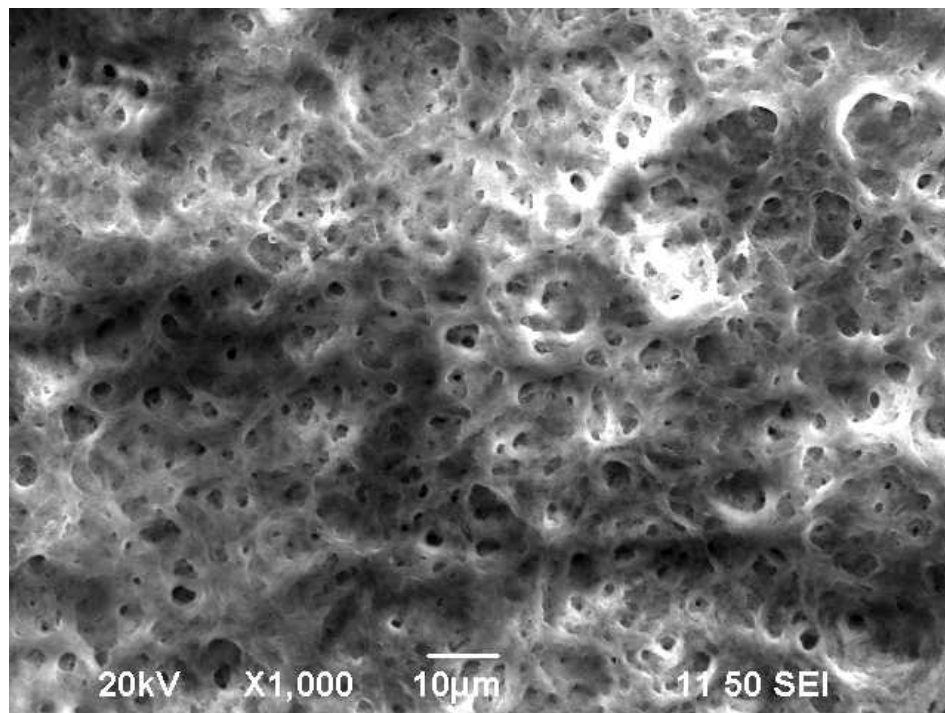


Fig. 4.12 Morfología del recubrimiento 13b, en el punto 2.

Era de esperarse que los recubrimientos depositados en las mismas condiciones, presentaran una morfología muy similar; sin embargo, en los recubrimientos 2a, 3a, 4a, 9a, 13a y 13b se encontraron diferencias significativas.

Los recubrimientos 13a y 13b mostraron una superficie homogénea formada por pequeñas cavidades distribuidas uniformemente en toda su superficie. No es simple poder dar una explicación del porque existen marcadas diferencias en la morfología de los recubrimientos.

Es sabido que la morfología superficial puede depender fuertemente de la temperatura de depósito y de la concentración de la(s) solución(es) [3].

Es probable que, dado el carácter metálico del sustrato, puedan inducirse gradientes de temperatura en ellos (los sustratos de Ti6Al4V poseen un espesor de 2mm y un área de 10mm x 10mm). Estos gradientes pueden generarse por el flujo de aire que arrastra a la solución sobre el sustrato, enfriando algunas zonas del mismo durante el depósito, dando lugar a que se tengan regiones con temperaturas diferentes.

Esta podría ser la razón por la que durante el depósito se generen algunas diferencias en la morfología de los recubrimientos. Es claro que se tendría que realizar un estudio más detallado para poder establecer la razón que justifique este hecho.

Con respecto a una aplicación en el área médica, es probable que el tipo de morfología en donde se aprecian poros interconectados (recubrimiento 9a) permita que los osteoblastos se alojen y promuevan la generación de hueso, para producir una mejor fijación del implante [4]. De esta forma, los recubrimientos de la corrida 9a presentan quizá una morfología más apropiada para el proceso de oseointegración.

Las Figuras 4.13 y 4.14 muestran la morfología del recubrimiento 1c (0.14% H_3PO_4 , 335°C), observada con una amplificación de 1000X, en el punto 1 y 2 respectivamente. En este recubrimiento se observan poros interconectados de aproximadamente 10 μm de diámetro, distribuidos uniformemente sobre toda la superficie.

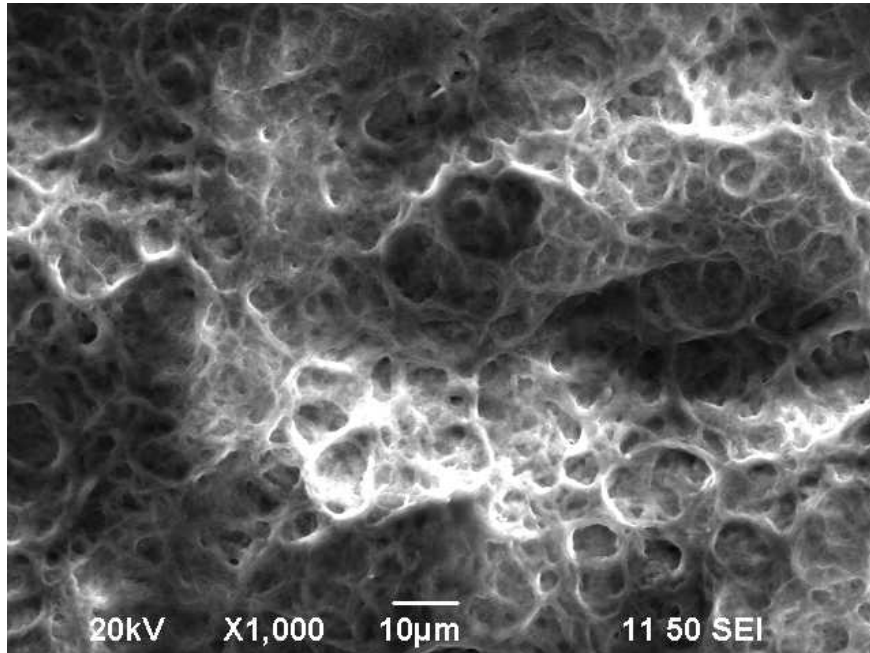


Fig. 4.13 Morfología del recubrimiento 1c, en el punto 1.

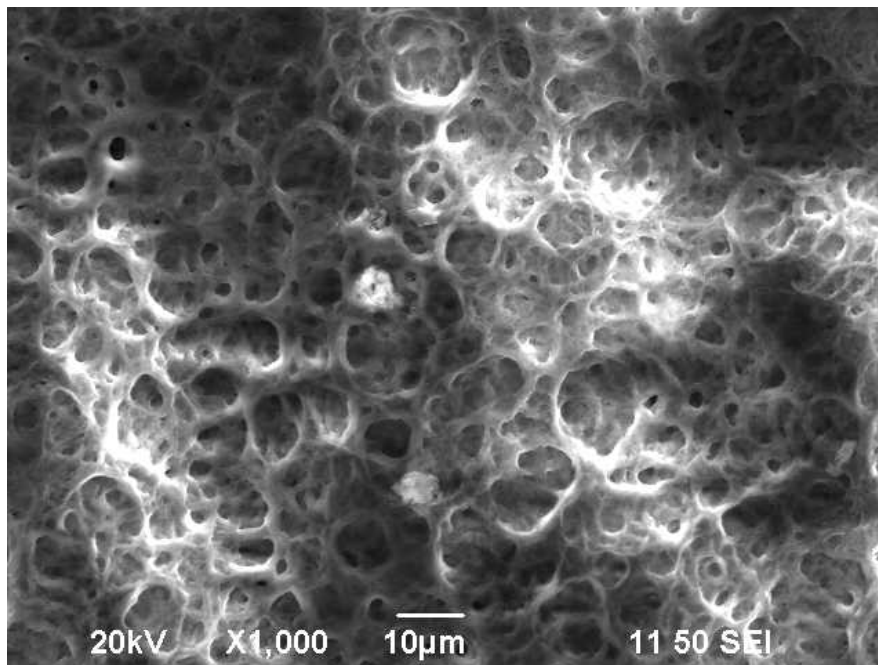


Fig. 4.14 Morfología del recubrimiento 1c, en el punto 2.

Las Figuras 4.15 y 4.16, muestran la morfología del recubrimientos 1e (0.14% H_3PO_4 , 335°C) observada a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. Este recubrimiento muestra capas de poros interconectados de aproximadamente 10 µm de diámetro, distribuidos uniformemente sobre toda la superficie.

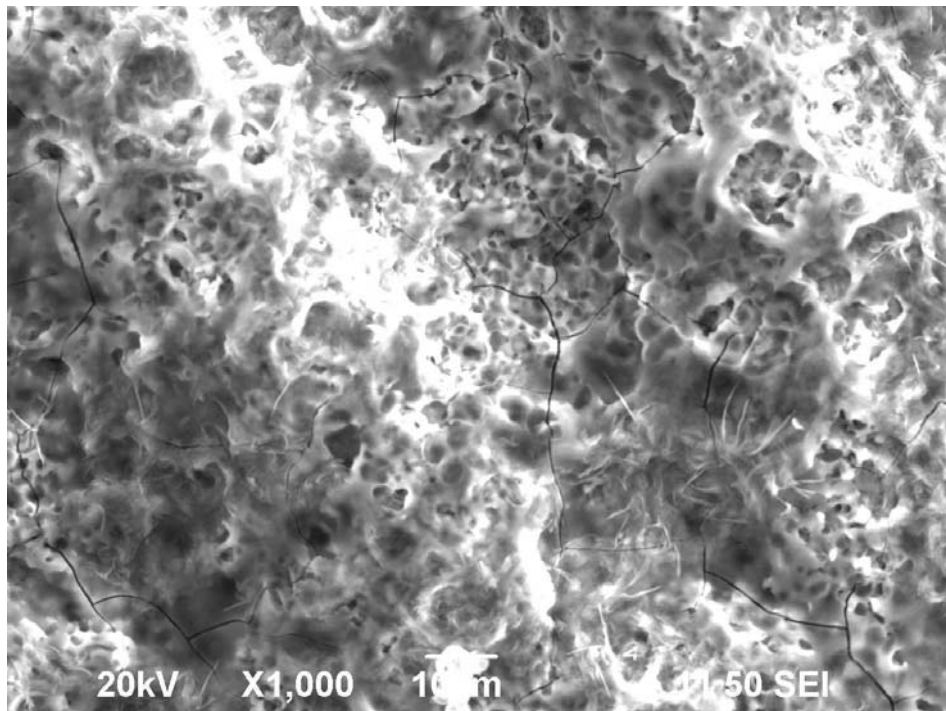


Fig. 4.15 Morfología del recubrimiento 1e, en el punto 1.

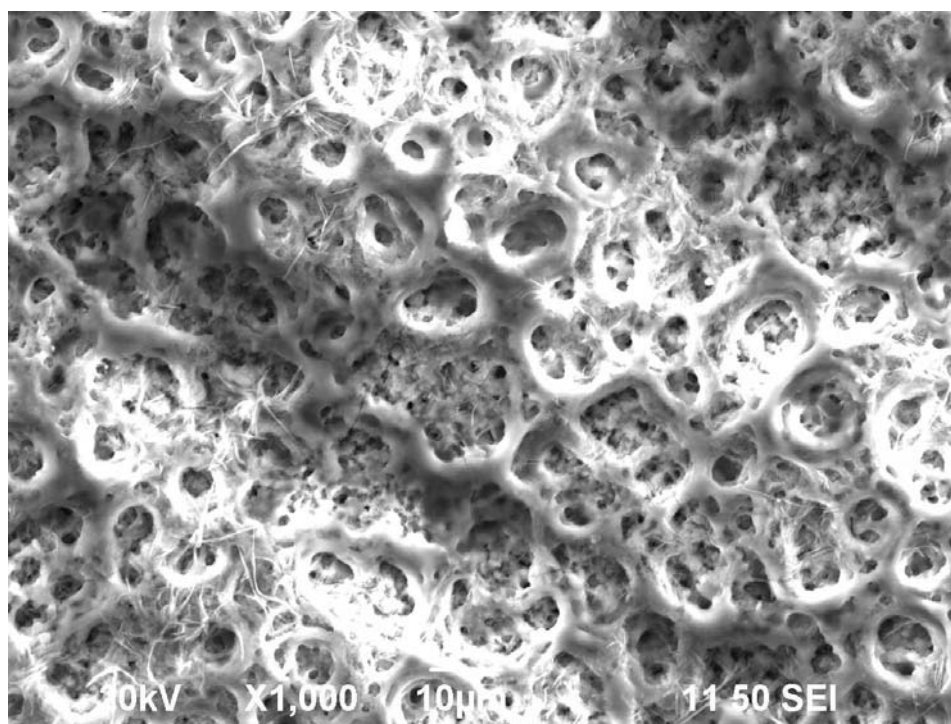


Fig. 4.16 Morfología del recubrimiento 1e, en el punto 2.

Las Figuras 4.17 y 4.18, muestran la morfología del recubrimiento 1f (0.14% H_3PO_4 , 335°C) observada a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. Este recubrimiento muestra cavidades circulares de hasta 5 μm , distribuidos homogéneamente en toda la superficie.

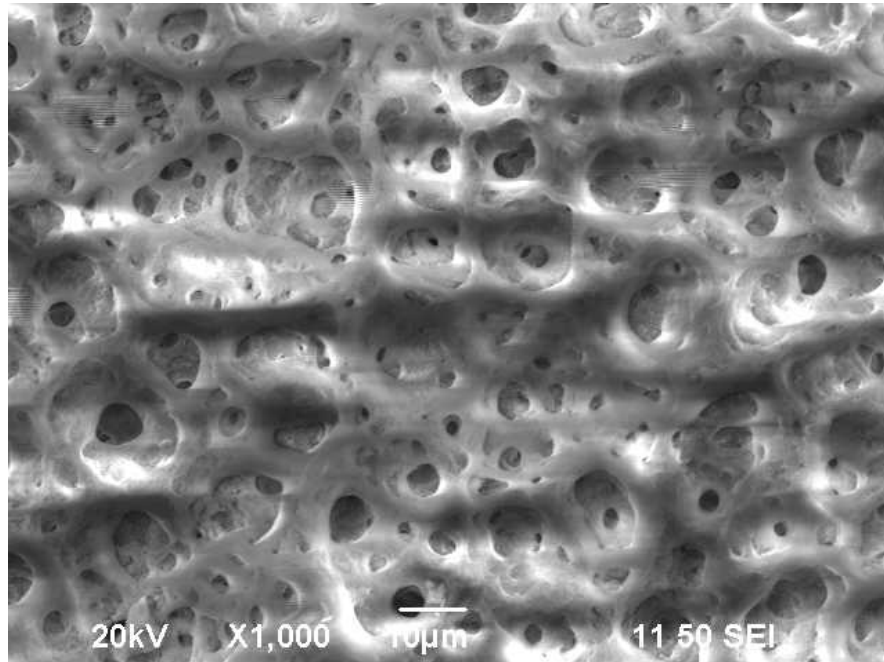


Fig. 4.17 Morfología del recubrimiento 1f, en el punto 1.

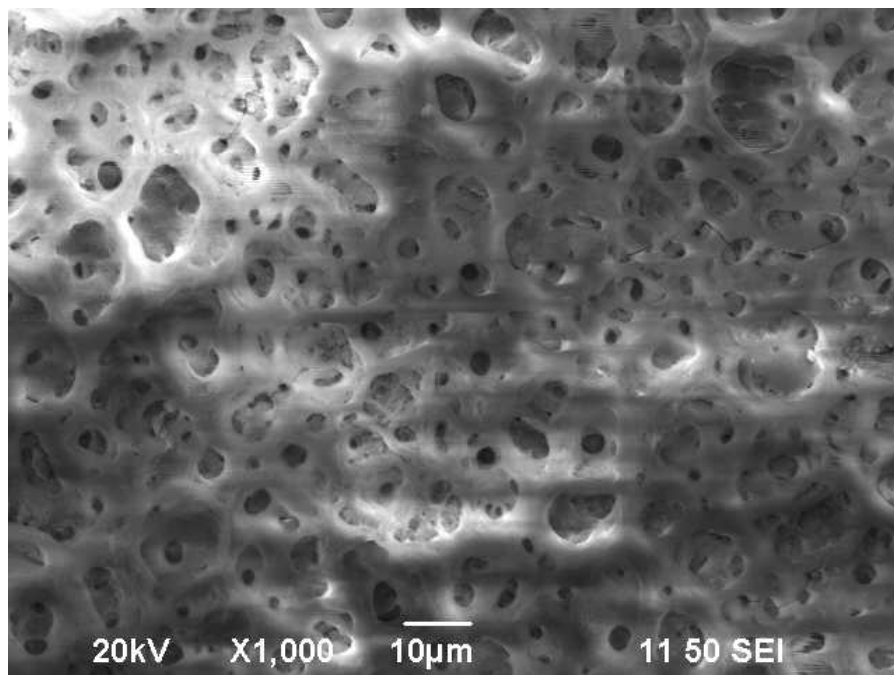


Fig. 4.18 Morfología del recubrimiento 1f, en el punto 2.

Las Figuras 4.19 y 4.20, muestran la morfología del recubrimiento 6a (0.36% H_3PO_4 , 335°C) obtenida a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. En este recubrimiento se observan cúmulos esféricos de hasta 30 μm de diámetro.

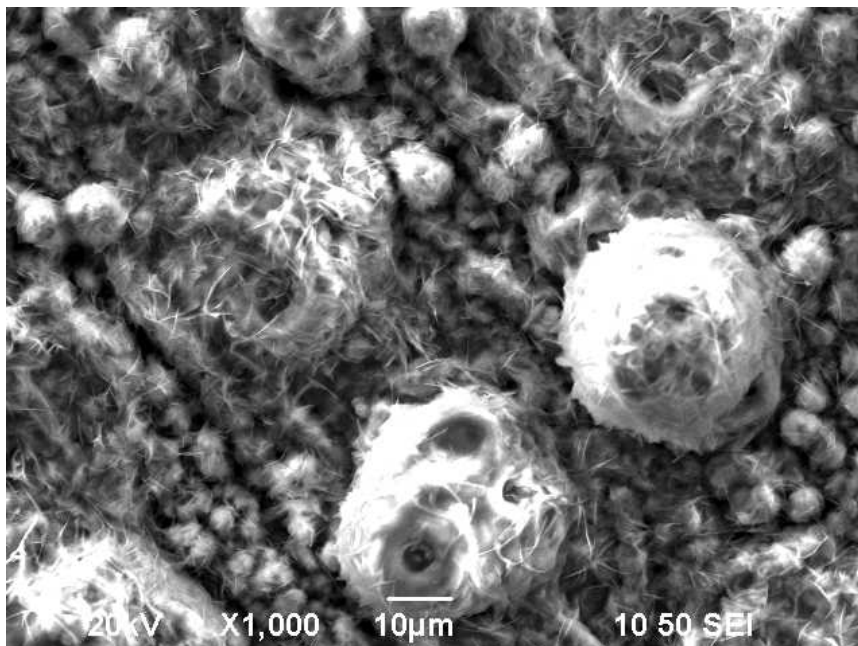


Fig. 4.19 Morfología del recubrimiento 6a, en el punto 1.

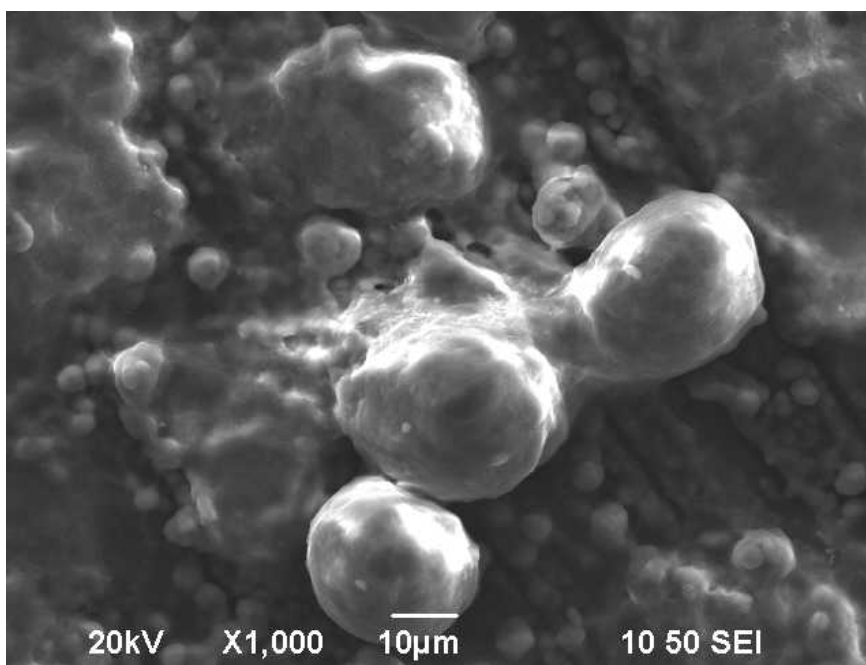


Fig. 4.20 Morfología del recubrimiento 6a, en el punto 2.

Las Figuras 4.21 y 4.22, muestran la morfología del recubrimiento 6c (0.36% H_3PO_4 , 335°C) observada a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. Este recubrimiento muestra agujas de 5 a 10 μm de longitud, distribuidas aleatoriamente sobre toda la superficie con la presencia de algunas cavidades esféricas de hasta 6 μm .

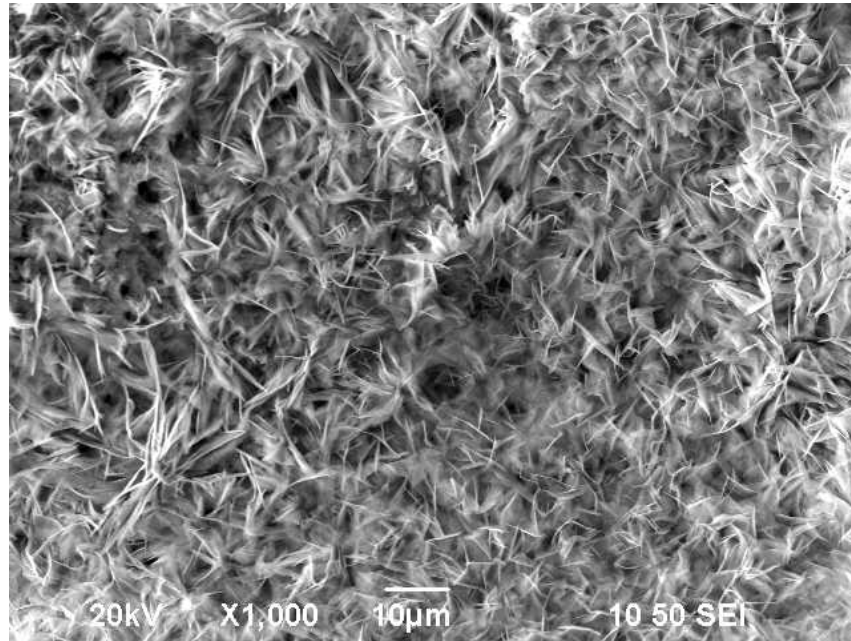


Fig. 4.21 Morfología del recubrimiento 6c, en el punto 1.

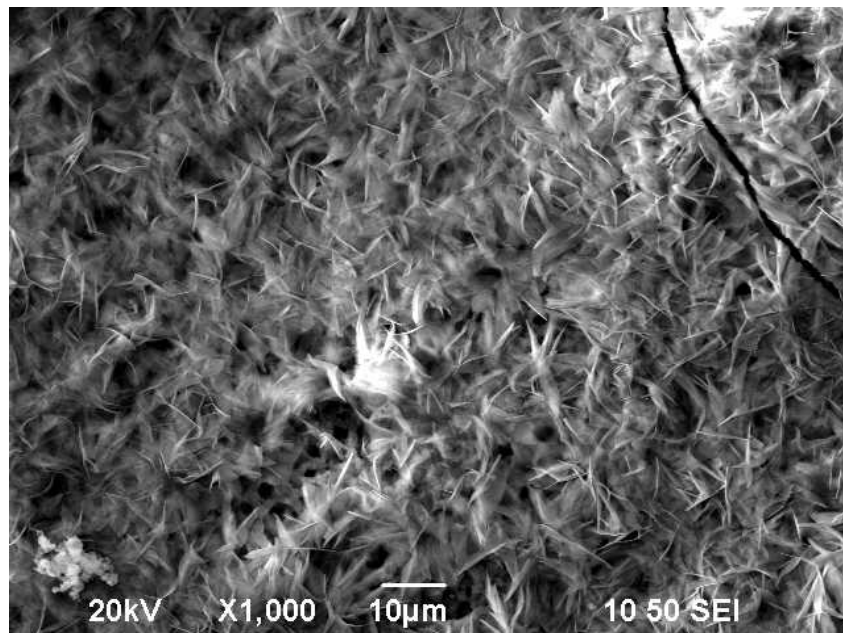


Fig. 4.22 Morfología del recubrimiento 6c, en el punto 2.

Parece que las morfologías obtenidas en los recubrimientos de las corridas 1c, 1e y 1f son el resultado de la reducción en la concentración de ácido fosfórico en agua desionizada (0.14 %), con respecto a los recubrimientos de las corridas 6a y 6c, en los que la concentración de ácido fosfórico en agua desionizada es 0.36 %.

Las Figuras 4.23 y 4.24, muestran la morfología del recubrimiento 5a (0.36% H_3PO_4 , 265°C) obtenida con una amplificación de 1000X en el punto 1 y 2 respectivamente. Este recubrimiento muestra agujas de aproximadamente 10 μm de longitud, distribuidas sobre toda la superficie con cavidades irregulares de hasta 10 μm .

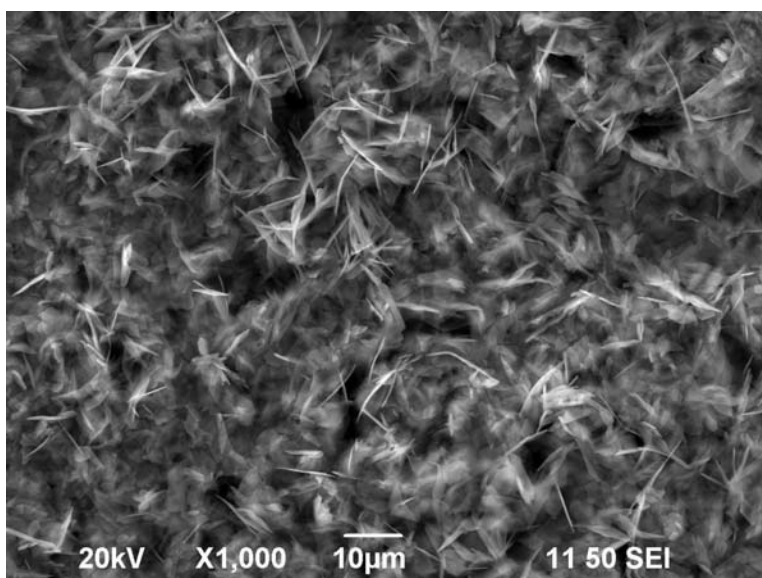


Fig. 4.23 Morfología del recubrimiento 5a, en el punto 1.

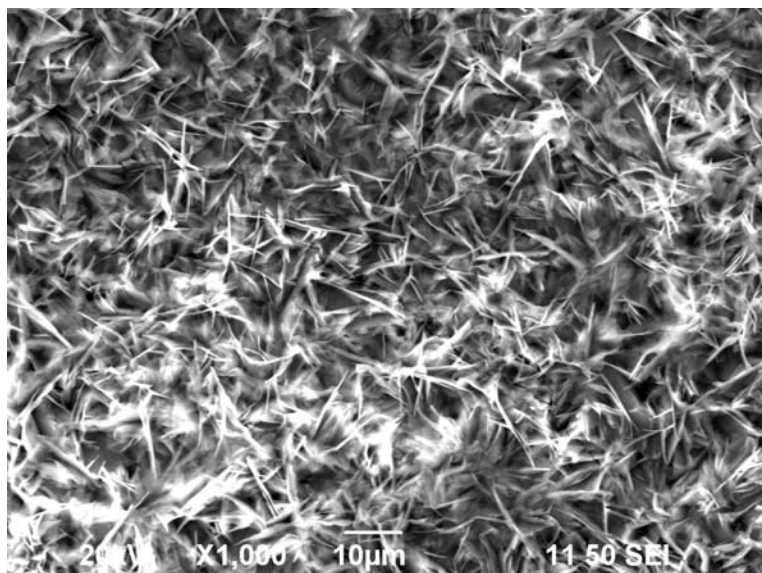


Fig. 4.24 Morfología del recubrimiento 5a, en el punto 2.

Las Figuras 4.25 y 4.26, muestran la morfología del recubrimiento 5b (0.36% H_3PO_4 , 265°C) obtenido a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. En este recubrimiento se observan zonas de agujas interconectadas y algunas cavidades esféricas de 10 μm de diámetro.

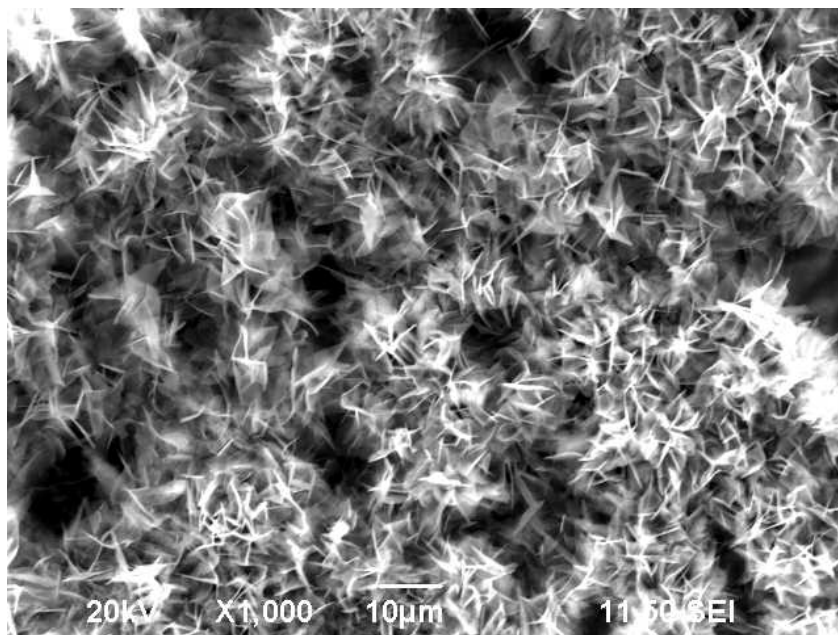


Fig. 4.25 Morfología del recubrimiento 5b, en el punto 1.

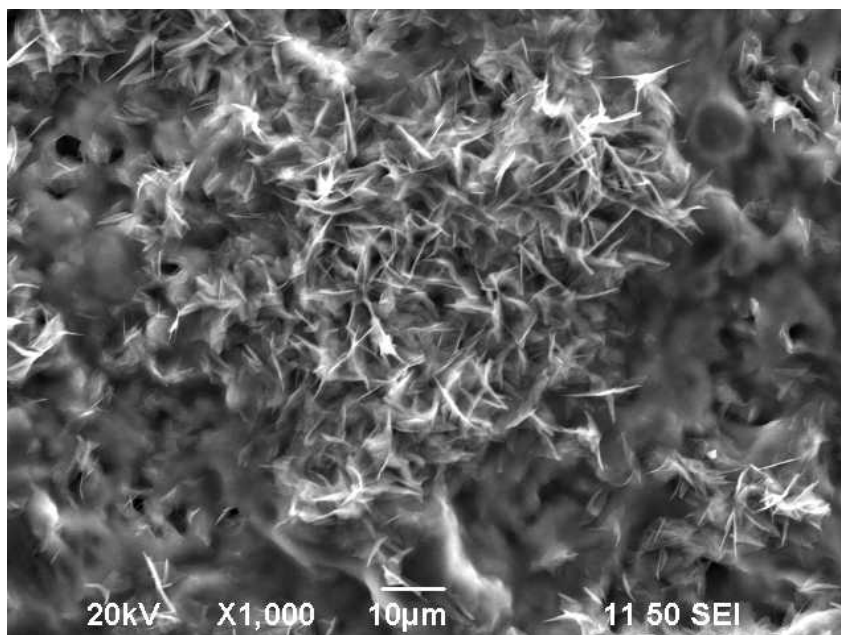


Fig. 4.26 Morfología del recubrimiento 5b, en el punto 2.

Las Figuras 4.27 y 4.28, muestran la morfología del recubrimiento 5c (0.36% H_3PO_4 , 264°C) observada a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. Este recubrimiento muestra agujas interconectadas distribuidas sobre toda la superficie.

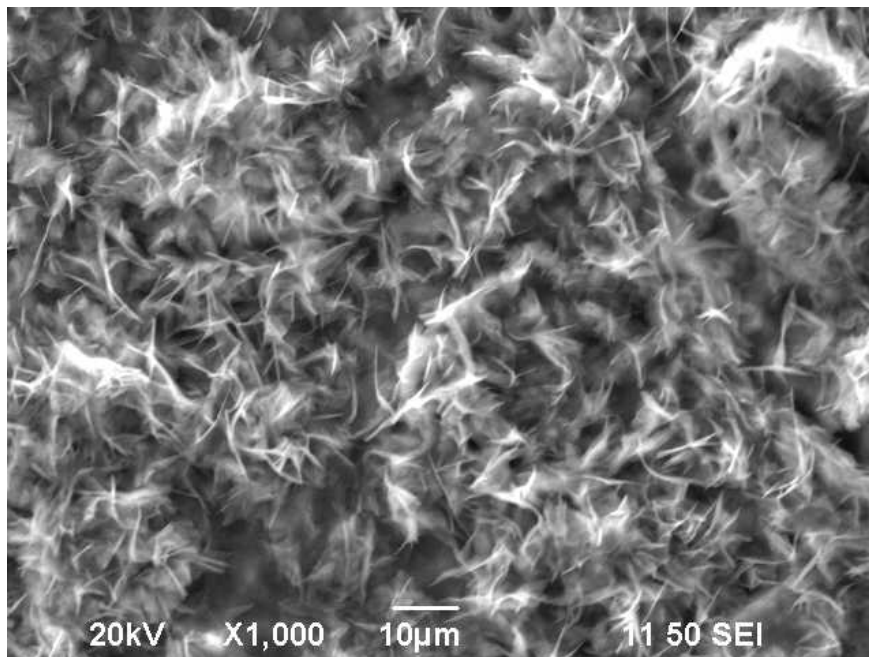


Fig. 4.27 Morfología del recubrimiento 5c, en el punto 1.

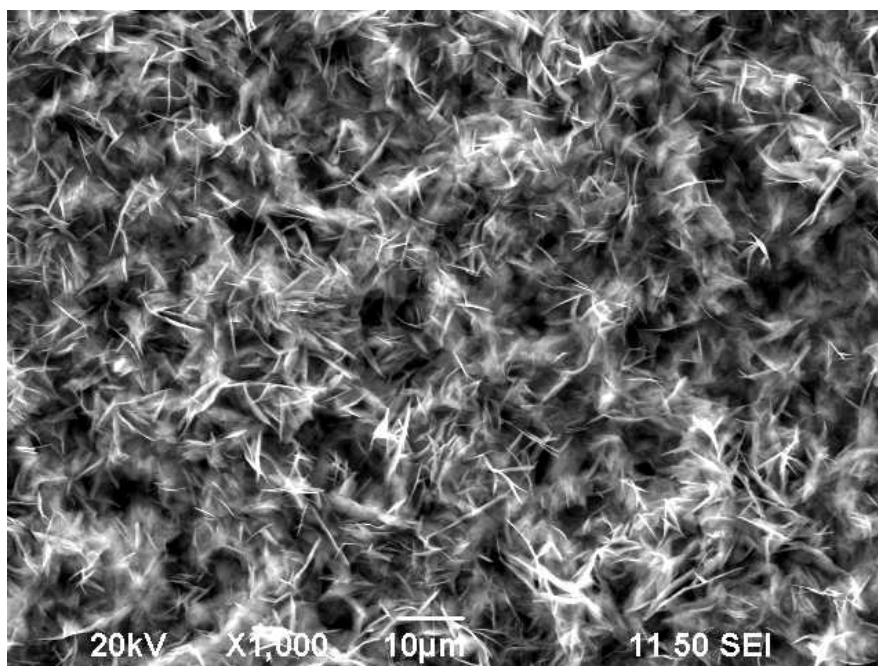


Fig. 4.28 Morfología del recubrimiento 5c, en el punto 2.

Las Figuras 4.29 y 4.30, muestran la morfología del recubrimiento 7a (0.14% H_3PO_4 , 264°C) observada a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. Este recubrimiento muestra la zona central de la muestra (punto 1), una capa homogénea con cavidades irregulares de hasta 6 μm . En la zona cercana a las orillas (punto2), se observan poros interconectados de 5 a 20 μm de diámetro, distribuidos uniformemente.

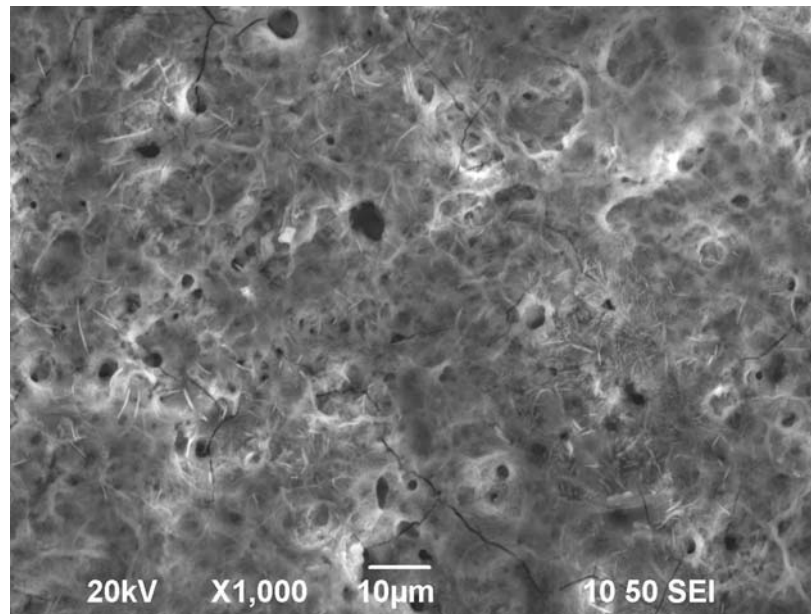


Fig. 4.29 Morfología del recubrimiento 7a, en el punto 1.

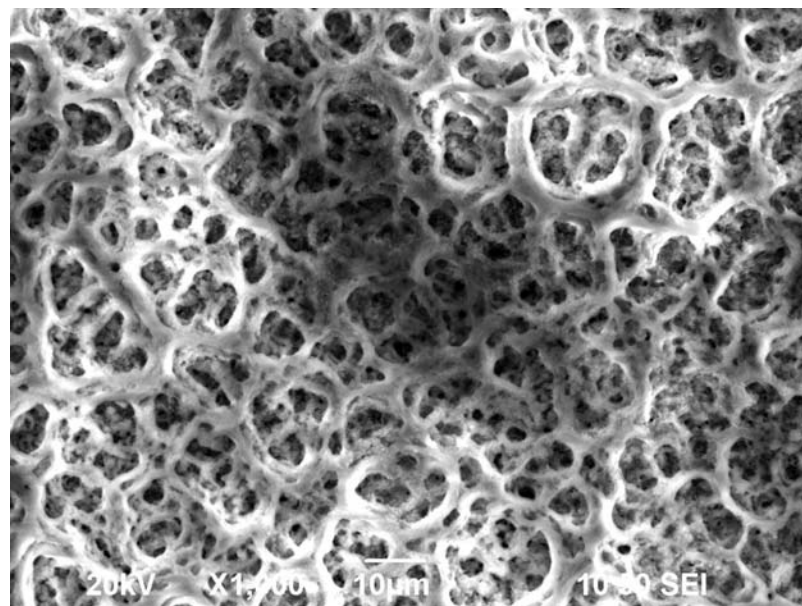


Fig. 4.30 Morfología del recubrimiento 7a, en el punto 2.

Las Figuras 4.31 y 4.32, muestran la morfología del recubrimiento 7b (0.14% H_3PO_4 , 264°C) obtenida a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. En este recubrimiento se observan capas homogéneas de recubrimiento agrietadas y cavidades esferoidales de hasta 12 μm de diámetro.

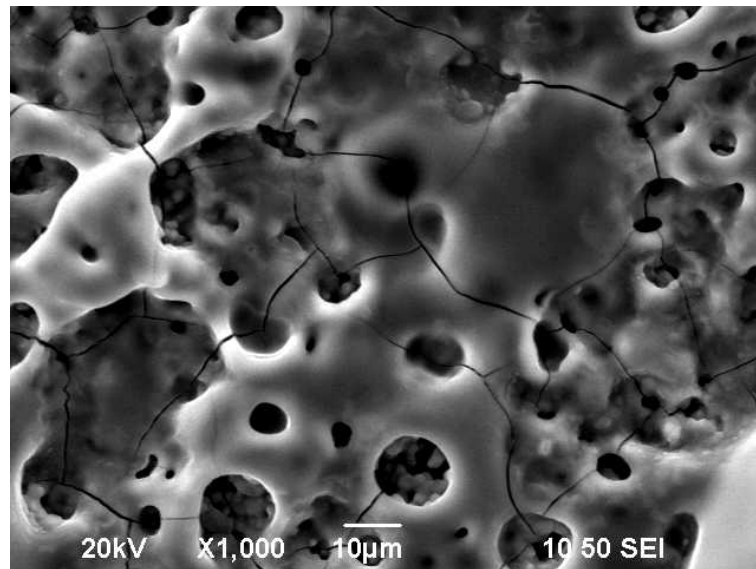


Fig. 4.31 Morfología del recubrimiento 7b, en el punto 1.

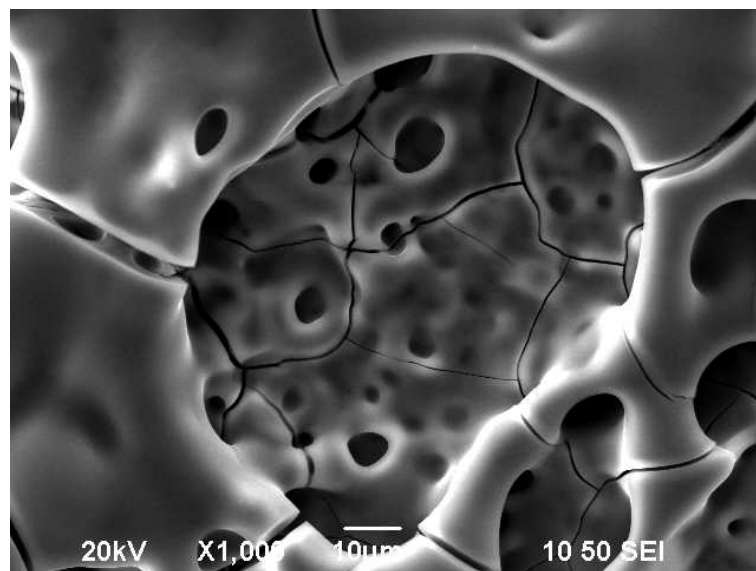


Fig. 4.32 Morfología del recubrimiento 7b, en el punto 2.

Al igual que en las corridas 1 y 6, parece que las morfologías obtenidas en los recubrimientos de la corrida 7 son el resultado de la reducción en la concentración de ácido fosfórico en agua desionizada (0.14 %) con respecto a las recubrimientos de

las corridas 5 en las que la concentración de ácido fosfórico en agua desionizada es 0.36 %.

Las Figuras 4.33 y 4.34, muestran la morfología del recubrimiento 10a (0.40% H_3PO_4 , 300°C) observada a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. Este recubrimiento muestra acumulación de partículas y cavidades globulares distribuidas homogéneamente en la superficie.

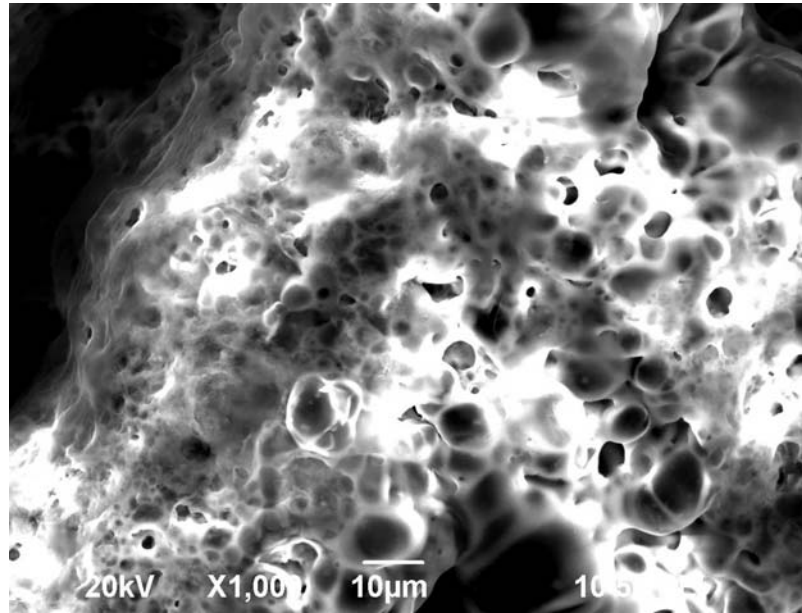


Fig. 4.33 Morfología del recubrimiento 10a, en el punto 1.

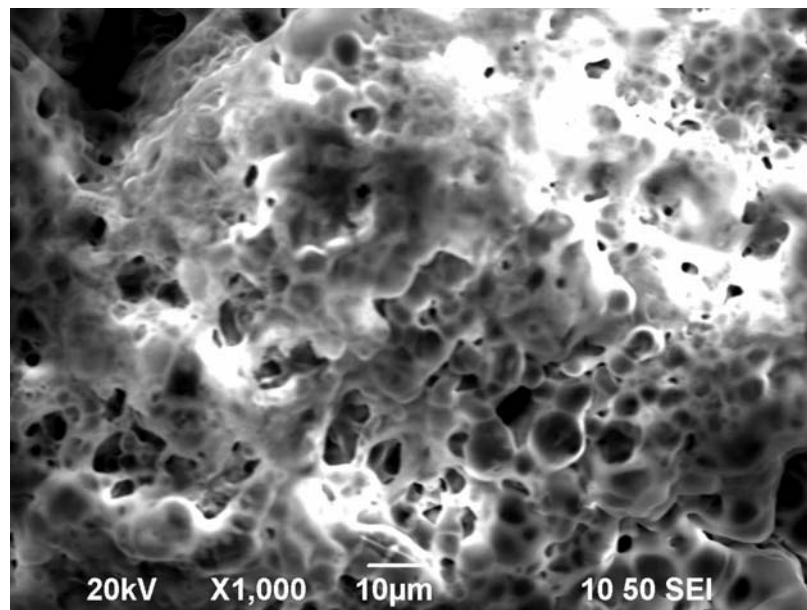


Fig. 4.34 Morfología del recubrimiento 10a, en el punto 2.

Las Figuras 4.35 y 4.36, muestran la morfología del recubrimiento 10b (0.40% H_3PO_4 , 300°C) obtenida a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. En este recubrimiento se observan capas homogéneas, con algunas grietas y cavidades de forma regular.

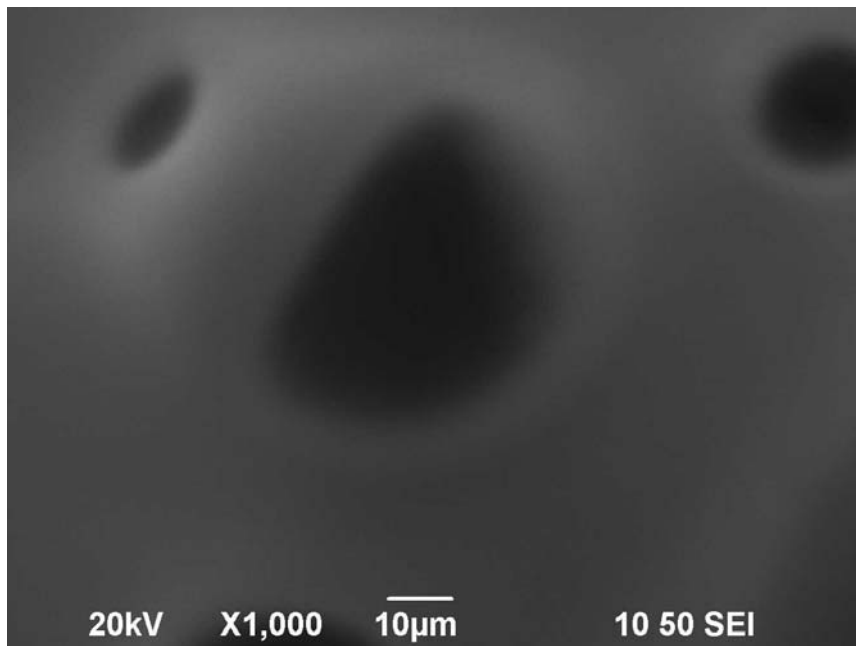


Fig. 4.35 Morfología del recubrimiento 10b, en el punto 1.

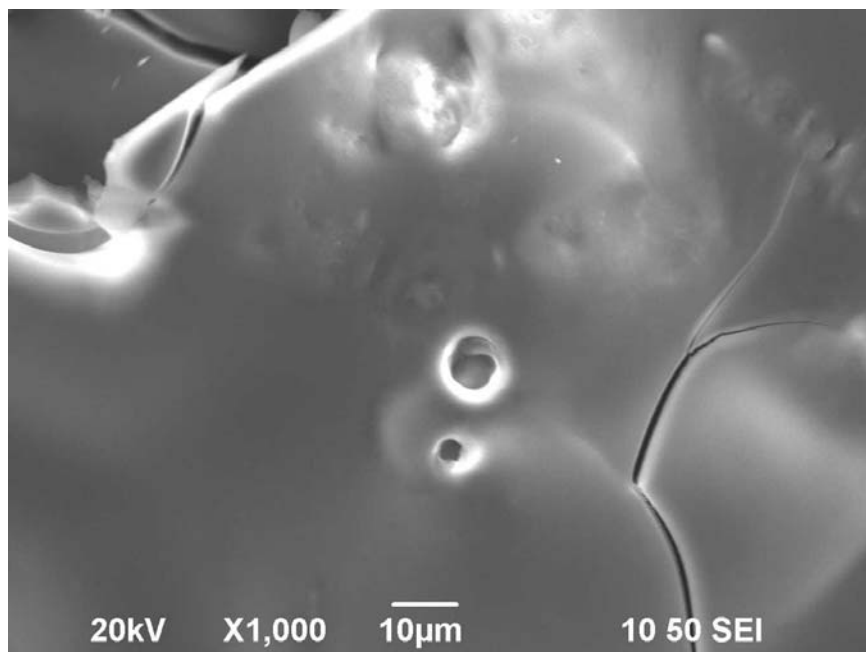


Fig. 4.36 Morfología del recubrimiento 10b, en el punto 2.

Las Figuras 4.37 y 4.38, muestran la morfología del recubrimiento 10c (0.40% H_3PO_4 , 300°C) observada a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. Este recubrimiento muestra una capa muy homogénea en la zona central de la muestra (punto 1), con tendencia a la formación de poros interconectados en la zona cercana a las orillas (punto 2).

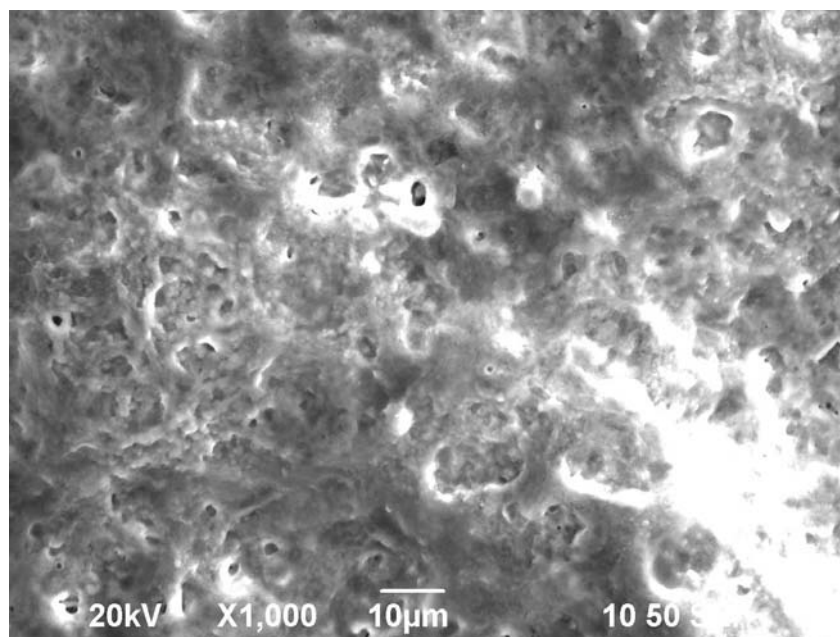


Fig. 4.37 Morfología del recubrimiento 10c, en el punto 1.

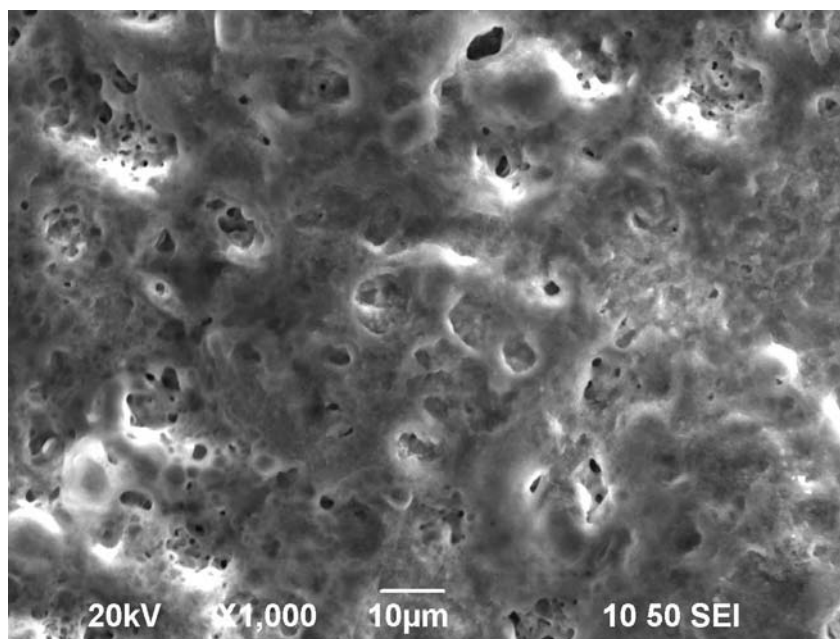


Fig. 4.38 Morfología del recubrimiento 10c, en el punto 2.

Las Figuras 4.39 y 4.40, muestran la morfología del recubrimiento 11a (0.10% H_3PO_4 , 300°C) obtenida a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. Este recubrimiento muestra cúmulos de partículas globulares de aproximadamente 20 μm .

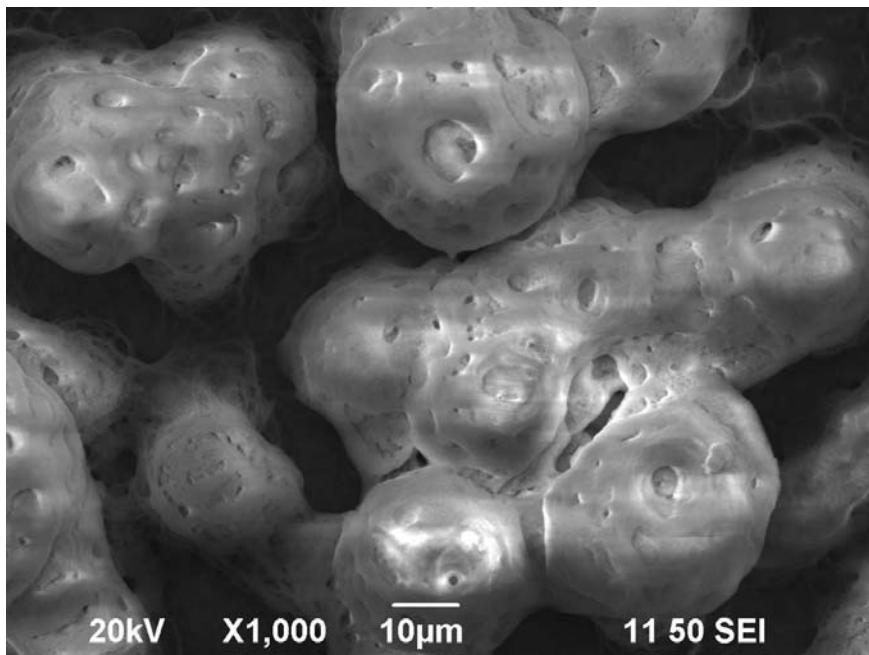


Fig. 4.39 Morfología del recubrimiento 11a, en el punto 1.

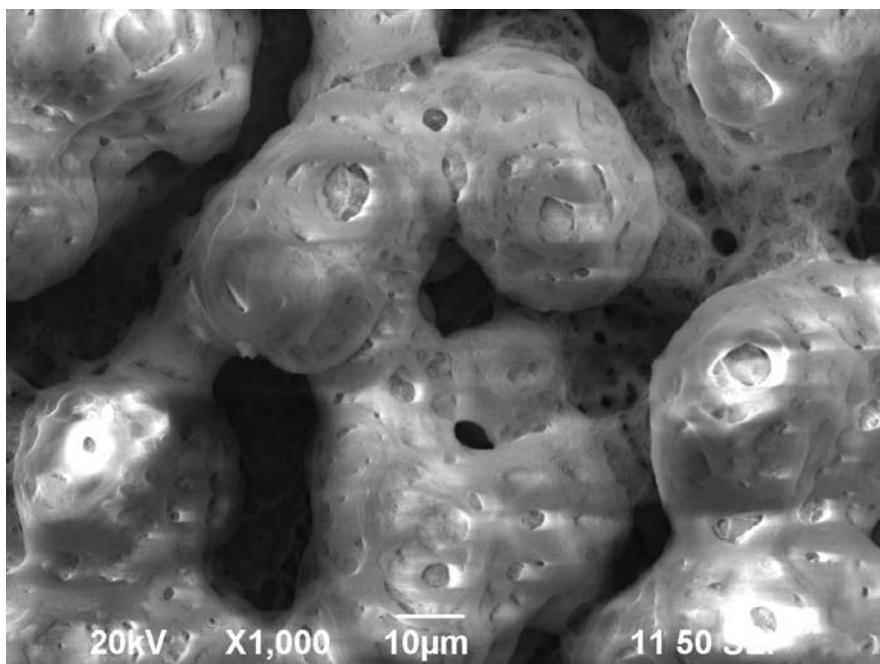


Fig. 4.40 Morfología del recubrimiento 11a, en el punto 2.

Las Figuras 4.41 y 4.42, muestran la morfología del recubrimiento 11b (0.10% H_3PO_4 , 300°C) observada a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. Este recubrimiento muestra poros interconectados distribuidos uniformemente sobre la superficie.

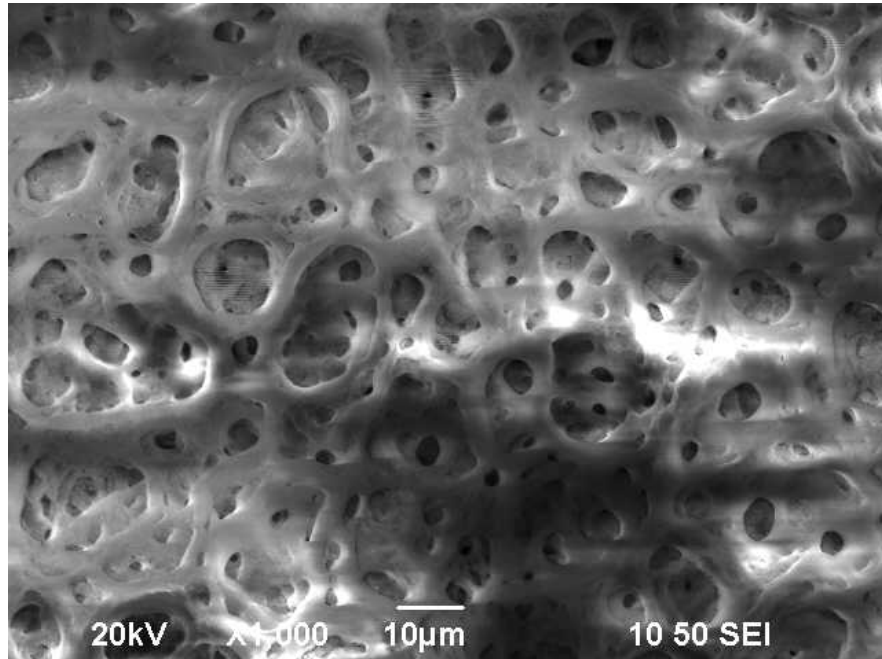


Fig. 4.41 Morfología del recubrimiento 11b, en el punto 1.

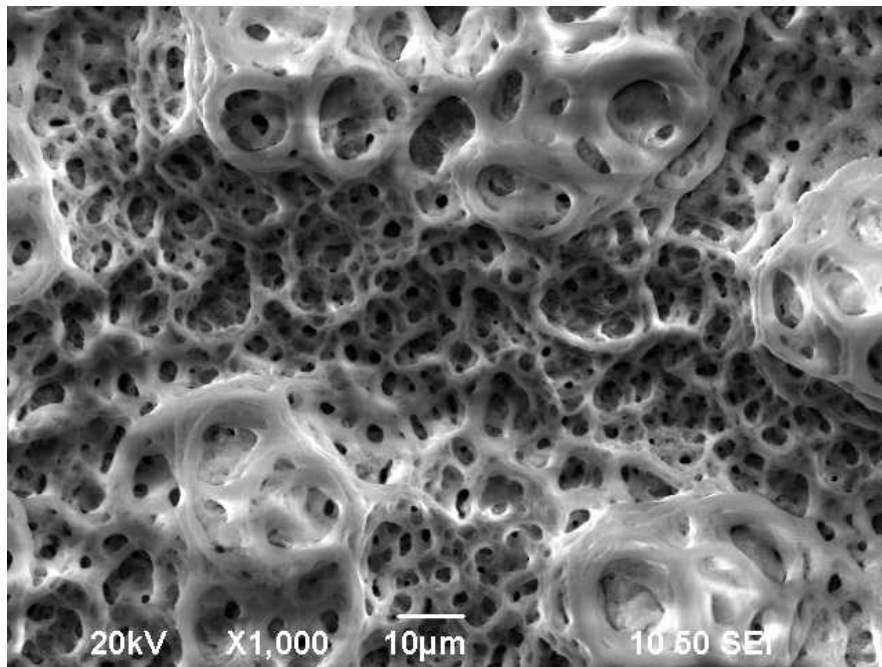


Fig. 4.42 Morfología del recubrimiento 11b, en el punto 2.

Las Figuras 4.43 y 4.44, muestran la morfología del recubrimiento 11c (0.10% H_3PO_4 , 300°C) obtenida a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. En este recubrimiento se observan cúmulos de partículas globulares formadas de poros interconectados de hasta 10 μm de diámetro.

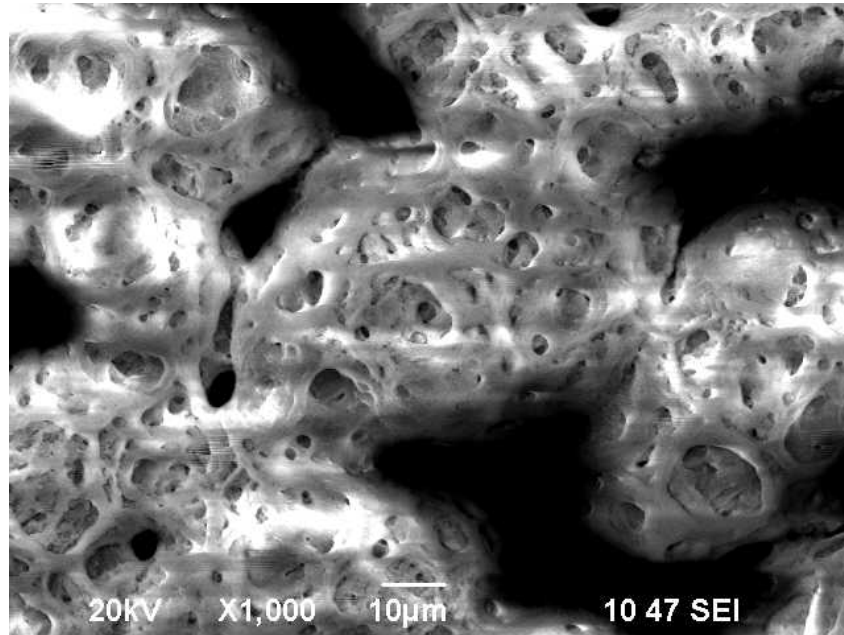


Fig. 4.43 Morfología del recubrimiento 11c, en el punto 1.

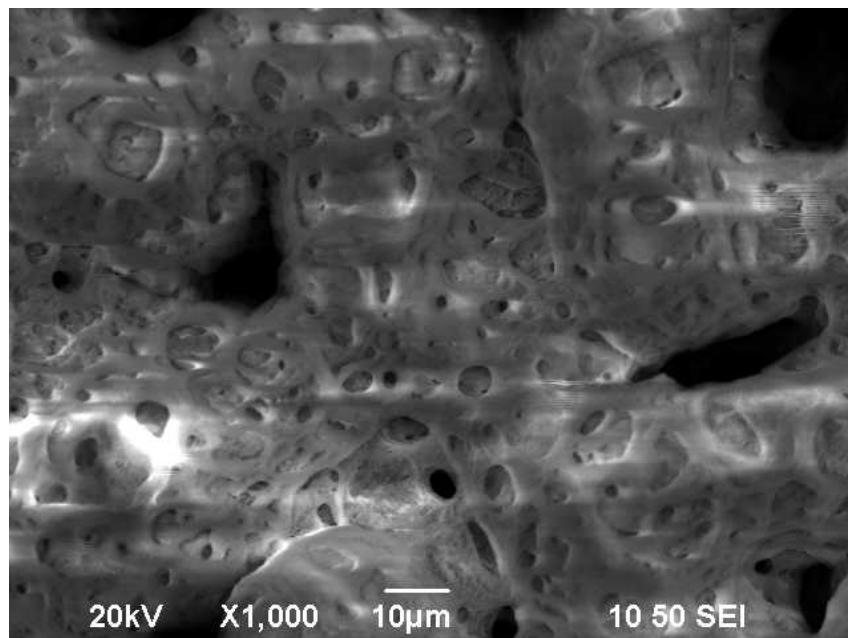


Fig. 4.44 Morfología del recubrimiento 11c, en el punto 2.

Parece que la morfología de las corridas 11, también en este caso, son el resultado de la reducción en la concentración de ácido fosfórico en agua desionizada (0.10 %) respecto a los recubrimientos de las corridas 10 en las que la concentración de ácido fosfórico en agua desionizada es de 0.40 %.

Las Figuras 4.45 y 4.46, muestran la morfología del recubrimiento 8a (0.25% H_3PO_4 , 250°C) observada a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. En la zona central del recubrimiento se observan poros interconectados de aproximadamente 10 μm de diámetro distribuidos uniformemente sobre la superficie y en la zona cercana a la orilla se observan cúmulos esféricos de aproximadamente 70 μm de diámetro conformados de poros interconectados de hasta 10 μm .

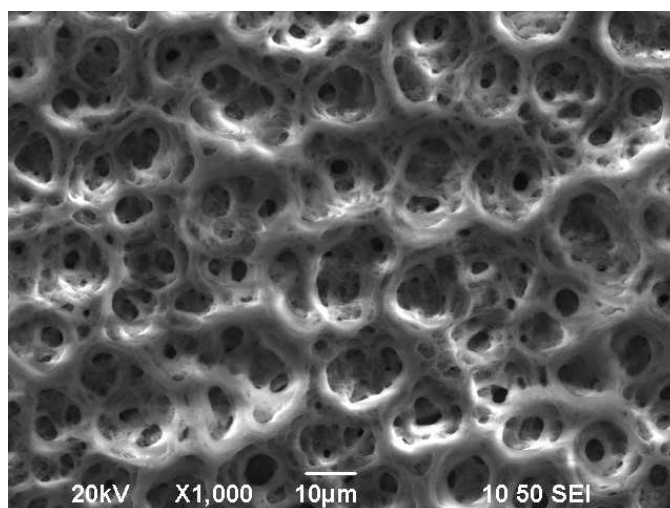


Fig. 4.45 Morfología del recubrimiento 8a, en el punto 1.

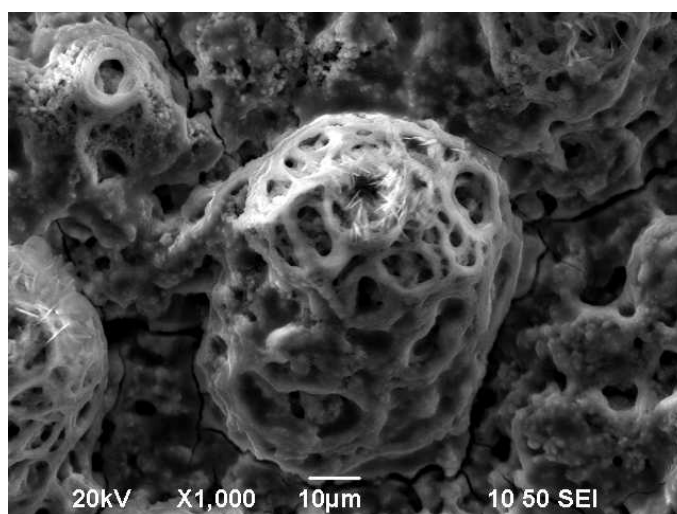


Fig. 4.46 Morfología del recubrimiento 8a, en el punto 2.

Las Figuras 4.47 y 4.48, muestran la morfología del recubrimiento 8b (0.25% H_3PO_4 , 250°C) obtenida a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. En el recubrimientos se observan poros interconectados de aproximadamente 10 μm de diámetro distribuidos uniformemente sobre la superficie.

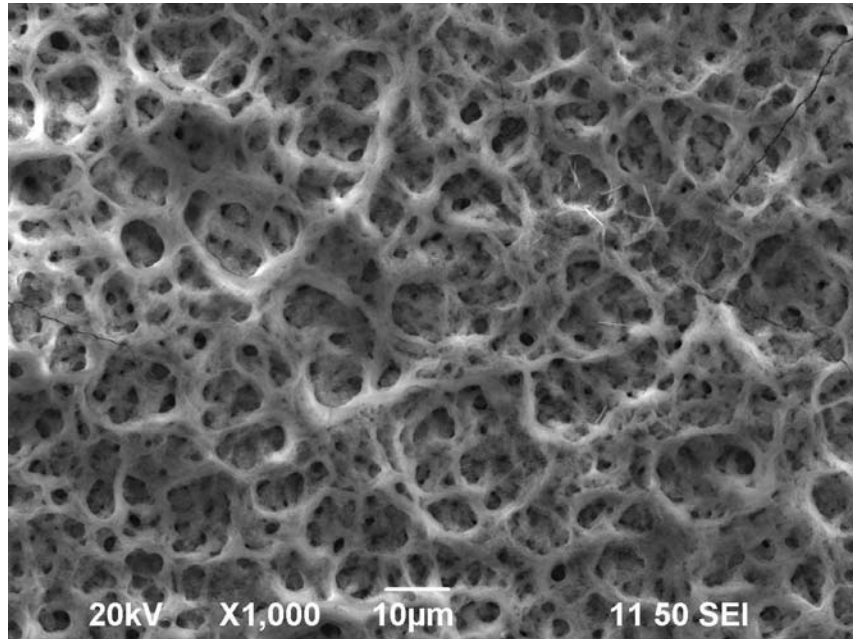


Fig. 4.47 Morfología del recubrimiento 8b, en el punto 1.

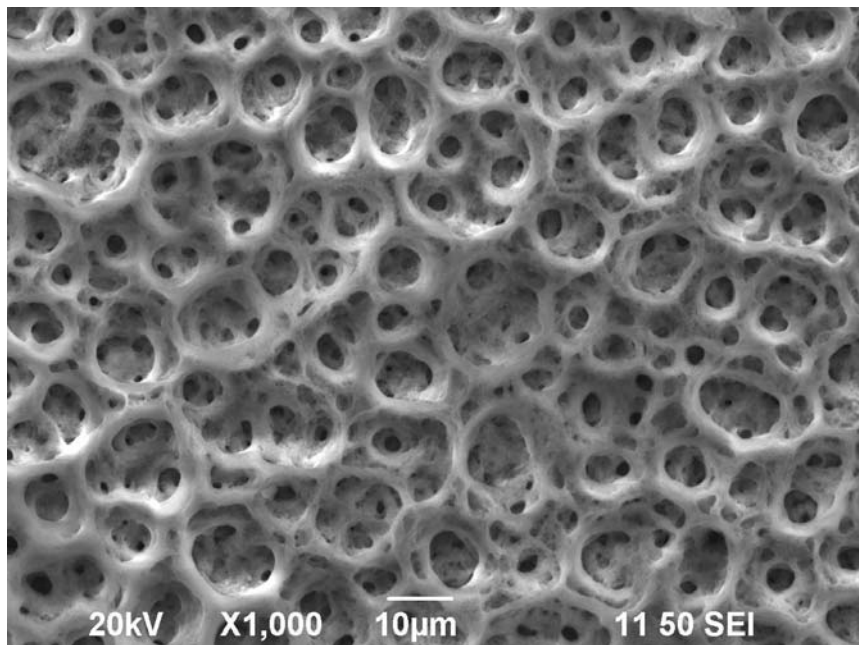


Fig. 4.48 Morfología del recubrimiento 8b, en el punto 2.

Las Figuras 4.49 y 4.50, muestran la morfología del recubrimiento 8c (0.25% H_3PO_4 , 250°C) observada a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. Este recubrimiento muestra poros interconectados de aproximadamente 10 μm de diámetro distribuidos uniformemente sobre la superficie.

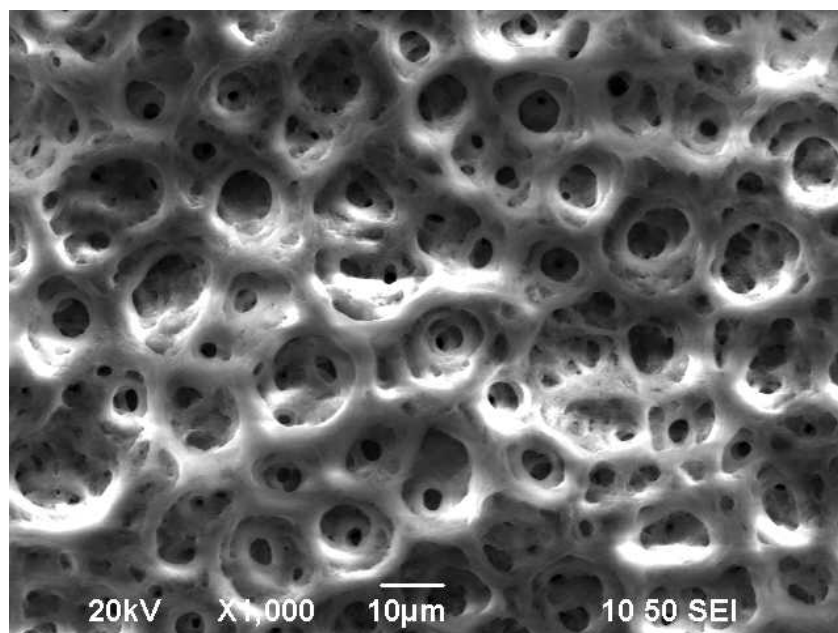


Fig. 4.49 Morfología del recubrimiento 8c, en el punto 1.

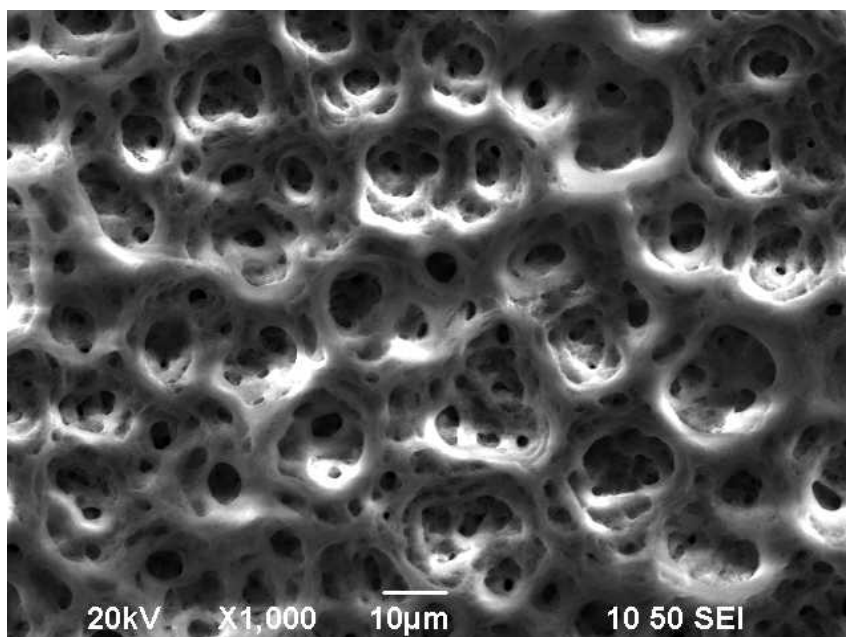


Fig. 4.50 Morfología del recubrimiento 8c, en el punto 2.

Las Figuras 4.51 y 4.52, muestran la morfología del recubrimiento 12a (0.25% H_3PO_4 , 350°C) obtenida a 1000X en los puntos 1 y 2 respectivamente. Este recubrimiento muestra la formación inicial de poros interconectados distribuidos sobre toda la superficie.

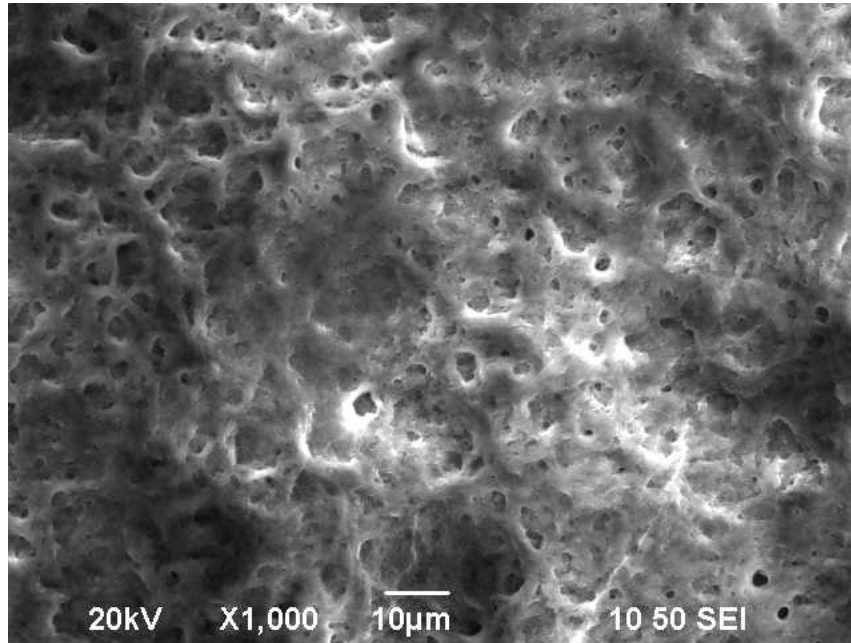


Fig. 4.51 Morfología del recubrimiento 12a, en el punto 1.

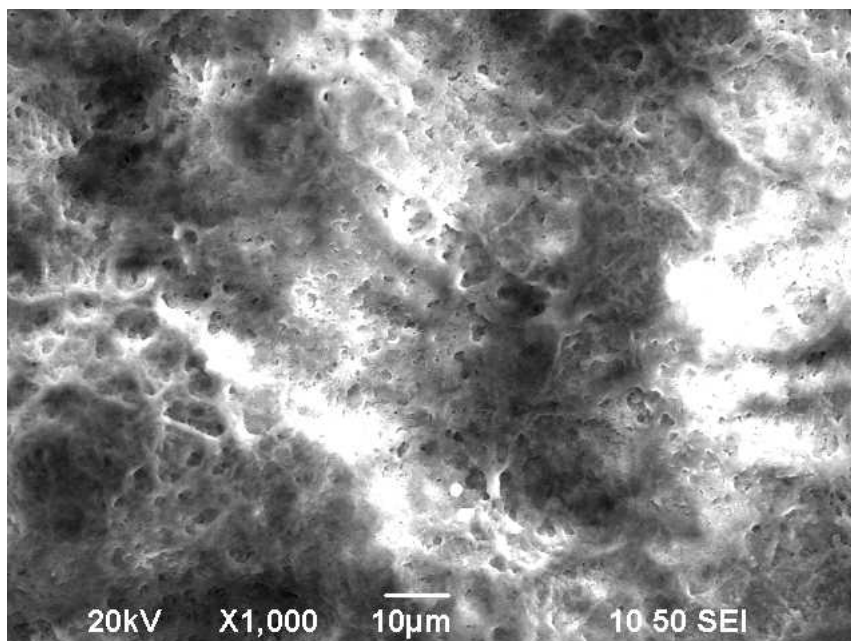


Fig. 4.52 Morfología del recubrimiento 12a, en el punto 2.

La corrida 8 promueve la generación de poros interconectados que podrían ser favorables para la oseointegración del implante y el hueso [4]. A pesar de que los recubrimientos 12a fueron depositados con una concentración de ácido fosfórico de 0.25%, es posible que la alta temperatura de 350 °C haya impedido la completa formación de los poros interconectados.

Las corridas con concentraciones de ácido fosfórico menores a 0.25 % y temperaturas menores de 350 °C, presentaron una mayor tendencia para la formación de poros interconectados. Por lo que, la concentración de ácido en la solución, así como la temperatura parecen influir de manera significativa en la morfología de los recubrimientos.

4.1.2 Conformalidad

Las Figura 4.53 y 4.54, muestran la morfología de la sección transversal del recubrimiento 1f ($\%H_3PO_4 = 0.14$, $T = 335^\circ C$), observado a 500x y 800x respectivamente.

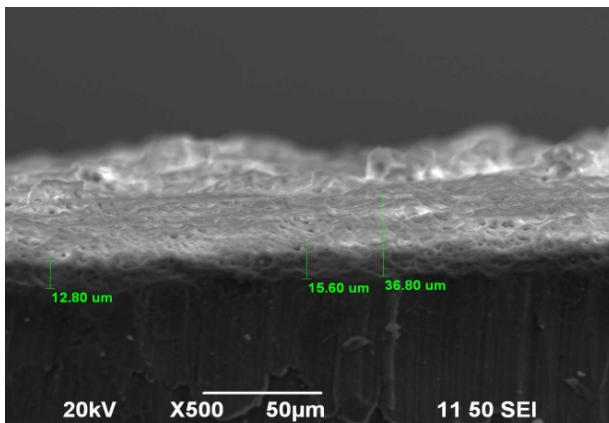


Fig.4.53 Morfología de la sección transversal del recubrimiento 1f (500X).

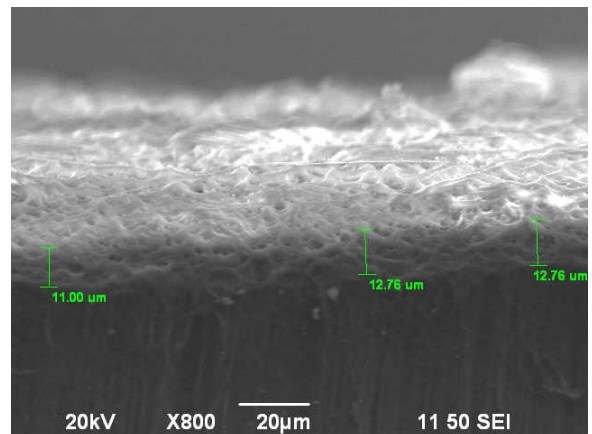


Fig. 4.54. Morfología de la sección transversal del recubrimiento 1f (800X).

En las imágenes se observa que el recubrimiento se encuentra alojado completamente sobre el sustrato de Ti6Al4V. Es decir, el sustrato es cubierto por la capa de fosfato de calcio de manera uniforme. Dada la definición de recubrimiento conformal; que se refiere a la interfase entre el recubrimiento y otro cuerpo, cuya morfología no es plana, pero que se conserva el mismo espesor en todo punto de la

interfase, se puede decir que en este caso existe una buena conformalidad. A pesar de que la conformalidad parece ser la adecuada, como se observa en las Figuras 4.53 y 4.54, es necesario comentar que esta característica se logra cuando las superficies son planas. Para recubrir superficies curvas se requiere tener mayor control sobre las condiciones experimentales, principalmente en la distribución de temperatura sobre toda la superficie para tener una superficie isotérmica.

Las Figuras 4.55 y 4.56, muestran la morfología de la sección transversal de los recubrimientos 11a ($\%H_3PO_4 = 0.10$, $T = 300^\circ C$) observado a 400X y 11c ($\%H_3PO_4 = 0.10$, $T = 300^\circ C$), observado a 1000X respectivamente.

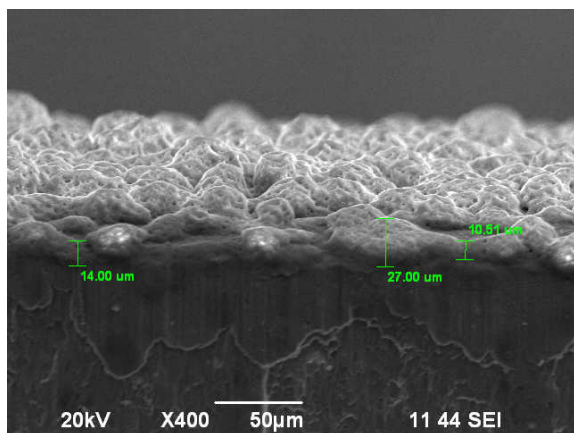


Fig. 4.55 Morfología de la sección transversal del recubrimiento 11a (400X).

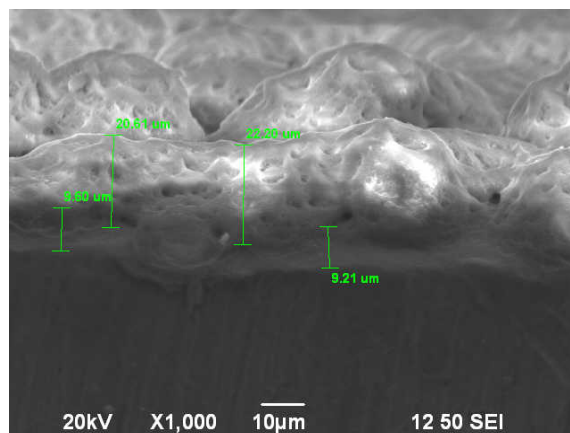


Fig. 4.56 Morfología de la sección transversal del recubrimiento 11c (1000X).

En ambos recubrimientos se observan regiones que simulan islas uniformes, cubriendo todo el sustrato. Esto puede deberse a que en las primeras etapas del depósito el sustrato se recubre de manera uniforme, y después termina con regiones o islas bien definidas. Los espesores de los recubrimientos obtenidos son de aproximadamente $10\mu m$.

Cabe resaltar que mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico utilizada en el presente trabajo es posible conseguir recubrimientos más finos y uniformes, comparados con aquéllos que se obtienen mediante la técnica de plasma spray.

4.2 PERFILOMETRÍA DE SUPERFICIE

Con el propósito de verificar la morfología superficial de los recubrimientos descritos en la sección anterior, se llevó a cabo una estimación de los perfiles lineales sobre la superficie de uno de los recubrimientos de cada corrida experimental. En la Figura 4.57 se muestra el desplazamiento vertical y horizontal de la punta del perfilometro correspondiente al perfil lineal de la superficie de los recubrimientos y del sustrato.

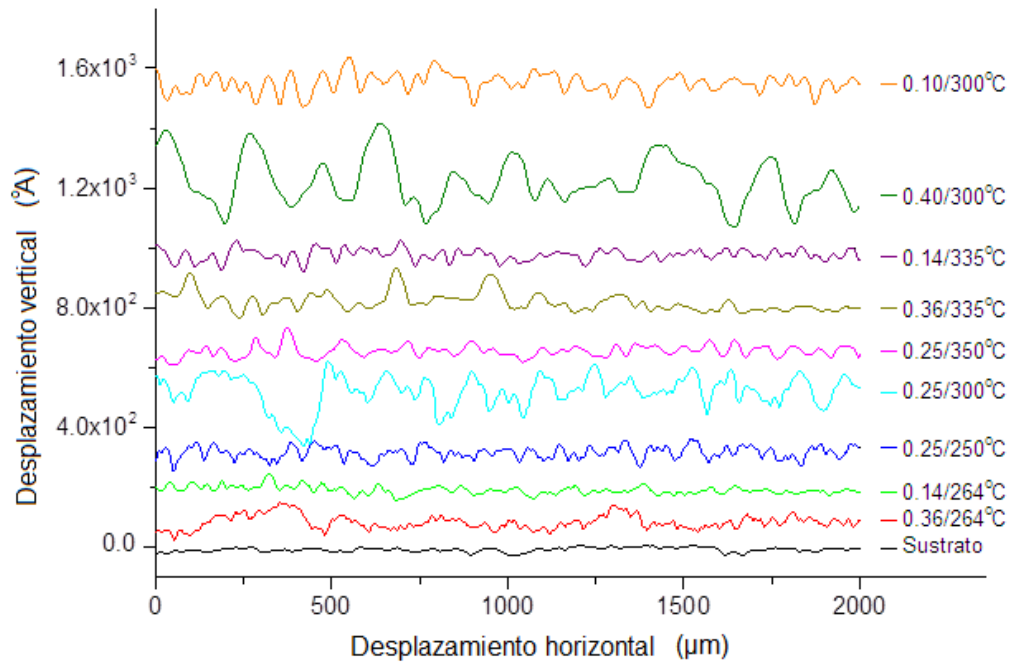


Fig. 4.57 Desplazamiento de la punta del perfilometro correspondiente al perfil lineal de la superficie.

La Tabla 4.2 muestra los valores de la rugosidad con su incertidumbre, determinada a partir de las tres mediciones realizadas sobre cada muestra.

Tabla 4.2 Rugosidad de los recubrimientos y del sustrato.

Muestra	Rugosidad (Å)
Sustrato	1860±152
0.36/264°C	3268±286
0.14/264°C	4500±423
0.25/250°C	4710±294
0.25/300°C	6157±1493
0.25/350°C	6645±184
0.36/335°C	6939±1041
0.14/335°C	7432±886
0.40/300°C	10723±777
0.10/300°C	11950±1050

Tal parece que la temperatura define la morfología de la superficie más que la concentración de H_3PO_4 en la solución, pues a partir de $300\text{ }^\circ\text{C}$ la morfología se presenta con una mayor rugosidad, independientemente de la concentración de ácido. Como se había comentado en secciones previas, la temperatura de síntesis define de manera importante la morfología del recubrimiento cuando se utiliza la técnica de rocío pirolítico ultrasónico [3].

La Figura 4.58, muestra el perfil línea de la superficie de un recubrimiento depositado a $350\text{ }^\circ\text{C}$ con una concentración de H_3PO_4 en solución de 0.25% en el que intencionalmente se intentó evitar el depósito en una región de su superficie.

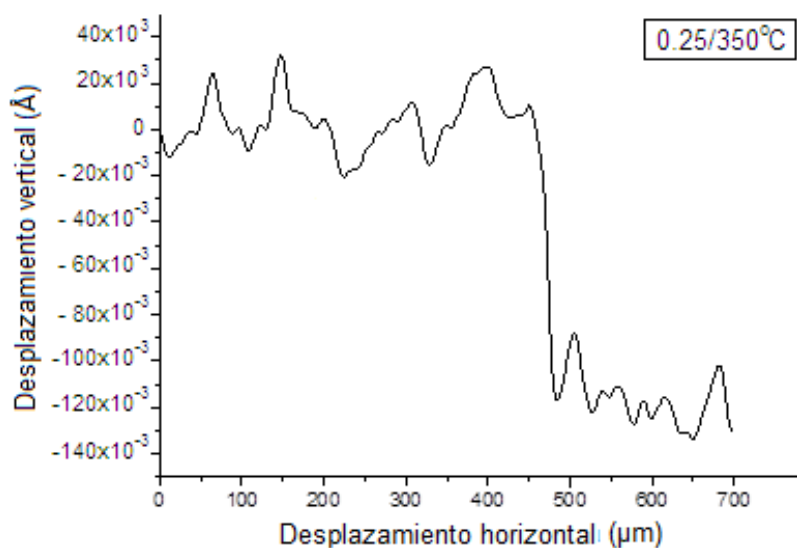


Fig. 4.58 Desplazamiento de la punta del perfilómetro correspondiente al perfil lineal de la superficie.

4.3 ESPECTROSCOPIA POR DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS-X

Una mayor información acerca de los recubrimientos, en cuanto a su caracterización e identificación, se logró mediante la cuantificación de su composición química. Esta tarea fue realizada mediante la espectroscopia por dispersión de energía de rayos-X (EDSX).

La Tabla 4.3 muestra los porcentajes atómicos determinados en dos puntos de cada recubrimiento mediante EDSX, considerando únicamente los elementos calcio, fósforo y oxígeno.

Tabla 4.3 Porcentajes atómicos de los recubrimientos determinados mediante EDSX.

Recubrimientos	% Atómicos considerando los elementos de interés		
	Ca	P	O
1c	13.75	15.38	70.87
	13.77	14.86	71.37
1e	10.07	16.76	73.17
	11.26	16.17	72.57
1f	19.11	9.62	71.27
	19.34	8.17	72.49
2a	12.85	17.21	69.94
	14.52	15.49	69.99
3a	7.97	16.08	75.95
	7.63	16.32	76.05
4a	7.96	16.32	75.72
	7.75	16.02	76.23
5a	8.69	15.19	76.13
	8.45	15.73	75.82
5b	6.93	16.64	76.43
	6.9	15.94	77.16
5c	7.48	16.34	76.18
	7.95	15.91	76.14
6a	10.04	15.16	74.8
	12.9	14.97	72.13
6c	8.31	16.07	75.62
	8.66	16.12	75.22
7a	9.42	19.03	71.55
	11.27	16.46	72.28
7b	6.2	18.49	75.31
	7.15	19.13	73.71
8a	13.88	14.88	71.24
	9.37	15.9	74.73
8b	12.12	17.06	70.82
	12.91	15.84	71.25
8c	15.51	14.11	70.38
	14.02	14.7	71.29
9a	15.03	15.05	69.92
	12.19	16.82	70.99
10a	7.41	19.62	72.97
	7.45	19.63	72.92
10b	4.33	20.89	74.79
	5.92	21.23	72.84
10c	10.39	19.28	70.33
	10.07	20.51	69.42
11a	17.39	8.1	74.51
	18.06	8.16	73.78
11b	17.94	11.59	70.46
	14.85	13.83	71.32
11c	19.28	8.07	72.65
	18.89	8.34	72.77
12a	15.88	14.71	69.41
	16.57	13.64	69.79
13a	8.17	19.16	72.67
	7.75	19.26	72.99
13b	15.77	13.95	70.28
	15.65	14.46	69.89

La Tabla 4.4, muestra el promedio de la razón Ca/P de cada una de las condiciones en que se realizaron los depósitos.

Tabla 4.4 Razón Ca/P para cada condición de depósito.

Condición de depósito	Corrida	Ca/P
0.25/300°C	2, 3, 4, 9, 13	0.70 ± 0.26
0.14/335°C	1	1.25 ± 0.62
0.36/264°C	5	0.49 ± 0.05
0.36/335°C	6	0.64 ± 0.12
0.14/264°C	7	0.47 ± 0.12
0.25/250°C	8	0.85 ± 0.15
0.40/300°C	10	0.38 ± 0.09
0.10/300°C	11	1.94 ± 0.42
0.25/350°C	12	1.15 ± 0.07

Se puede apreciar en la Tabla 4.4, que los errores porcentuales en las razones de Ca a P resultan en algunos casos demasiado exagerados. Sin embargo, se debe comentar que las desviaciones estándar se obtuvieron al considerar todos los puntos de todas las muestras que se depositaron con las mismas condiciones de síntesis. Esto sin duda refleja que existen algunos errores asociados muy probablemente a la técnica de depósito y al tipo de sustrato que se empleó. Cabe mencionar también que los errores porcentuales que se tiene cuando se consideran únicamente puntos diferentes dentro de una misma muestra son bajos, muy por debajo del 10% en la mayoría de los casos, como se puede apreciar en la Tabla 4.3. Diversas condiciones experimentales pueden ser la causa de tales variaciones; por ejemplo, la temperatura del sustrato fluctúa alrededor de la temperatura de consigna con una variación de hasta +/- 5 °C. Otras causas de estas variaciones pudieron haber sido los posibles gradientes de temperatura que se generan en el sustrato durante el depósito, ligeras variaciones en la posición de la muestra dentro de la tina de estaño, entre otros factores.

Para esta gama de temperaturas y concentraciones se puede apreciar que casi en general la razón de calcio a fósforo está por debajo de la unidad. Sin embargo, éste no fue el caso para las condiciones de depósito 0.14/335°C, 0.25/350°C y 0.10/300°, en donde, según los resultados obtenidos por EDSX, se tiene una razón más cercana a la de los fosfatos de calcio cercanos a la hidroxiapatita (HA).

La técnica EDSX no parece ser determinante para verificar la(s) fase(s) presentes; por esta razón, fue necesario llevar a cabo otra caracterización que aportara una mayor evidencia. Por tal motivo se obtuvieron los patrones de difracción de rayos-X.

4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Un recubrimiento de cada corrida experimental fue sometido a difracción de rayos-X. De igual manera, la adquisición del patrón de difracción del sustrato fue realizada con el objetivo de identificar los picos provenientes del mismo. Con el propósito de lograr identificar la fase (o fases) presente(s) en los recubrimientos se realizó una búsqueda empleando el programa computacional Match y su librería.

La Figura 4.59 muestra el patrón de difracción del sustrato de Ti6Al4V.

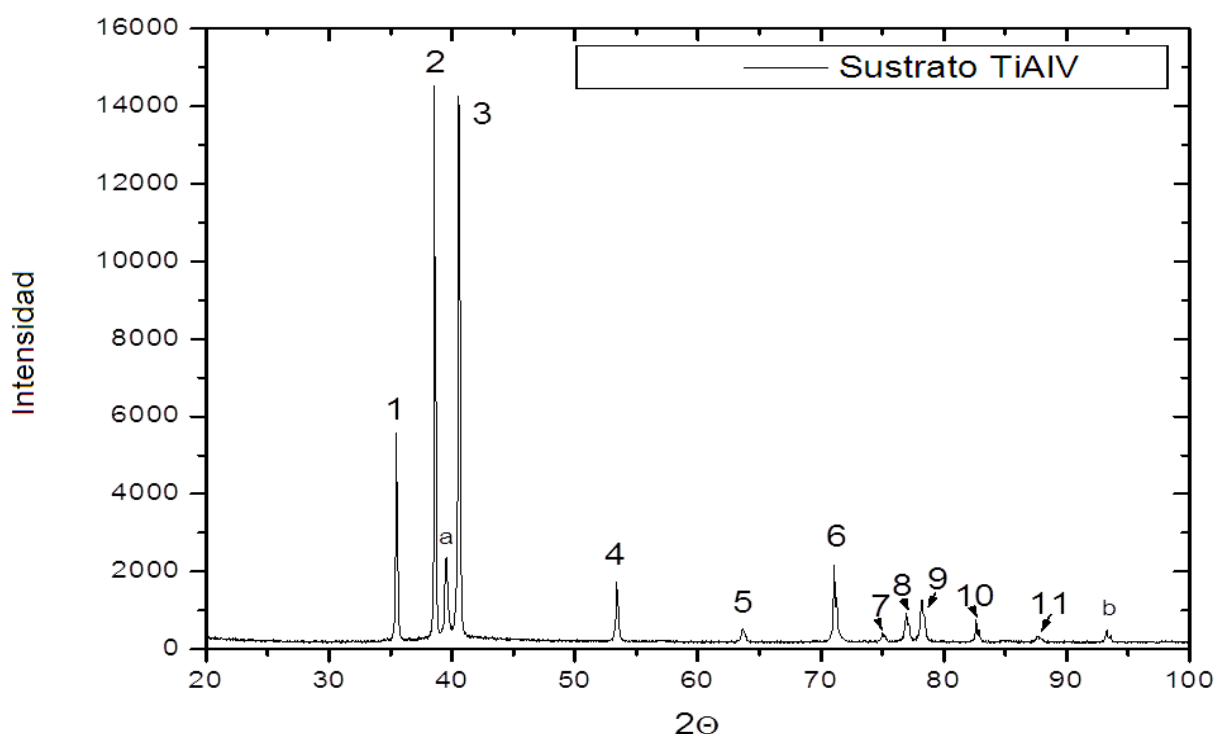


Fig. 4.59 Difractograma de rayos-X del sustrato de Ti6Al4V.

La Tabla 4.5 muestra los valores de los picos experimentales del sustrato de Ti6Al4V y los valores reportados en la base de datos que se ajustan lo más posible a ellos. Se aprecia que algunos picos parecen ajustarse a las reflexiones debidas a titanio

metálico (Ti), así como al aluminio (Al) o bien a alguna fase donde participan con el vanadio (V).

Tabla 4.5 Valores experimentales y reportados de los picos del sustrato Ti6Al4V.

Pico	2 Θ (experimental)	2 Θ (reportada)		
		Ti	Al	Ti6Al4V
1	35.41			
2	38.52	38.51	38.50	
a	39.42			39.35
3	40.48	40.45		
4	53.33	53.14		
5	63.23			63.30
6	71.03			
7	74.46			
8	76.21			
9	77.58			
10	82.57	82.38	82.52	
11	87.08			
b	93.20			

Cabe mencionar que el sustrato posee una composición comercial de 90% Ti, 6% Al y 4% V; por tal razón, no se descarta la posibilidad de que la presencia de los átomos de aluminio y vanadio produzca ligeras modificaciones en los parámetros de red de la estructura cristalina del titanio, produciéndose así ciertos corrimientos en los picos de éste. De igual manera, tampoco se descarta la posibilidad de la existencia de alguna fase de AlTi en el sustrato o bien, la probable oxidación de alguno de los elementos metálicos que conforman la aleación.

La Figura 4.60, muestra el patrón de difracción de un recubrimiento depositado a 300° C y con 0.25% vol. de H₃PO₄ correspondiente a una de las corridas centrales y el patrón de difracción del sustrato.

Se puede apreciar que, principalmente en la región de 2 Θ comprendida entre los 20° y 34°, aparecen las reflexiones provenientes del recubrimiento. Bajo esta observación, nos dimos a la tarea de identificar, en lo posible, la fase (o fases) que puede(n) deberse al recubrimiento con ayuda del programa Match y su base de datos.

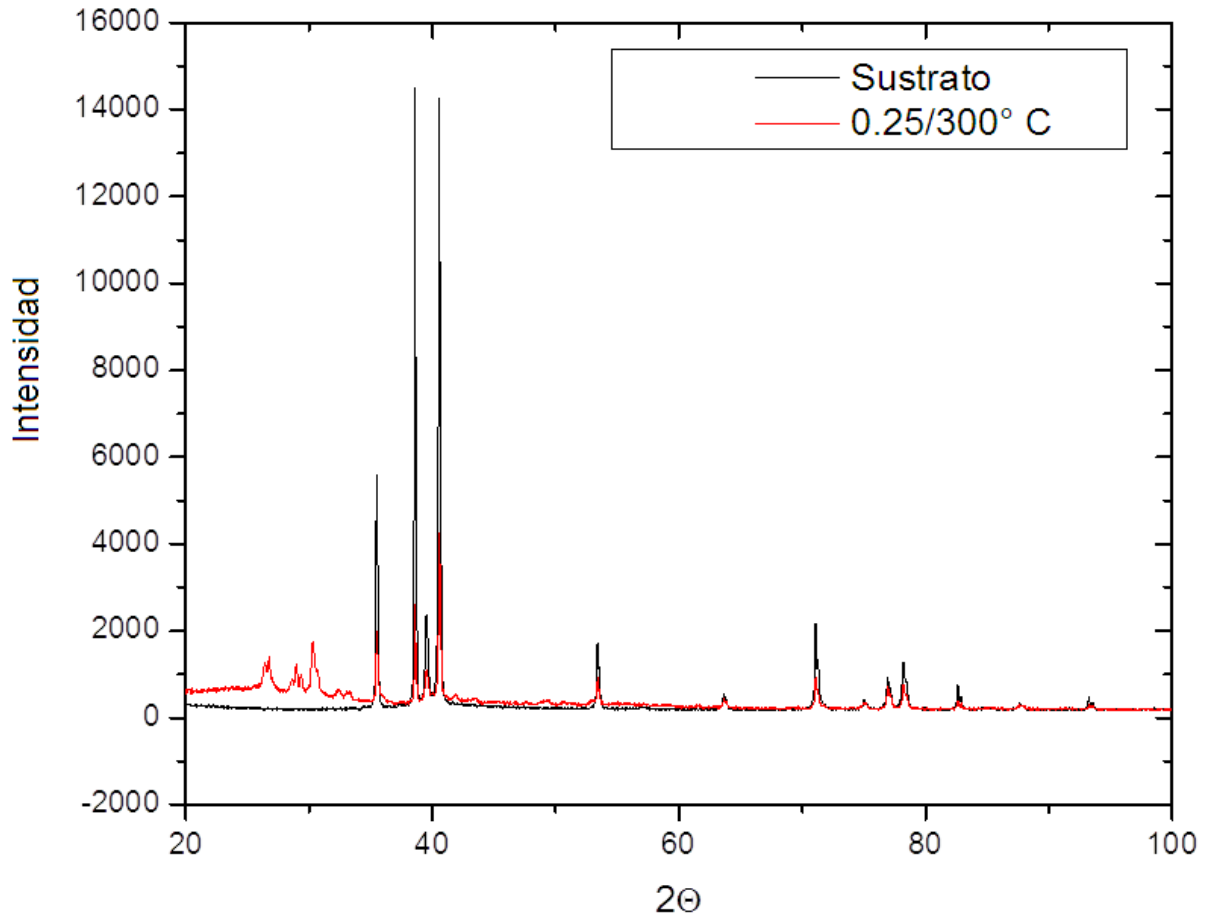


Fig. 4.60 Difractograma del recubrimiento depositado a 300° C con 0.25% vol. de H_3PO_4 y del sustrato.

Es importante comentar que, por el análisis de EDSX, la mayoría de las películas poseen una razón de calcio a fósforo menor a la unidad. Además, como antecedente, se tiene que el ácido fosfórico (H_3PO_4) en las capas puede originar tres clases de sales al combinarse con cationes, porque da lugar a tres iones, según el número de hidrógenos sustituidos en el H_3PO_4 ; a saber: mono-fosfato $H_2PO_4^-$; di-fosfato HPO_4^{2-} ; y tri-fosfato PO_4^{3-} .

Para el caso del calcio, las sales que se pueden obtener son: fosfato monocálcico $Ca(H_2PO_4)_2$, fosfato dicálcico $CaHPO_4$ y fosfato tricálcico $Ca_3(PO_4)_2$.

La manera de proceder relativo a la identificación de las fases no es simple, pues, dada la complejidad de la síntesis química que se desarrolla durante el depósito, pueden quizá formarse más de una fase, por los tipos de iones fosfato (mono-, di-, o tri-) que se pueden presentar, y probablemente otros.

Mediante el programa Match, se realiza una búsqueda entre todas las fases ya conocidas y se comparan con cada uno de los difractogramas experimentales. Esto es, el programa busca dentro de su librería o base de datos a aquél o aquéllos patrones de difracción que tengan similitud con el difractograma experimental.

De igual manera, es posible proponer aquellos elementos que se espera se encuentren en una fase dada y también se verifica el grado de ajuste que tiene con el difractograma experimental.

Este grado de ajuste se valora en base a una figura de mérito (FoM), del inglés Figure of Merit. Esta figura compara los picos del difractograma experimental con aquél que se propone. El valor de mérito (valor numérico) que se obtiene se determina en base a la similitud en la posición de los picos y las intensidades de ellos.

En nuestro caso, se procedió a llevar a cabo la identificación de cada uno de los difractogramas adquiridos para las diferentes condiciones experimentales.

A manera de ejemplo en la Figura 4.61, se muestra el patrón de difracción experimental en la región de 2Θ de 20° a 34° para el recubrimiento realizado a 300° C con 0.25% de H_3PO_4 de la corrida 4a y se compara con el patrón de difracción del sustrato.

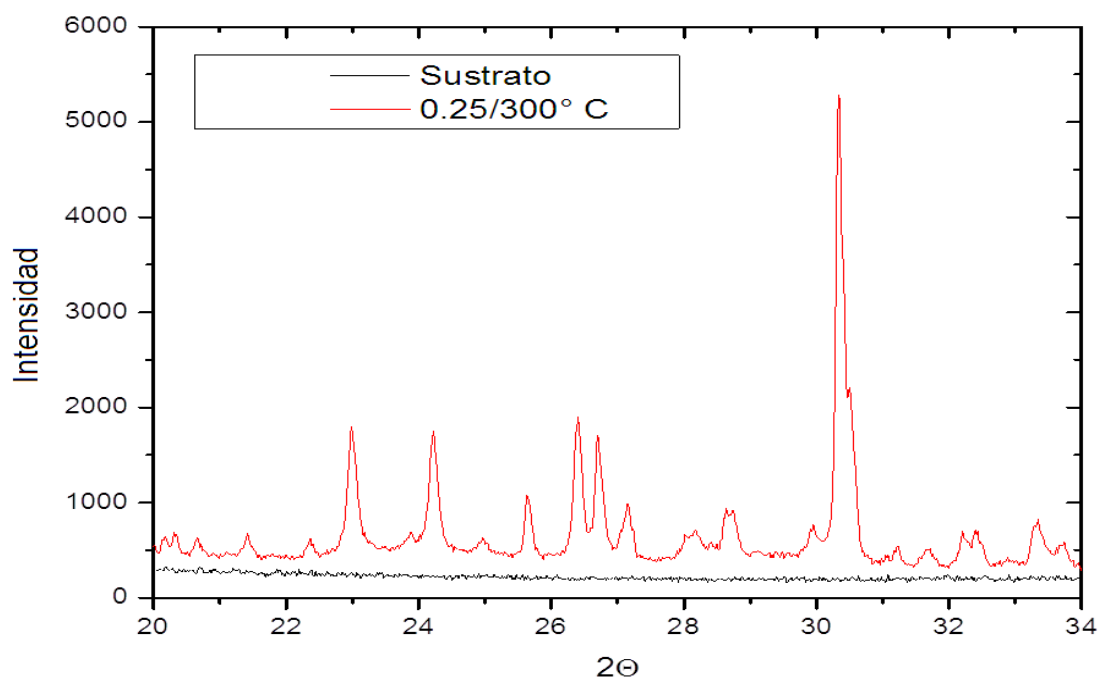


Fig. 4.61 Difractograma del recubrimiento 4a depositado a 300° C con 0.25% vol. de H_3PO_4 y del sustrato.

El difractograma de la Figura 4.61, se introduce al programa Match y se procede a ejecutarlo en su búsqueda por fases de su librería. En la Figura 4.62, se muestra el proceso que realiza el programa Match y que permite la identificación de las fases presentes en este difractograma.

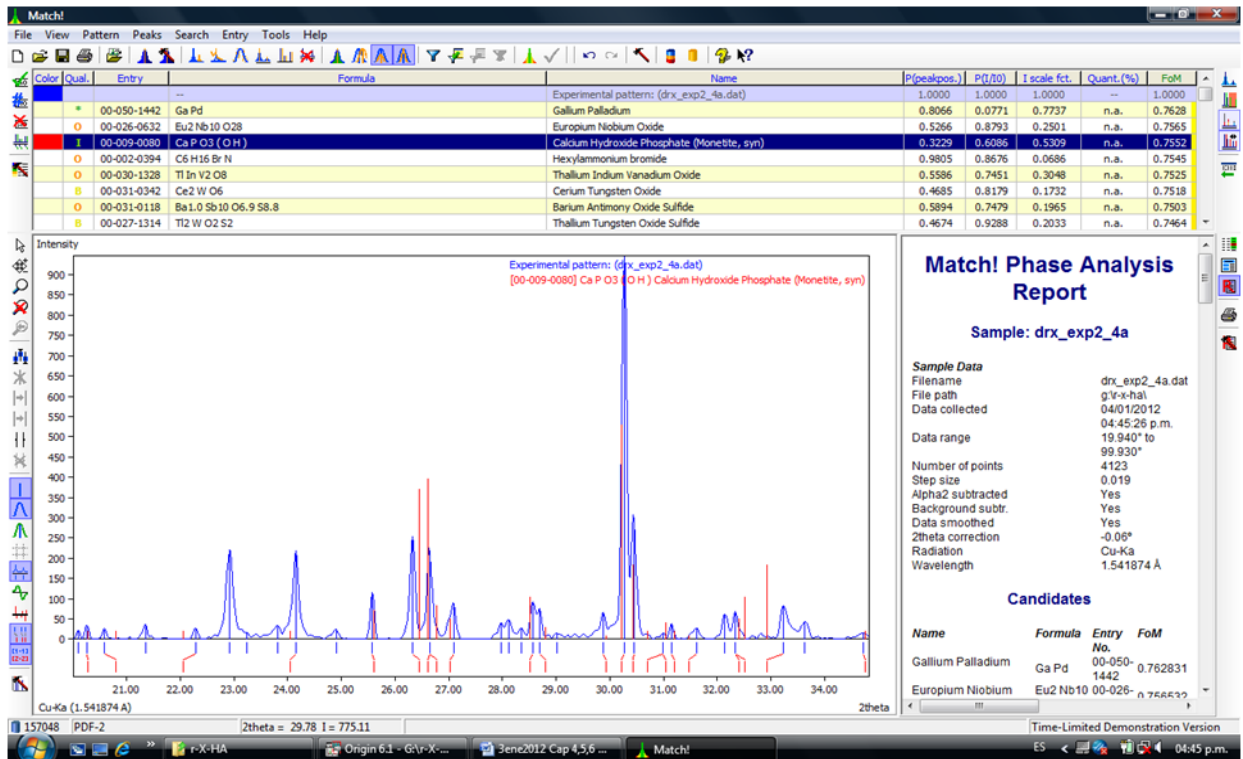


Fig. 4.62 Identificación de las fases mediante el programa Match.

Los diferentes picos de difracción que se obtuvieron se muestran en la Tabla 4.6. De igual forma, en la tercera columna se listan los picos de la fase $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ que “ajustan”; al *fosfato de hidróxido de calcio*. Al final de la columna se lista también la FoM de tal ajuste. Una búsqueda de entre las diferentes fases que involucran calcio, fósforo, oxígeno y probablemente hidrógeno son las que se muestran en la columna cuatro; *fosfato monocalcico hidratado*: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, cinco; *fosfato dicálcico*: CaHPO_4 y seis; *óxido de calcio*: CaO_2 , de la misma tabla.

Tabla 4.6 Valores experimentales de los picos del recubrimiento 4a y los que ajustan de la base de datos.

Pico	2 θ (experimental)	2 θ (base de datos)			
		CaPO ₃ (OH)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ H ₂ O	CaHPO ₄	CaO ₂
1	20.11	19.82	20.09	19.80	
2	20.27	20.28		20.21	
3	20.60	20.80	20.56	20.75	
4	21.36		21.36		
5	22.29	22.06		22.07	
6	22.93		22.92		
7	23.82				
8	24.16		24.12		
9	24.90		24.87		
10	25.58	25.60			
11	26.33			26.38	
12	26.65			26.57	
13	27.09	27.02			
14	27.98		27.97		
15	28.12		28.06		
16	28.36		28.33		
17	28.58	28.52		28.54	
18	28.69	28.80			
19	29.02		28.99	28.87	
20	29.88	29.92	29.82		
21	30.09				
22	30.28				30.30
23	30.45	30.44			
24	30.70	30.70	30.46	30.70	
25	31.16	31.04		31.01	
26	31.62	31.47	31.58	31.46	
27	32.15		32.11		
28	32.35	32.40		32.37	
29	32.83		32.83		
30	33.24	32.92	33.33	33.00	
31	33.64		33.47		
Figura de Mérito (FoM)		0.7552	0.6967	0.6140	0.4119

Cabe mencionar que existe la posibilidad de que alguna otra fase de algún tipo de fosfato de calcio o incluso algún carbonato de calcio pueda estar presente. Esta afirmación se hace en base a la probable descomposición de la fuente de calcio que se está usando; el acetilacetato de calcio.

La Tabla 4.7, muestra los índices de los principales picos de difracción de la fase CaPO₃(OH) que se ajustan al difractograma de la corrida 4a y que se muestran en la Figura 4.62 .

Tabla 4.7 Índices de los picos de la fase $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ que ajustan al difractograma de la corrida 4a.

2θ (base de datos)	d (distancia interplanar)	h	k	l
25.60	3.48	-1	2	1
28.52	3.13	-1	-1	1
30.44	2.958	-1	1	2
30.70	2.937	-1	0	2
32.40	2.754	-2	3	0
32.92	2.721	1	0	2

En la Tabla 4.8, se muestra un resumen de las figuras de mérito obtenidas para las diferentes condiciones de depósito de los recubrimientos, suponiendo que se encuentran presentes las fases antes mencionadas.

Tabla 4.8 Figura de mérito obtenida para las fases identificadas en cada uno de los recubrimientos.

Condición de depósito	Corrida	FoM			
		$\text{CaPO}_3(\text{OH})$	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaHPO_4	CaO_2
0.25/300° C	2, 3, 4, 9, 13	0.6535	0.5640	0.5618	0.4811
0.14/335° C	1	0.5286	0.4301	0.3930	0.4907
0.36/264° C	5	0.6058	0.5506	0.4828	0.4503
0.36/335° C	6	0.7793	0.6130	0.6495	0.3942
0.14/264° C	7	0.5291	0.5020	0.4364	0.4288
0.25/250° C	8	0.7818	0.6054	0.7170	0.4562
0.40/300° C	10	0.7123	0.5873	0.7128	0.5380
0.10/300° C	11	0.5391	0.5326	0.4421	0.3592
0.25/350° C	12	0.7685	0.5929	0.7303	0.6921

La Figura 4.63, muestra la figura de mérito en función del $\% \text{H}_3\text{PO}_4$ de los recubrimientos depositados a 264°C.

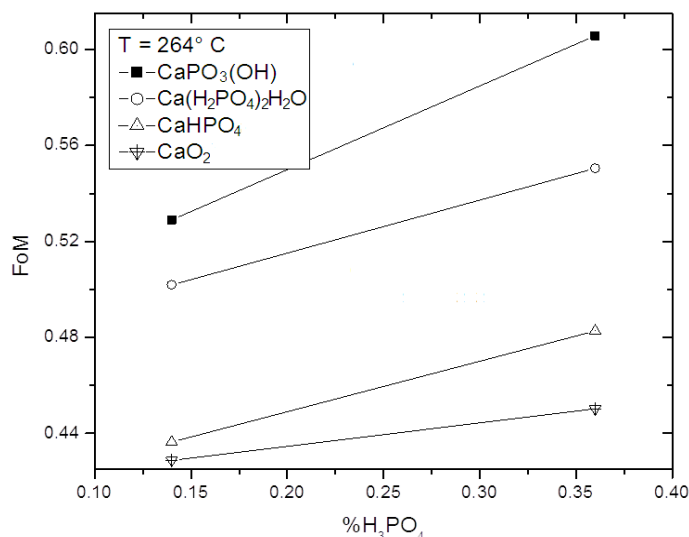


Fig. 4.63 FoM en función del $\% \text{H}_3\text{PO}_4$ para recubrimientos depositados a 264°C.

En la Figura 4.64, se muestra la figura de merito en función del $\%H_3PO_4$ de los recubrimientos depositados a $300^\circ C$.

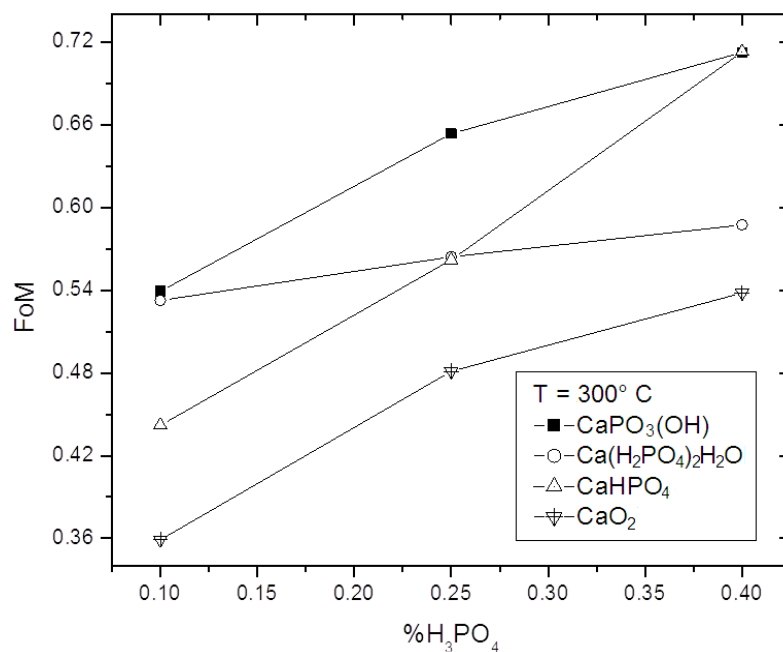


Fig. 4.64 FoM en función del $\%H_3PO_4$ para recubrimientos depositados a $300^\circ C$.

La Figura 4.65, muestra la figura de merito en función del $\%H_3PO_4$ de los recubrimientos depositados a $335^\circ C$.

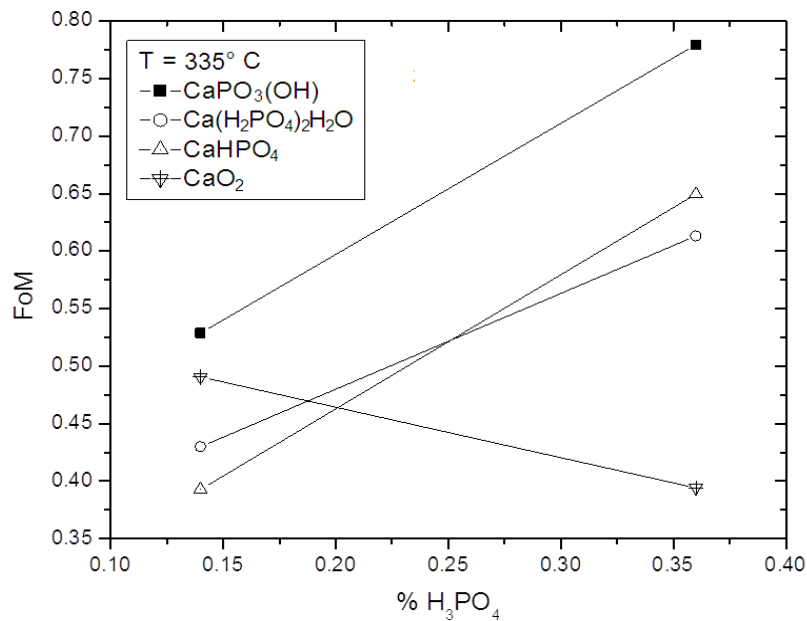


Fig. 4.65 FoM en función del $\%H_3PO_4$ para recubrimientos depositados a $335^\circ C$.

En la Figura 4.66, se muestra la figura de merito en función de la temperatura de los recubrimientos depositados a 0.25% H_3PO_4 .

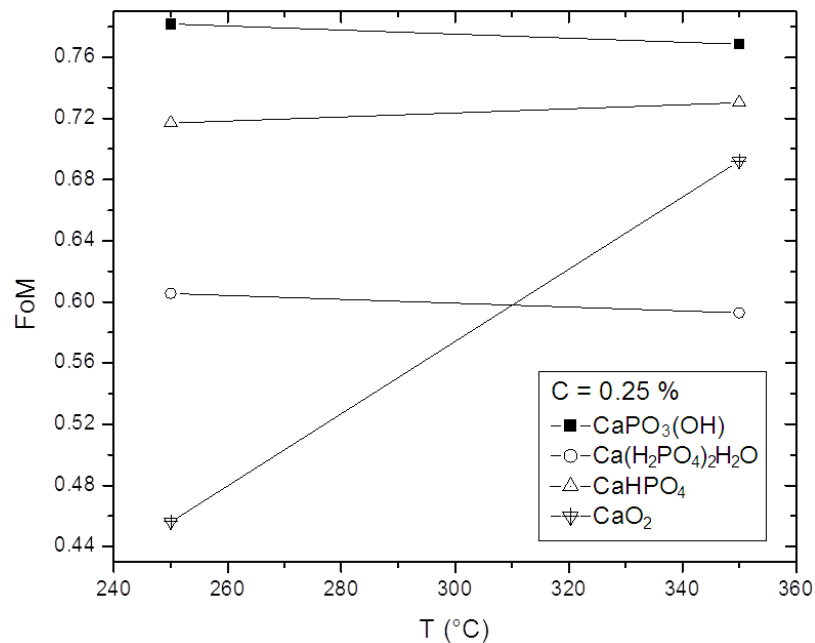


Fig. 4.66 FoM en función de la temperatura para recubrimientos depositados a 0.25% H_3PO_4 .

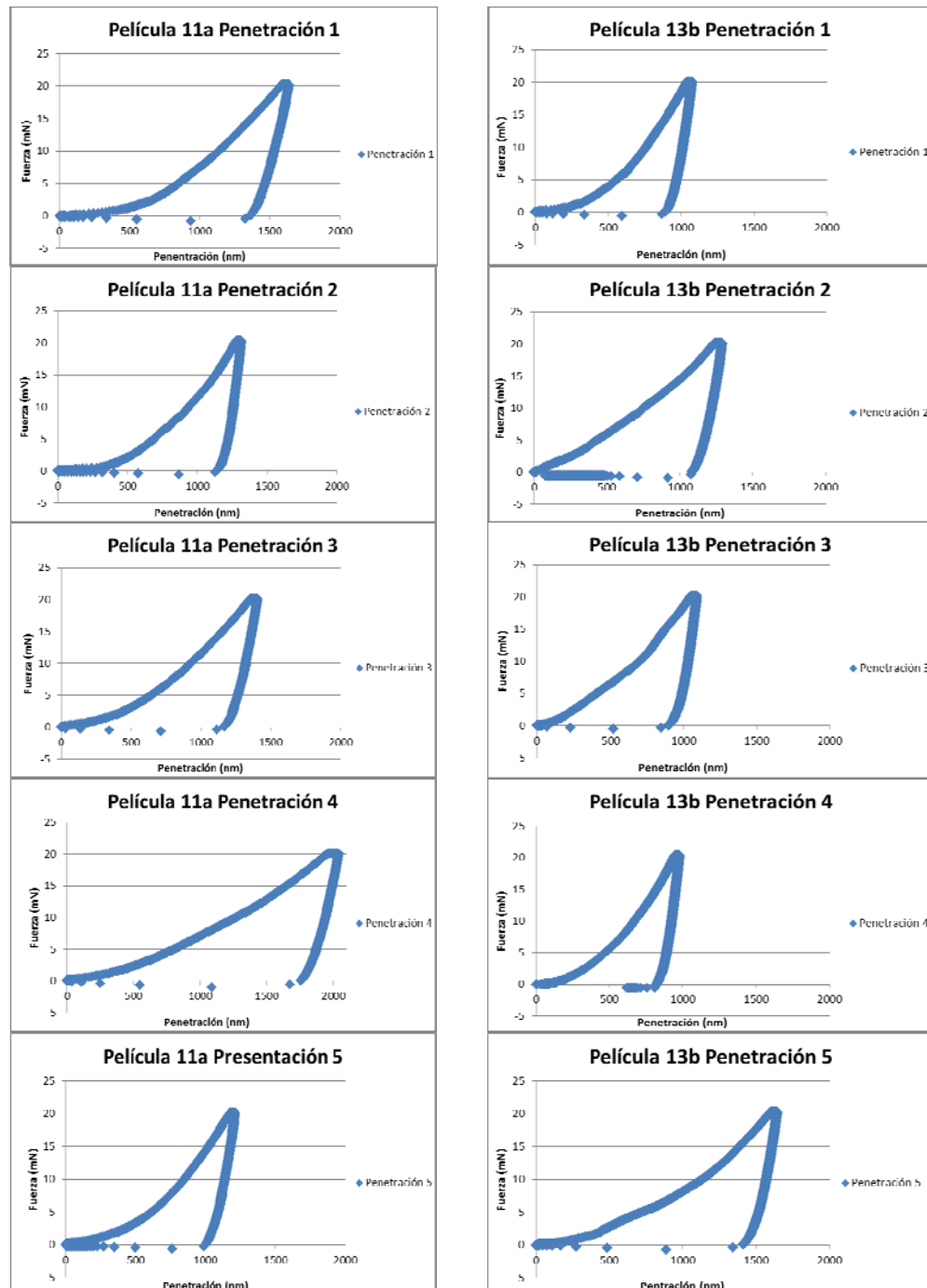
De los gráficos se observa que conforme se incrementa la cantidad de ácido en la solución, la FoM casi siempre se incrementa para cada una de las fases presentes. Esto ocurre prácticamente para todas las temperaturas de depósito. Esto es, a mayor cantidad de ácido, mayor cantidad de cada una de las fases asociadas con fosfatos de calcio. Mientras que para una concentración fija, el incremento de la temperatura parece dejar la misma cantidad de fase asociada con el fosfato de calcio; sin embargo, la cantidad de óxido de calcio tiende a ser mayor.

Con esta información no es posible poder llevar a cabo una explicación de porque algunos de los recubrimientos aportan una razón Ca/P mayor a la unidad. Las fases que parecen ajustar lo más posible son aquellas que tienen una razón igual a la unidad. Se podría recurrir a alguna otra técnica para valorar tal composición, así como tratar de ajustar los difractogramas con una fase donde la razón Ca/P sea mayor a la unidad. Hasta este momento los ajustes que se proponen son aquellos que se encuentran en la librería del programa Match. Por ejemplo, la fase correspondiente al fosfato tricálcico no fue valorada en este análisis y constituye una tarea para realizarse a futuro.

4.5 NANOINDENTACIÓN

Finalmente, se realizó la prueba de nanoindentación, con el propósito de obtener la cuantificación de la dureza y el modulo de elasticidad de algunos recubrimientos. La Figura 4.67 muestra las curvas fuerza-penetración obtenidas en 5 puntos de las muestras 11a y 13b sobre las que se realizó la prueba.

Fig. 4.67 Curvas de fuerza-penetración de los recubrimientos 11a y 13b.



De estos gráficos, y con ayuda de las ecuaciones de Oliver y Pharr, se obtienen los valores de dureza y módulo de elasticidad respectivos.

En la Tabla 4.9, se muestran los valores de dureza y módulo de elasticidad de los recubrimientos 11a y 13b.

Tabla 4.9 Dureza y módulo de elasticidad de los recubrimientos 11a y 13b.

Recubrimientos	Dureza (MPa)	Módulo de Elasticidad (GPa)
11a	448 ± 162	17 ± 7
13b	694 ± 245	28 ± 9

Comparando el valor del módulo de elasticidad del recubrimiento 13b con el del hueso, que es 30 GPa, se concluye que este recubrimiento tiene un valor similar al hueso [4]. Este hecho permite una distribución más proporcionada del esfuerzo aplicado que impediría que el hueso se debilitara al estar en contacto con el implante recubierto.

A pesar de que en el presente trabajo no se llevó a cabo la medición de la adherencia, un trabajo previo indica que se requieren alrededor de 32.5 ± 2.5 MPa para despegar el recubrimiento del sustrato [2]. Por esta razón, se puede decir adicionalmente que el recubrimiento 13b resulta estar bien adherido a la superficie metálica.

Referencias del Capítulo 4

1. Gerard Blandenet, Michel Court, Yves Lagarde, *Thin Solid Films* 77, 81-90, (1980).
2. Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons, *Biomaterials Science*, Elsevier Academic Press, 165-166, (2004).
3. Blandenet Gerard, Court Michel, Lagarde Yves, *Thin Solid Films* 77, 81-90, (1980).
4. Michael J. Yaszemski, Debra J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski, Vasif Hasirci, David E. Altobelli, Donald L. Wise, *Biomaterials in Orthopedics*, Marcel Dekker, 1-435, (2004).

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y SEGURENCIAS

5.1 CONCLUSIONES

Se obtuvieron recubrimientos de fosfato de calcio sobre sustratos de Ti6Al4V empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

La concentración de H_3PO_4 en la solución, así como la temperatura de depósito parecen influir en la morfología superficial de los recubrimientos. Los recubrimientos depositados con porcentajes bajos H_3PO_4 , entre 0.10 y 0.25, y temperaturas entre 250 y 335 °C presentaron una mayor tendencia a la formación de capas de poros interconectados. Este tipo de morfología podría ser favorable para el ingreso de osteoblastos en el recubrimiento, que permitirían el crecimiento de hueso dentro del mismo y por tanto provocaría una mejor fijación entre el implante y el hueso.

La morfología de las secciones transversales de algunos recubrimientos permitió demostrar que éstos se depositaron de manera uniforme sobre la superficie. Los espesores de los recubrimientos resultaron del orden de 10 μ m.

Del análisis de la composición química y de rayos-X se determinó que el fosfato de hidróxido de calcio; $CaPO_3(OH)$, es el compuesto con más proporción en los recubrimientos, seguido del fosfato monocálcico hidratado; $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, el fosfato dicálcico; $CaHPO_4$, así como probablemente óxido de calcio; CaO_2 . Además, se observó que la razón Ca/P obtenida para una condición de depósito tuvo una desviación estándar relativamente alta (hasta 50% del promedio), generada por las altas diferencias entre las razones de una muestra y otra. Estas variaciones pudieron ser generadas por gradientes de temperatura producidos en la muestra por diferentes efectos durante el depósito.

El análisis de nanoindentación realizado en un par de recubrimientos depositados con un porcentaje de H_3PO_4 de 0.10 y 0.25 y una temperatura de 300 °C, mostró valores de dureza del orden de 448 y 694 MPa, así como módulos de elasticidad de 17 y 28 GPa, respectivamente.

5.2 SUGERENCIAS

- Llevar a cabo pruebas in vitro con los recubrimientos que presentaron las respuestas más cercanas a aquellas propuestas por la ISO, con la finalidad de determinar su respuesta biológica en forma cualitativa o cuantitativa.
- Montar la técnica de rocío pirolítico ultrasónico de manera que ésta permita recubrir una prótesis metálica real. Recubrir esta prótesis con las condiciones que permitan tener las respuestas más cercanas a las propuestas por la ISO y llevar a cabo una prueba in vivo con la finalidad de determinar su respuesta biológica en forma cualitativa o cuantitativa.
- Diseñar un pre-experimento que permita conocer los efectos que tiene cada uno de los factores involucrados en el experimento (temperatura, concentración de ácido fosfórico en agua desionizada, concentración de acetilacetato de calcio en dimetilformamida, flujo del gas de arrastre, distancia de la boquilla al sustrato y tiempo de depósito), con ayuda de análisis estadístico para poder diseñar el experimento con los efectos relevantes.
- Aplicar la técnica de nanoindentación a todos los recubrimientos obtenidos en el experimento para obtener el módulo de elasticidad promedio de cada uno de ellos.
- Aplicar la técnica de difracción de rayos-X a todos los recubrimientos para identificar los compuestos presentes en cada uno de los recubrimientos con ayuda de sus patrones de difracción y el programa MATCH.
- Cuantificar cada una de las fases presentes en los recubrimientos con ayuda del programa FULLPROF basado en el método de Rietveld.

CAPÍTULO 6. PRODUCTOS DEL TRABAJO

6.1 ASISTENCIA A EVENTOS

- XIV Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas, del 9 al 13 de noviembre del 2009, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, México D.F.
- SARX 2010. Del 15 al 19 de noviembre del 2010 en Puebla, México.
- Conferencia: Caracterización microestructural de policristales, 22 de marzo del 2011, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, México D.F.
- 6° foro Programa institucional de formación de investigadores, octubre del 2011, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, México D.F.
- XVI Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas, del 9 al 11 de noviembre del 2011, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, México D.F.
- Segundo ciclo de conferencias y primer seminario alumni-DAAD de intercambio México-Alemania en materiales nanoestructurados. Síntesis, propiedades y aplicaciones, 23 y 24 de noviembre del 2011, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, México D.F.

6.2 PARTICIPACION EN EVENTOS (presentación de trabajos)

- *“Fotoluminiscencia de hidroxiapatita depositada sobre titanio mediante la técnica de spray pirolisis”*, XIV Reunión Académica de Física y Matemáticas, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, México D.F., del 9 al 13 de noviembre del 2009.
- *“Espectroscopia de recubrimientos de fosfato de calcio depositados sobre acero 316L”*, SARX 2010, del 15 al 19 de noviembre del 2010, Puebla, México.
- *“Estudio microestructural de recubrimientos basados en calcio depositados sobre Ti6Al4V, mediante rocío pirolítico ultrasónico”*, XVI Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, del 9 al 11 de noviembre del 2011.

- *“Polymers characterization used to obtain silicon carbide nanofibers”*, Segundo ciclo de conferencias y primer seminario ALUMNI-DAAD de intercambio México-Alemania en materiales nanoestructurados, Síntesis Propiedades y Aplicaciones, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, del 23 al 24 de noviembre del 2011.

6.3 PUBLICACIONES

- *“Fotoluminiscencia de hidroxiapatita depositada sobre titanio mediante la técnica de spray pirolisis”*, XIV Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, pág. 356-358, 2009.
- *“Estudio microestructural de recubrimientos basados en calcio depositados sobre Ti6Al4V, mediante rocío pirolítico ultrasónico”*, XVI Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, pág. 322-326, 2011.