

# Caracterización de nuevos recubrimientos biocompatibles de hidroxiapatita-TiO<sub>2</sub> obtenidos mediante Proyección Térmica de Alta Velocidad

H. MELERO, J. FERNÁNDEZ, S. DOSTA, J.M. GUILMANY

CPT-Centro de Proyección Térmica

Facultad de Química, Universidad de Barcelona, C/Martí i Franqués, 1, 08028, Barcelona. Contacto: hmelero@cptub.org

La Hidroxiapatita (HAp: Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>OH<sub>2</sub>), es un material cerámico biocompatible y bioactivo muy empleado como recubrimiento sobre superficies metálicas (implantes dentales, prótesis de cadera...); sin embargo, la baja adherencia entre la HAp y el sustrato, debida a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de ambos (a tener en cuenta en recubrimientos por proyección térmica ya que el enfriamiento posterior a la proyección puede producir una pérdida de adherencia o incluso la descohesión del recubrimiento) y a la degradación de la HAp, se está intentado mejorar mediante la incorporación de TiO<sub>2</sub>, para obtener una buena combinación de propiedades mecánicas y biológicas. Por tanto, el objetivo de este trabajo es la obtención de recubrimientos de 80% de HAp y 20% de TiO<sub>2</sub> (en peso) sobre Ti6Al4V mediante Proyección Térmica de Alta Velocidad (HVOF -High-Velocity Oxy-Fuel-). El estudio de la microestructura se ha llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido y la caracterización de las fases presentes a través de difracción de rayos X y espectrometría Raman. La adherencia de los recubrimientos ha sido medida mediante ensayos de tracción, según la norma ASTM C633-01 (2008); asimismo, se ha evaluado su bioactividad a través de su inmersión en Fluido Fisiológico Simulado (SBF), midiendo así la capacidad que presentan para formar una capa de apatita en superficie.

*Palabras clave: recubrimientos, bioactividad, adherencia, caracterización*

## Characterization of new bioactive coatings of hydroxyapatite and TiO<sub>2</sub> obtained by High-Velocity Oxy-Fuel

Hydroxyapatite (HAp: Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>OH<sub>2</sub>) is a biocompatible and bioactive ceramic material widely used as a coating on metal surfaces (dental implants, hip replacements ...), but the low adhesion between HAp and the substrate, due to differences in thermal expansion coefficients of both (very important in thermal spraying because of the fast cooling of the coating, which can produce a loss of adherence), and the degradation of HAp, have been tried to be improved through the incorporation of TiO<sub>2</sub> to get a good combination of mechanical properties. Therefore, the objective of this project is to produce coatings of HAp 80% TiO<sub>2</sub> and 20% (by weight) on Ti6Al4V by High-Speed Thermal Spray (HVOF). The study of the microstructure has been carried out using scanning electron microscopy and characterization of the crystalline phases by X-ray diffraction and Raman spectrometry. The coatings adhesion has been measured by tensile tests according to ASTM C633-01 (2008), and their bioactivity also has been evaluated through its immersion in simulated body fluid (SBF), in order to measure their capacity to form an apatite layer on their surface.

*Key-words: Coatings, Bioactivity, Adhesion, Characterization*

## 1. INTRODUCCIÓN

Debido al envejecimiento de la población que viene dado por el desarrollo de las sociedades occidentales, determinados trastornos ligados a la edad, como pueden ser los problemas articulares, son cada día más comunes. El número de prótesis de este tipo aumenta cada año: una prueba de ello es el informe del año 2010 del NJR (National Joint Registry) del Reino Unido (1), donde se informa de que el número de reemplazos de cadera en Inglaterra ha pasado de ser de 63167 en el año 2005-2006 a 75465 en el año 2009-2010, así como de que el de reemplazos de rodilla ha pasado de 62556 en 2005-2006 a 79897 en 2009-2010.

El principal, o uno de los principales problemas que presentan las prótesis articulares desde sus inicios es la falta

de adherencia entre el material metálico de que se componen y los tejidos circundantes: a corto tiempo, el aflojamiento aséptico ("aseptic loosening") es la principal causa de fallo en prótesis articulares (2), (3). Esta pérdida de fijación de uno de los componentes de la prótesis, así como el daño causado a los tejidos cercanos y la osteólisis resultante del movimiento continuo (3) hacen que la mayoría de fallos que implican un reemplazo de prótesis se deban a este desplazamiento de cualquiera de los dos componentes (4), y la consecuencia última de ello es que la vida media de las prótesis se acorta.

Como solución a este problema, ya desde finales de los setenta-principios de los ochenta se comenzó a estudiar la posibilidad de recubrir los implantes con biocerámicos como

la hidroxiapatita (5), y poco después se comenzó a implantar industrialmente. Tradicionalmente la hidroxiapatita ha sido el material empleado para estos menesteres, y es el que se utiliza en la industria. Sin embargo, en los últimos años, la tendencia en la comunidad científica es aunar las propiedades bioactivas de la hidroxiapatita con algún otro compuesto que, o sea también bioactivo (para favorecer este efecto), o permita una mejora de las propiedades mecánicas de que la hidroxiapatita carece, o permita la adición de cualquier propiedad extra. Ejemplos de estas combinaciones son la hidroxiapatita más nanotubos de carbono (6,7), para mejorar tenacidad y resistencia a la abrasión; los compuestos hidroxiapatita-plata (8), para añadir una propiedad antimicrobiana; o la hidroxiapatita más óxido de silicio (9, 10), para mejorar adherencia y resistencia a la corrosión. Otra aproximación que se está desarrollando a nivel científico es la utilización de intercapas de gran adherencia al sustrato (que en general es Ti6Al4V), y uno de los materiales más empleados para ello es el TiO<sub>2</sub> (11). Por ello, se escoge el óxido de titanio como complemento de la hidroxiapatita, para provechar sus propiedades mecánicas y anticorrosivas. Estudios previos de recubrimientos con elevadas proporciones de TiO<sub>2</sub> constatan fuertes aumentos de propiedades como la adherencia (12). Asimismo, no se teme una reacción biológica adversa, ya que históricamente se sabe que el óxido de titanio es bioinerte o biocompatible. Estudios realizados anteriormente en el grupo (13) ya indican, aunque de modo general, resultados positivos en recubrimientos de mezclas de polvo al 60% de hidroxiapatita y al 40% de titanio.

Existen y se han estudiado a lo largo de los años numerosas vías para obtener recubrimientos biocompatibles y/o bioactivos (14): deposición asistida por haz de iones ("ion-beam assisted deposition") (15), deposición electroforética (16), "pulsed-laser deposition" (PLD) (17), "micro-arc oxidation" (MAO) (18), deposición por pulverización ("magnetron-sputtering deposition") (19), procesos sol-gel (20), entre otros. Sin embargo, en términos de efectividad, eficiencia y productividad, una de las mejores opciones, que de hecho es la que se utiliza industrialmente desde mediados de los ochenta, es la proyección térmica.

Más concretamente, el tipo de proyección térmica que se viene usando en la industria para realizar recubrimientos bioactivos (en general de hidroxiapatita, que es el material más empleado por las industrias) es la proyección por plasma. A pesar de ello, desde hace años, se ha venido observando que, una vez implantadas, las prótesis recubiertas con hidroxiapatita presentaban problemas (21). Debido a las altas temperaturas alcanzadas por las partículas durante la proyección, se produce una degradación del recubrimiento con aparición de segundas fases no deseadas (TCP -fosfatos tricálcicos-, TTCP -fosfatos tetracálcicos-, ACP -fases amorfas-, CaO -óxido de calcio-), ya sea por su alta velocidad de disolución en condiciones fisiológicas o por los efectos nocivos que pudieran causar en el organismo (caso del CaO) (22). Asimismo, se trata de recubrimientos heterogéneos, y, debido al importante porcentaje de fase amorfa resultante de la proyección, la adherencia tras algunos días en condiciones fisiológicas es muy débil (21). Como alternativa se propone el uso de la proyección térmica de alta velocidad (HVOF -High Velocity Oxy-Fuel-) para la obtención de recubrimientos con hidroxiapatita, ya que se espera que esta técnica aporte más uniformidad microestructural, baja porosidad, elevada resistencia al desgaste y menor degradación por las menores

temperaturas de partícula alcanzadas (22), y por tanto menor presencia de fase amorfa y mayor adherencia del recubrimiento en condiciones fisiológicas.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS:

### 2.1 Materias primas

El polvo empleado para realizar los recubrimientos es una mezcla mecánica de un polvo de hidroxiapatita al 80% en peso (Captal) y un polvo de TiO<sub>2</sub> al 20% en peso (Sulzer-Metco). La hidroxiapatita se emplea por su conocida bioactividad, mientras que se espera que la titanio aporte una mejora en la adherencia del recubrimiento (21).

Los polvos de hidroxiapatita y de titanio se han caracterizado utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JEOL JSM-5310, para observar su morfología y estructura; un equipo SIEMENS D500 de difracción de rayos X tipo Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$ , que utiliza una radiación Cu K $\alpha$ 1+2, con  $\alpha_1=1,54060$  y  $\alpha_2=1,54443$ , a 40kV y una corriente de 30 mA, para conocer su cristalinidad y pureza; y un espectrómetro láser Beckman Coulter LS 13320 para conocer su dispersión granulométrica aproximada. El polvo se ha proyectado en todos los casos sobre una aleación de Ti6Al4V, que se granalló previamente con alúmina hasta llegar a rugosidades superiores a 5 $\mu$ m para asegurar una buena adherencia del recubrimiento.

### 2.2 Condiciones de proyección

Las proyecciones se han realizado con el sistema de proyección por alta velocidad Diamond Jet Hybrid (DJH)-2700 de Sulzer Metco, y se han escogido cuatro condiciones, tomando dos niveles de velocidad del haz y dos de temperatura teórica del mismo. Como indicador de la velocidad se ha tomado el caudal de aire comprimido (y de manera más general, el caudal total de todos los gases), mientras que como indicador de la temperatura se ha tomado el ratio oxígeno/propileno (contabilizando el total de oxígeno contenido en los diferentes caudales de gases), que está relacionado con el avance de la reacción de combustión, obteniendo mayores temperaturas a mayor ratio (llama más oxidante). Las condiciones de proyección detalladas se pueden ver en la tabla I. Los recubrimientos se han obtenido con cinco pasadas -cinco capas-, y se han tomado distancias de entre 200 y 240 mm.

TABLA I- CONDICIONES DE PROYECCIÓN

	T0V0	T0V1	T1V0	T1V1
Caudal O <sub>2</sub> (l/min)	253	240	278	265
Caudal propileno (l/min)	81	81	81	81
Caudal aire comprimido (l/min)	203	264	203	264
Relación oxígeno/propileno	3,65	3,65	3,96	3,96
Distancias (mm)	200-220-240			

### 2.3 Caracterización microestructural

Para caracterizar por SEM la sección transversal de los recubrimientos, previamente éstos se han embutido en una resina fría epoxi, desbastado con discos de SiC y pulido con paños de cerdas, además de ser recubiertos de una capa de oro, ya que se trata de polvos y recubrimientos cerámicos. Asimismo, tras su observación, los recubrimientos se han atacado con una solución de ácido nítrico diluido al 2%, que disuelve preferentemente la fase amorfa (23), y se han vuelto a observar por SEM, para ver el resultado y dónde se localiza esta fase.

### 2.4 Caracterización mecánica

Se han realizado ensayos de adherencia según la norma ASTM C633-01 (2008) (24) -que consiste en la fijación de la probeta con recubrimiento a una contraprobeta, aplicando al conjunto un esfuerzo de tracción normal al recubrimiento-, con n=3 por caso y distancia, con la máquina de ensayos mecánicos SERVOSIS, modelo ME-402/10.

### 2.5 Ensayos de inmersión en SBF

Asimismo, se han realizado ensayos de inmersión en fluido fisiológico simulado (SBF), preparado según las condiciones fijadas por Kokubo (25), para observar si en la superficie del recubrimiento se nuclea apatita, así como ensayos de adherencia tras 1 y 7 días de inmersión en SBF, según la norma citada anteriormente (24), secando previamente los recubrimientos.

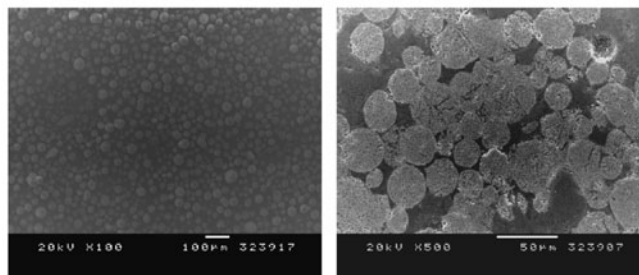
### 2.6 Caracterización de las fases presentes

Las muestras sobre sustrato se han sometido también a difracción de rayos X sobre superficie libre para evaluar qué fases se encuentran en los recubrimientos. Asimismo, se han hecho cálculos por Rietveld tras someter los recubrimientos arrancados y molidos, con la adición de un 30% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como patrón, a una difracción de rayos X con un barrido más lento para evaluar las cantidades de fase amorfa. Se han realizado del mismo modo medidas de espectrometría Raman (equipo Raman Jobin Yvon T64000) para complementar la información, y así caracterizar mejor todas las estructuras presentes tras la proyección.

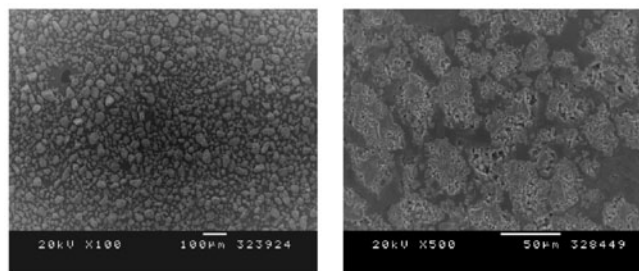
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Materias primas

Los resultados de los ensayos realizados a los polvos empleados en la proyección han dictaminado que el polvo de HAP es totalmente cristalino y puro, así como el de titania, que se presenta en fase rutilo. En el primer caso se trata de un polvo de morfología esférica y en el segundo de uno de morfología irregular (ver figuras 1 y 2), y en ambos casos se obtienen distribuciones granulométricas monomodales, con un d<sub>50</sub> similar en ambos casos: 32µm para la hidroxiapatita y 35µm para la titania.



Figuras 1-a) Superficie libre del polvo de Hap (x100) b) Superficie transversal del polvo de HAp (x500)



Figuras 2-a) Superficie libre del polvo de TiO<sub>2</sub> (x100) b) Superficie transversal del polvo de TiO<sub>2</sub>

Figuras 1 y 2- Aspecto de los polvos de partida

### 3.2 Caracterización microestructural

En la Figura 3 se muestra un ejemplo de recubrimiento, ilustrativo de todos los casos. Existen pequeñas diferencias en la microestructura de los recubrimientos obtenidos en los diferentes casos, pero se ha considerado más útil resaltar las características comunes, típicas en recubrimientos obtenidos por HVOF: se trata en todos los casos de recubrimientos compactos, con porosidad presente en todo el recubrimiento y presencia de cierta descohesión, todo lo cual resulta lógico si se tiene en cuenta que se trata de recubrimientos obtenidos a alta velocidad pero a menor temperatura que los de proyección plasma.

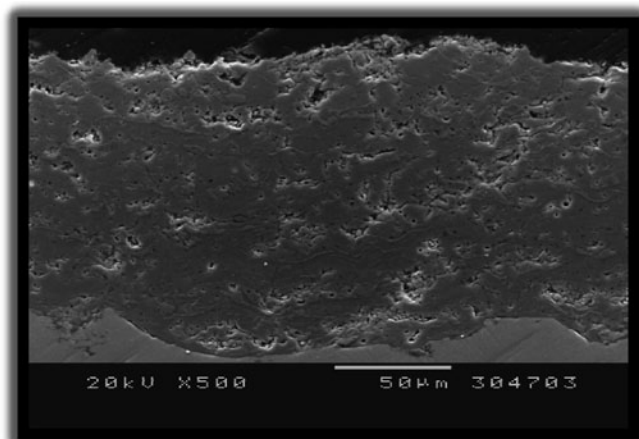


Figura 3- Aspecto general de los recubrimientos obtenidos.

### 3.3 Caracterización mecánica

Los resultados de los ensayos de adherencia realizados a los recubrimientos dan valores superiores a los 50 MPa en todos los casos, y de más de 60 MPa en los mejores. Los resultados medios obtenidos (a la distancia en la que se ha obtenido el máximo) se muestran en la tabla II. La rotura es adhesiva para menores velocidades, mientras que hay una parte cohesiva a mayores velocidades, posiblemente debido a un mejor agarre del recubrimiento al sustrato cuando la velocidad de las partículas es mayor.

TABLA II- RESULTADOS DE ADHERENCIA PROMEDIOS

Condición	T0 V0 (a 220 mm)	T0 V1 (a 200 mm)	T1 V0 (a 240 mm)	T1 V1 (a 200 mm)
Adherencia (MPa)	55 ± 13	57 ± 9	52 ± 9	64 ± 8

Se trata de valores elevados para la aplicación que se considera. Si se los compara con valores referenciados, son significativamente superiores: M. Gaona (et al.) (21) obtienen valores promedio de 45 MPa para recubrimientos sólo de HAP, utilizando la misma técnica, y valores iguales o menores a 40 MPa utilizando la proyección por plasma. Resalta por tanto el papel positivo que ha tenido la adición de óxido de titanio, con mejores propiedades mecánicas que la hidroxiapatita, en el aumento de la adherencia de los recubrimientos. Son pocos los grupos que hacen recubrimientos lo suficientemente similares como para ser comparados con éstos, pero el fenómeno citado es especialmente palpable en estudios como el de Lima, Marple y Gaona (12), que consiguen llegar a valores alrededor de 60-70MPa con HVOF, pero siempre con porcentajes elevados de titanio (80-90%). Si se recurre a los estudios realizados por el propio grupo (13), se puede observar que las adherencias pre-inmersión son similares a las obtenidas, a pesar de aumentar el contenido relativo de hidroxiapatita en la mezcla. De todas maneras, la influencia más palpable de la titanio se verá en los ensayos de inmersión en SBF.

### 3.4 Ensayos de inmersión en SBF

En los ensayos de inmersión en SBF, se puede observar cómo, al cabo de 1 día de inmersión en condiciones fisiológicas, se ha formado una capa de apatita irregular sobre la superficie del material: se han encontrado zonas donde hay gran cantidad

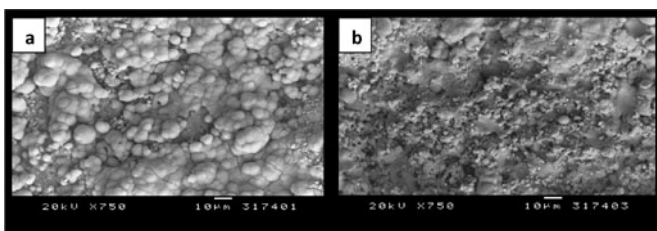


Figura 4- a) Zona totalmente cubierta de apatita. b) Zona casi sin capa de apatita.

de apatita depositada, y otras donde hay poca presencia de apatita (ver Figura 4). Este dato resulta indicativo para concluir que se trata de un material que favorece la nucleación de apatita en superficie.

Los ensayos de adherencia realizados tras la inmersión en SBF dan, en los mejores casos, valores de alrededor de 20MPa, mientras otros ensayos en recubrimientos de hidroxiapatita proyectados por HVOF presentan valores que han descendido a los 14 MPa en los mejores casos, tras 1 día de inmersión, y aún a menos en los días subsiguientes; por otra parte, ensayos en recubrimientos de hidroxiapatita proyectados por plasma muestran valores máximos de 8 MPa tras 1 día de inmersión (21). Asimismo, se puede ver que los resultados no han empeorado respecto a los obtenidos con mezclas de 60-40% en el propio grupo (13) (máximos en torno a los 20MPa tras 24h y algo menores tras 120h). También es posible observar que el valor de adherencia se estabiliza al cabo de un día, de lo que se puede deducir que a partir de ese momento, la velocidad de disolución del recubrimiento permanece en un valor constante, inferior a la inicial.

Este descenso en los valores de adherencia es fácilmente atribuible a la fase amorfa presente en la interfase entre el sustrato y el recubrimiento, generada por el importante gradiente de temperatura entre el sustrato y la primera capa de recubrimiento. Se puede observar a partir de las referencias citadas que existe una mejora en la adherencia del recubrimiento con la adición de titanio pero también con la sustitución de la proyección plasma por HVOF. Esto se debe a un doble efecto: por un lado, el uso de la HVOF permite alcanzar temperaturas de partícula menores que en el caso de la proyección plasma, por tanto el choque térmico y la cantidad de fase amorfa formada también es menor; por otro lado, la adición de la titanio mejora la adherencia de por sí (se amorfiza menos), y también inhibe la amorfización de la hidroxiapatita. Todo ello valida ambas medidas como indicadas para mejorar la adherencia en condiciones fisiológicas.

### 3.5 Ataque con ácido nítrico

El ataque de los recubrimientos con la disolución de ácido nítrico permite la localización inmediata de las zonas con presencia de fase amorfa, y por tanto explica la importante disminución de la adherencia en los recubrimientos observada en el apartado anterior. La Figura 5a muestra dónde se concentra esta fase: se ha atacado tanto la interfaz recubrimiento-sustrato como las interfaces entre las distintas capas de los recubrimientos. Aún así, se trata de un ataque más repartido y, en conjunto, menor que en el caso de recubrimientos obtenidos por plasma (21): con esta última técnica, los recubrimientos concentran la fase amorfa en la interfaz recubrimiento-sustrato, y ésta queda totalmente disuelta al sumergirlos en condiciones fisiológicas (de ahí las bajas adherencias de los recubrimientos-plasma), mientras que en este caso se alternan zonas atacadas con zonas que se mantienen bien adheridas (Figura 5b). Se vuelve a ver reflejado por tanto el papel de la titanio -que se ha detallado en el apartado anterior- a la hora de mejorar la adherencia: de por sí, la titanio mejora la adherencia tras la inmersión ya que no se disuelve en condiciones fisiológicas, de ahí que las zonas de titanio permanezcan intactas al atacar con ácido nítrico; por otro lado, al reducir la amorfización de la hidroxiapatita, la cantidad de fase amorfa derivada de la hidroxiapatita es menor de lo que sería sin titanio, y como resultado global la interfaz se disuelve también menos.

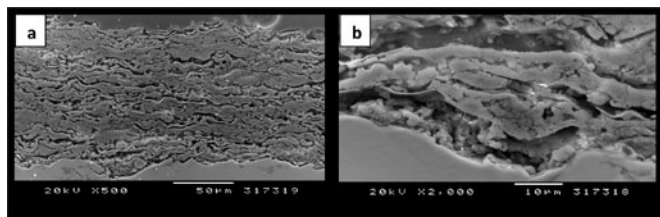


Figura 5- a) Aspecto general del recubrimiento tras el ataque con HNO<sub>3</sub>. b) Detalle interfaz recubrimiento-sustrato

### 3.6 Caracterización de las fases presentes

Los resultados de DRX (Figura 6) muestran que las fases de los recubrimientos son, en su mayoría, las de partida; es decir, hidroxiapatita y rutilo. Existen determinados picos que se podrían atribuir a brookita y/o anatasa, o bien a algún fosfato tricálcico, pero en cantidades pequeñas, y que no se han señalado en el gráfico para mayor claridad del mismo. Asimismo, es posible observar bandas anchas debidas a la presencia de fases amorfas. Para concretar y razonar más los resultados, se ha procedido a realizar ensayos de Raman.

Los estudios de Raman realizados (Figuras 7a y 7b) confirman la ausencia de brookita y sólo la posibilidad de la existencia de una pequeña cantidad de anatasa, siendo mayoritariamente rutilo la fase presente de titania. Asimismo, el pico de HAp es evidente; sin embargo, puede verse que dicho pico es asimétrico, lo que hace pensar que existe otro pico solapado con el de la HAp (ver flecha en la gráfica 7b). Una posibilidad es la presencia de un fosfato tricálcico o de fase amorfa (26).

Finalmente, para acabar de detallar las fases y estructuras presentes, se han realizado cálculos por Rietveld que permiten clarificar qué fases son las presentes y los porcentajes de fase amorfa, corroborando lo afirmado en el apartado 3.5. En la tabla III se pueden ver los resultados obtenidos cuantificando como fases cristalinas rutilo, hidroxiapatita, anatasa y α-TCP (resultados detallados aún por publicar). La cantidad de ACP obtenida es, para el mejor caso, de 14%, frente al óptimo de

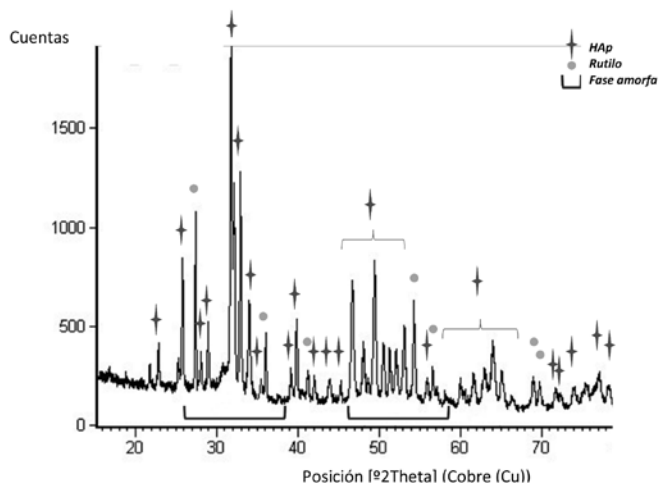


Figura 6- Resultados de DRX

18% obtenido en recubrimientos de HAp por HVOF y de 38% en recubrimientos de HAp por proyección por plasma, lo cual apoya la teoría citada.

TABLA III- RESULTADOS DE RIETVELD

	HAp (%)	Rutilo (%)	Anatasa (%)	α-TCP (%)	Amorfo+ no considerado
T0V0-220	49,3	9,8	1,3	11,2	28,6
T0V1-200	50,6	10,4	1,2	16,7	22,8
T1V0-240	44,8	8,7	1,3	10,9	34,4
T1V1-200	53,4	10,7	1,5	20,3	14,1

De todo ello se deduce que la degradación del recubrimiento ha sido escasa (menor que en proyección plasma o en recubrimientos de HAp), de la misma manera que la aparición de segundas fases, debido a las menores temperaturas alcanzadas por las partículas durante la proyección por alta velocidad y a la reducción de la cantidad de fases amorfas debida a la presencia de la titania.

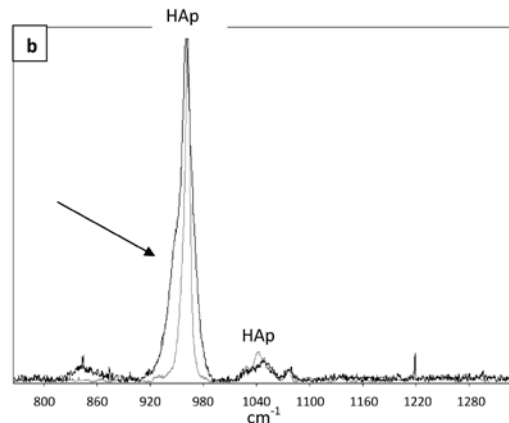
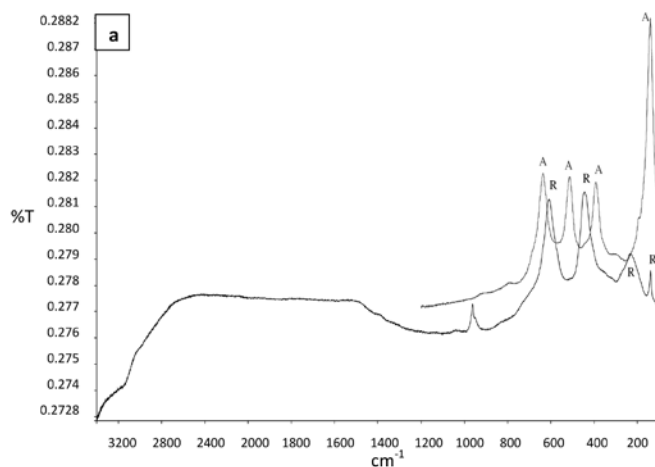


Figura 7-a) TiO<sub>2</sub> (rutilo y anatasa). b) HAp

## CONCLUSIÓN

Con los recubrimientos de HAp-TiO<sub>2</sub> obtenidos por HVOF se obtienen adherencias superiores a 60 MPa en condiciones normales y a 20 MPa tras inmersión en condiciones fisiológicas, más elevadas que para recubrimientos con HAp obtenidos por plasma o por HVOF. Se puede atribuir este hecho al bajo porcentaje de fase amorfa presente en los recubrimientos, resultado de la poca degradación térmica del recubrimiento (temperatura menor que en plasma), probada por DRX y Raman. Asimismo, ha sido posible observar que la nucleación de apatita en condiciones fisiológicas se ve favorecida, indicio de que futuros resultados in vitro e in vivo serán positivos. Todo ello permite concluir que tanto optar por la proyección HVOF en lugar de la de plasma para recubrimientos de prótesis, como incorporar un compuesto como el TiO<sub>2</sub> al recubrimiento serían decisiones inteligentes para mejorar la funcionalidad de las prótesis implantadas en humanos.

## REFERENCIAS

- (1) National Joint Registry. [www.njrcentre.org.uk](http://www.njrcentre.org.uk)
- (2) G.M. Ferrier, (et al.) The effect of cyclic pressure on human monocyte-derived macrophages in vitro. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, vol. 82-B, p. 755-759 (2000)
- (3) P.S. Unwin, (et al.) Custom-made prosthetic replacements for bone tumors of the lower limb. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, vol. 78-B, p. 5-13 (1996)
- (4) J.J. Callaghan; Salvati, E.A. (et al.) Results of revision for mechanical failure after cemented total hip replacement, 1979 to 1982. A two to five follow-up. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, vol. 67, p. 1074-1085 (1985)
- (5) P. Ducheyne; Hench, L.L.; Kagan, A. (et al.) Effect of hydroxyapatite impregnation on skeletal bonding of porous coated implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 14, issue 3, p. 225-237 (1980)
- (6) K. Balani, [et al.] Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro. *Biomaterials*, vol. 28, issue 4, p. 618-624 (2007)
- (7) K. Balani, [et al.] Tribological behaviour of plasma-sprayed carbon nanotube-reinforced hydroxyapatite coating in physiological solution. *Acta Biomaterialia*, vol. 3, issue 6, p. 944-951 (2007)
- (8) I. Noda, [et al.] Development of novel thermal sprayed antibacterial coating and evaluation of release properties of silver ions. *Journal of Biomedical Materials Research part B: Applied Biomaterials*, vol. 89B, issue 2, p. 456-465 (2008)
- (9) M.F. Morks, Fabrication and characterization of plasma-sprayed HA/SiO<sub>2</sub> coatings for biomedical application. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 1, issue 1, p.105-111 (2008)
- (10) M.F. Morks, N.F. Fahim; A. Kobayashi, Structure, mechanical performance and electrochemical characterization of plasma sprayed SiO<sub>2</sub>/Ti-reinforced hydroxyapatite biomedical coatings. *Applied Surface Science*, vol. 255, issue 5, p.3426-3433 (2008)
- (11) R. Tomaszek, [et al.] Microstructure of suspension plasma sprayed multilayer coatings of hydroxyapatite and titanium oxide. *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, issues 16-17, p. 7432-7440 (2007)
- (12) M. Gaona, R.S.Lima, B.R. Marple, Nanostructured titania/hydroxyapatite composite coatings deposited by high-velocity oxy-fuel (HVOF) spraying. *Materials Science and Engineering A*, vol. 458, issues 1-2, p. 141-149 (2007)
- (13) A. Ferrer, [et al.] Study of adhesion relationship of hydroxyapatite-titania coating obtained by HVOF. *Advanced Materials Forum V*, part 1 and 2, vol. 636-637, p. 82-88 (2010)
- (14) S.R. Paital; N.B. Dahotte, Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: materials, performance factors and methodologies. *Materials Science and Engineering*, vol. 66, issues 1-3, p. 1-70 (2009)
- (15) K. Meinert, [et al.] Corrosion and leaching of silver doped ceramic IBAD coatings on SS 316L under simulated physiological conditions. *Surface & Coatings Technology*, vol. 103-104, p. 58-65 (1998)
- (16) D. Stojanovic, [et al.] Bioactive glass-apatite composite coating for titanium implant synthesized by electrophoretic deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, p. 1595-1599 (2007)
- (17) E.L. Solla, [et al.] Pulsed-laser deposition of silicon-substituted hydroxyapatite coatings from synthetical and biological sources. *Applied Surface Science*, vol. 254, p. 1189-1193 (2007)
- (18) Y. Wang, [et al.] Characterization of bioactive ceramic coatings prepared on titanium implants by micro-arc oxidation. *Rare Metals*, vol. 25, issue 1, p. 84-89 (2006)
- (19) W. Chen, [et al.] In vitro anti-bacterial and biological properties of magnetron co-sputtered silver-containing hydroxyapatite coating. *Biomaterials*, vol. 27, issue 32, p. 5512-5517 (2006)
- (20) C.S. Chai; Ben-Nissan, B. Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite coatings. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 10, p. 465-469 (1999)
- (21) M. Gaona, Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in vitro de la función osteoblástica. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (2007)
- (22) R.S. Lima; K.A. Khor, (et al.) HVOF spraying of nanostructured hydroxyapatite for biomedical applications. *Materials Science and Engineering A*, vol. 396, issues 1-2, p. 181-187 (2005)
- (23) K.A. Gross; N. Ray; M. Rokkum, The contribution of coating microstructure to degradation and particle release in hydroxyapatite coated prostheses. *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 63, issue 2, p. 106-114 (2002)
- (24) NORMA ASTM C633-01 (2008). Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings
- (25) T. Kokubo; H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, vol. 27, p.2907-2915 (2006)
- (26) R.B. Heimann; H.V. Tran; P. Hartmann. Laser-Raman and nuclear magnetic resonance (NMR) studies on plasma-sprayed hydroxyapatite coatings: influence of bioinert bond coats on phase composition and resorption kinetics in simulated body fluid. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, vol. 34, issue 12, article 1 (2004)

Recibido: 14/11/2010

Aceptado: 01/04/2011

