

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**SINTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO  
BIOACTIVO SOBRE ALEACIÓN Co-Cr MEDIANTE  
LÁSER CO<sub>2</sub>**

POR

LYNDA MARGARITA LÓPEZ SOSA

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES

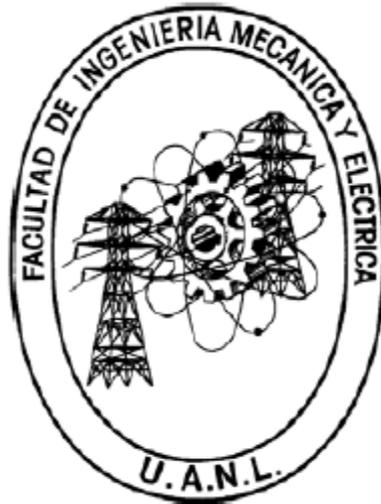
CIUDAD UNIVERSITARIA

NOVIEMBRE DEL 2012

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



**SINTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO  
BIOACTIVO SOBRE ALEACIÓN Co-Cr MEDIANTE  
LÁSER CO<sub>2</sub>**

POR

LYNDA MARGARITA LÓPEZ SOSA

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

AGOSTO DEL 2012

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

Los miembros del comité de la tesis recomendamos que la tesis “Sinterización de recubrimiento bioactivo sobre aleación Co-Cr mediante láser CO<sub>2</sub>” realizada por la Ing. Lynda Margarita López Sosa sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

---

Dr. Marco A. L. Hernández Rodríguez.  
Asesor

---

Dra. Ana María Arato Tovar  
Revisor

---

Dr. Juan Carlos Ortiz Cuéllar  
Revisor

---

Vo. Bo.  
Dr. Moisés Hinojosa Rivera

San Nicolás de los Garza, N.L., a Noviembre del 2012

# Tabla de contenido

Capítulo I INTRODUCCIÓN	
Capítulo II ANTECEDENTES	
2.1 Reemplazo de cadera	
2.2 Aleaciones biocompatibles	
2.2.1 Aleaciones Base Cobalto	
2.3 Biocerámicos	
2.3.1 Cerámicos biodegradables y reabsorbibles	
2.3.1.1 Fosfato Tricálcico TCP	
2.3.2 Cerámicos Bioactivos	
2.3.2.1 Wollastonita	
2.4 Osteointegración	
2.5 Tecnología láser	
2.5.1 Láser CO <sub>2</sub>	
2.6 Recubrimientos	
Capítulo III EXPERIMENTACIÓN	
3.1 Introducción	
3.2 Plan Experimental	
3.3 Obtención de muestras	
3.4 Granulometría de Recubrimientos	
3.5 Preparación de recubrimiento	
3.6 Marcado de muestras con equipo Láser CO <sub>2</sub> 80W	
3.7 pruebas Biológicas <i>IN VITRO</i>	
3.8 Caracterización de materiales y muestras	
3.8.1 Análisis químico	
3.8.2 Estereoscopio	

3.8.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	
3.8.4 Difracción de Rayos X (DRX)	
3.8.5 Energía Dispersa de Rayos X (EDX)	
Capítulo IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1 Análisis químico	
4.1.1 Aleación ASTM F75	
4.1.2 Caracterización de compuestos de recubrimiento	
4.2 Rugosidades	
4.3 Pruebas biológicas	
Capítulo V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
5.1 Conclusiones	
5.2 Recomendaciones	
Referencias	
Índice de Tablas	
Índice de Figuras	

# RESUMEN

## **Antecedentes**

Actualmente, en el campo de la medicina, las prótesis han tenido diferentes avances tecnológicos, tanto en su forma, como en el proceso de fabricación y acabado.

Materiales como los biocerámicos, son útiles hoy en día para los propósitos de elaboración de prótesis con altas posibilidades de aceptación en el cuerpo. Esto es debido a la ventaja que dan a las superficies metálicas biocompatibles para fijarse al hueso. Los beneficios que aportan están relacionados directamente con la interacción que permite entre las aleaciones y el tejido óseo, de tal manera que la prótesis pasa a ser un nuevo elemento totalmente acoplado tanto química como mecánicamente. Al ocurrir esto, quedan descartados indicios de toxicidad para el cuerpo humano.

Existen diversas técnicas de fijación de los materiales cerámicos en el metal de la prótesis, siendo algunas la proyección por plasma y sinterización en hornos convencionales. Debido a los avances tecnológicos, tanto en aprovechamiento de energía, como óptica, hoy en día es común la utilización del rayo laser como fuente para el corte o sinterización de materiales, con una concentración en áreas específicas y puntuales, lo que representa una ventaja para ser aprovechado en sinterización de recubrimientos de materiales bioactivos en superficies metálicas con formas complejas.

## **Metodología Experimental**

Éste trabajo analiza la factibilidad de la sinterización mediante la incidencia de un rayo láser con un medio amplificante de CO<sub>2</sub>, en un

recubrimiento que mejorará la bioactividad de la superficie del vástago de una prótesis común de cadera en contacto directo con el hueso del paciente. Los recubrimientos utilizados fueron a base de wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ) y TCP (tri-calcium phosphate,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), además de un recubrimiento comercial que actualmente se utiliza para el marcaje de instrumentación quirúrgica. Estos diferentes recubrimientos fueron depositados en forma de pasta en un sustrato simulando la superficie del vástago o área de fijación de una prótesis de cadera a base de aleación Co-Cr ASTM F-75, tratada con sandblast previamente, para asegurar así una mejor adhesión de la pasta formada con el cerámico. Las superficies del sustrato ya recubiertas, fueron marcadas con un rayo láser  $\text{CO}_2$ , logrando así la fijación del recubrimiento. Con esto se buscó generar una morfología en la superficie del sustrato, para propiciar una interacción tanto mecánica como química con el tejido óseo humano.

Para la evaluación de la bioactividad del recubrimiento, se realizaron pruebas biológicas con fluido biológico simulado (SBF). El estudio biológico se realizó con las concentraciones normales, y constituye una gran parte del proyecto, realizando una observación de la interacción del recubrimiento tratado mediante láser con SBF. Además de la comparación de diferentes rugosidades tanto antes del tratamiento con sandblast, como después del proceso de sinterización mediante la incidencia del rayo láser  $\text{CO}_2$  a potencia controlada.

## **Resultados y discusión**

La línea principal en la experimentación fue precisamente la conformación del recubrimiento a utilizar. Al ser un procedimiento innovador, se optó por empezar pruebas con materiales que actualmente son utilizados para recubrimiento bioactivo mediante sinterizado en hornos convencionales. Durante la búsqueda de la rugosidad inicial antes del recubrimiento se realizaron pruebas con diversos procesos, resultando el sandblastado o chorro de arena, la técnica con mejores resultados.

Se experimentó con diversos métodos de aplicación como fueron la serigrafía y aplicación con pincel. Las diferentes muestras marcadas mediante láser arrojaron resultados que advirtieron sobre el tiempo y velocidad idóneos para asegurar una mejor fijación de recubrimiento.

Las pruebas biológicas presentaron depósitos de cerámicos fosfatados en una parte de las muestras recubiertas, siendo crítico el tipo de compuesto en el recubrimiento, así como el cambio y concentración de la solución de acuerdo a los tiempos de la prueba.

### **Conclusiones y recomendaciones**

Los resultados obtenidos en los diferentes lapsos de pruebas biológicas para los sustratos recubiertos con wollastonita y TCP arrojaron resultados promisorios, siendo la punta de lanza para futuras experimentaciones, con diversas concentraciones de compuestos en el recubrimiento, así como una evaluación más exhaustiva en pruebas biológicas, ya que aunque se observó la depositación de hidroxiapatita sobre el material bioactivo, y un mejoramiento en la rugosidad de la superficie.

En general, el procedimiento de recubrimiento, como aquí fue comprobado, es un procedimiento simple, rápido, limpio, y económico, para realizar procedimientos en metales, siendo la mayor inversión, el equipo principal utilizado, la máquina generadora del rayo láser CO<sub>2</sub>. Éste tipo de técnica para la generación de superficies bioactivas en prótesis, llevaría una ventaja tanto biológica para el paciente, como de producción, ya que la fuente de láser tomada en cuenta para el estudio (CO<sub>2</sub>), es hoy en día comúnmente utilizada y accesible, convirtiendo la prótesis en un producto de última tecnología y asegurando la completa integración sin molestias o futuras intervenciones. Así como también se asegura su fácil integración a una línea de producción en la que un módulo más, con el láser como principal actuador, realiza en tiempos mínimos el recubrimiento necesario, promoviendo su vida útil, y bajo costo adicional.

# CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

A principios del siglo XX, la mayoría de las investigaciones de ortopedistas estuvieron relacionadas con el desarrollo de procesos quirúrgicos capaces de restaurar la función de las articulaciones. Los primeros intentos de artoplastía fueron en cadera sustituyendo totalmente la cabeza femoral. Siendo así la década de los 60's en la que se presentó el primer reemplazo total de cadera.

Esta operación consiste en reemplazar los elementos dañados de la articulación, los cuales comprenden la copa acetabular de pelvis, así como la cabeza femoral.

El implante de cadera, está formado por 2 partes principales; la cabeza, sujeta a un vástago, el cual se fija en el fémur, y la copa acetabular, que es un asiento para la cabeza [1]. Usualmente, tanto la cabeza como la copa acetabular son metálicos, aunque también se presentan sistemas plásticos y cerámicos. Entre las aleaciones más comunes para la fabricación de implantes, se encuentran las aleaciones cobalto-cromo, titanio, y acero inoxidable.

Se presentan dos interacciones importantes en el reemplazo de cadera, el movimiento (par de fricción) entre la copa acetabular y la cabeza, así como la fijación que existe entre el implante y el hueso. Éste mecanismo de fijación se da entre la superficie de la cara convexa en la copa acetabular y el hueso de la pelvis, así como entre la superficie del vástago y el fémur.

Para lograr este mecanismo entre la superficie del implante y el hueso, existen diversos métodos, como son la utilización de cementos PMMA (poli-metilmetacrilato) [2], la fijación mediante tornillos y recientemente, la generación de superficies bioactivas.

Por definición un material bioactivo, promueve la formación de un vínculo entre el tejido y el material del implante. Éste mecanismo permite una perfecta integración evitando el movimiento relativo entre las dos interfaces.

Los biocerámicos, en este caso la wollastonita y el TCP (tricalcium phosphate), pueden ser utilizados como recubrimientos, de tal manera que se aprovecha la rigidez del material del implante (aleación ASTM F75), y la bioactividad generada por los recubrimientos en la superficie.

Actualmente, se han desarrollado tecnologías en función a dispositivos LÁSER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Los cuales cada vez están más involucrados en procedimientos quirúrgicos, con diversas fuentes de energía. Un tipo de láser más común utilizado actualmente, es el láser CO<sub>2</sub>, que utiliza como medio de amplificación dicho gas [3].

En el mercado existen diversos sistemas de marcado y texturizado mediante incidencia láser en la superficie de metales, así como también materiales orgánicos. Son utilizados en cirugía ya que su longitud de onda es compatible en absorción con el agua, y por lo tanto con tejidos vivos. La potencia de éste tipo de láser es muy variable, y por lo tanto es utilizada en campos muy diversos. Existen estudios sobre la generación de superficies rugosas en implantes, mediante el uso de éste tipo de láser.

Tomando en cuenta el problema que surge en cuanto a la osteo-integración de las partes del implante en contacto con hueso, el presente trabajo se enfoca en la generación de una superficie bioactiva en el área del implante (cara convexa de copa acetabular y vástago). Utilizando un equipo láser CO<sub>2</sub> para sinterizar una capa de material biocerámico (TCP y wollastonita), para de ésta forma ayudar a la osteo-integración del implante.

## **OBJETIVO GENERAL**

Generar una superficie bioactiva de material biocerámico, utilizando como principales recubrimientos TCP (Tricalcium Phosphate) en un sustrato metálico de aleación ASTM F75 sinterizados mediante láser CO<sub>2</sub>. Se plantea una técnica de recubrimiento manual y sinterizado láser en condiciones humedad y presión ambiente.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Preparación de superficie rugosa para llevar a cabo el recubrimiento cerámico bioactivo.
- Preparación de mezcla para recubrimiento, a partir de materiales biocerámicos, (TCP y wollastonita) en polvo, y agua destilada como aglutinante.
- Recubrimiento de las muestras mediante técnica manual de pincel.
- Marcar las muestras en el área a estudiar con una potencia de 80 W en rayo láser de CO<sub>2</sub> , conseguir una fijación de recubrimiento cerámico, y el mejoramiento en la morfología de la superficie en contacto con el hueso.
- Caracterizar la superficie marcada y recubierta mediante láser CO<sub>2</sub> con diversas técnicas comprobando su adherencia a la superficie y bioactividad.
- Llevar a cabo pruebas in vitro para la evaluación de la bioactividad del recubrimiento cerámico.

## **HIPÓTESIS**

- La incidencia del rayo láser CO<sub>2</sub>, alcanza la temperatura local suficiente para que sea posible la fijación del recubrimiento cerámico sobre la superficie del sustrato de aleación ASTM F75.
- Se generará una rugosidad y capa bioactiva, la cual ayudará al proceso de osteointegración en la superficie de contacto implante-hueso.

## **METODOLOGÍA**

La metodología seguida consta de las siguientes etapas principales:

- Análisis de opciones para generación de recubrimiento.
- Caracterización de muestras para determinar la rugosidad idónea de la superficie del sustrato que permita aplicar el recubrimiento.
- Preparación y recubrimiento de muestras con cerámicos (TCP y wollastonita).
- Marcado láser CO<sub>2</sub> en la superficie de las muestras en condiciones normales ambientales.
- Caracterización de recubrimiento generado, medición de rugosidades y detección de elementos en recubrimiento.
- Pruebas biológicas a las muestras, basadas en una concentración normal 1.0 en suero biológico simulado.

# CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

## 2.1 Reemplazo de Cadera

La articulación de la cadera es una articulación de cavidad y esfera, que deriva su estabilidad a partir de la congruencia de los implantes, y los músculos pélvicos. La articulación de cadera se compone de dos partes principales, la cavidad o copa acetabular y la cabeza femoral [4].

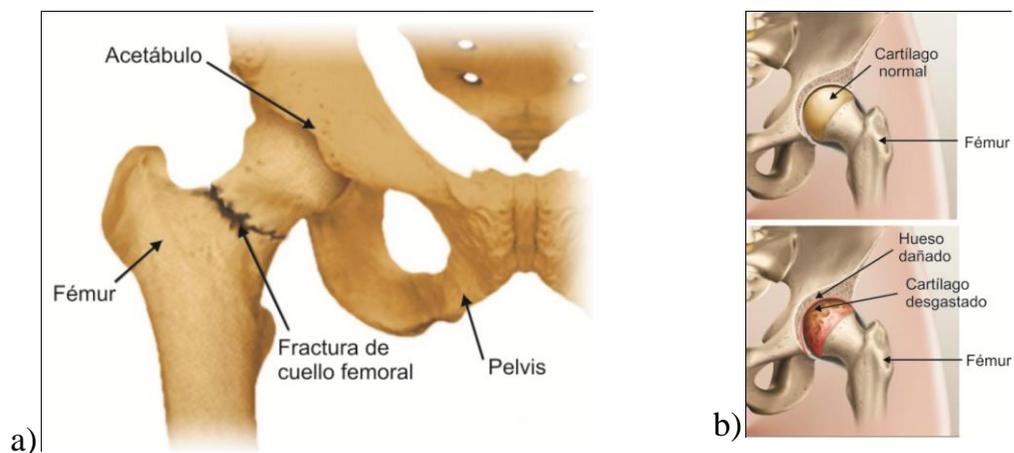


Figura 2.1 Articulación de cadera a) con fractura en el cuello femoral y b) con artrosis.

Los componentes protésicos de cadera están optimizados para proporcionar una amplia gama de movimiento sin choque del cuello de la prótesis en el borde de la copa acetabular para evitar la dislocación. Las características de diseño deben permitir que los implantes soporten cargas que pueden alcanzar más de ocho veces el peso corporal.

Las razones para el reemplazo de cadera son principalmente: fractura del cuello femoral y artrosis. Otras razones de daño en la cadera, pueden ser tumores óseos, enfermedades congénitas y desarrollo de la cadera e infecciones [5].

La artroplastia de cadera, consiste en reemplazar total o parcialmente la articulación con prótesis. En la figura 2.2 pueden observarse las partes principales de la misma [1]. Las configuraciones que puede tener el sistema de prótesis dependen del material con que se fabrica la copa acetabular y la cabeza femoral.

Los pares tribológicos que se encuentran en el mercado son:

- a) **Metal-metal.**- tanto la cabeza como la copa acetabular son metálicas.
- b) **Metal-polietileno.**- la cabeza es metálica y la copa acetabular polietileno.
- c) **Polietileno-cerámico.**- La copa acetabular es de polietileno y la cabeza femoral es de cerámico.
- d) **Cerámico-cerámico.**- tanto la cabeza como la copa acetabular son cerámicas.

La combinación de éstos materiales determina directamente el desgaste que tendrá la prótesis en el paciente, así como su edad, actividad física, peso, etc.



Figura 2.2 Estructura y descripción de una prótesis de cadera común (metal-metal).

La superficie en contacto con el hueso, tanto de la copa acetabular como del vástago, deberán fijarse a él. Éste mecanismo de fijación se lleva a

cabo gracias a la osteointegración que se genera durante la recuperación del paciente después de la operación. La figura 2.3 muestra la estructura de fémur.

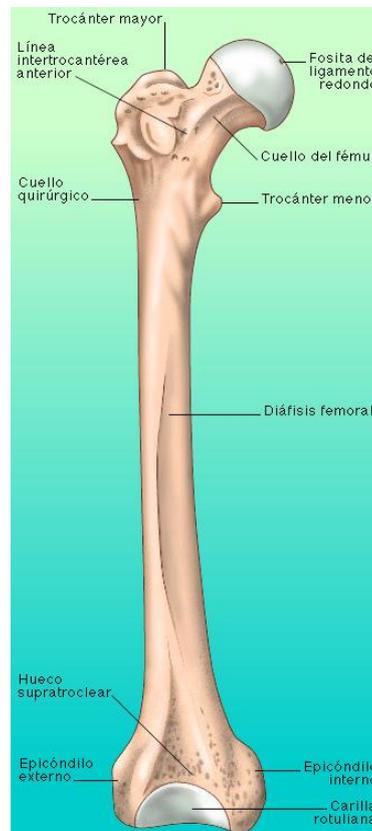


Figura 2.3 Estructura de fémur.

Las prótesis pueden ser:

**Cementadas.**- se utiliza un acrílico para unir la prótesis al hueso (polimetilmetacrilato, PMMA) una de las desventajas de este procedimiento, es que, si es necesario re-operar al paciente, será difícil extraer el vástago cementado para ser reemplazado [6, 7].

**No cementadas.**- éstas prótesis son fijas al hueso mediante un ajuste mecánico, y el anclaje de esta depende del crecimiento del hueso de paciente entre la superficie porosa del implante como puede verse en la figura 2.4. Las ventajas de este tipo de fijación es la preservación del hueso, debido a la apertura mínima en el fémur, así como una mejor osteointegración [2].

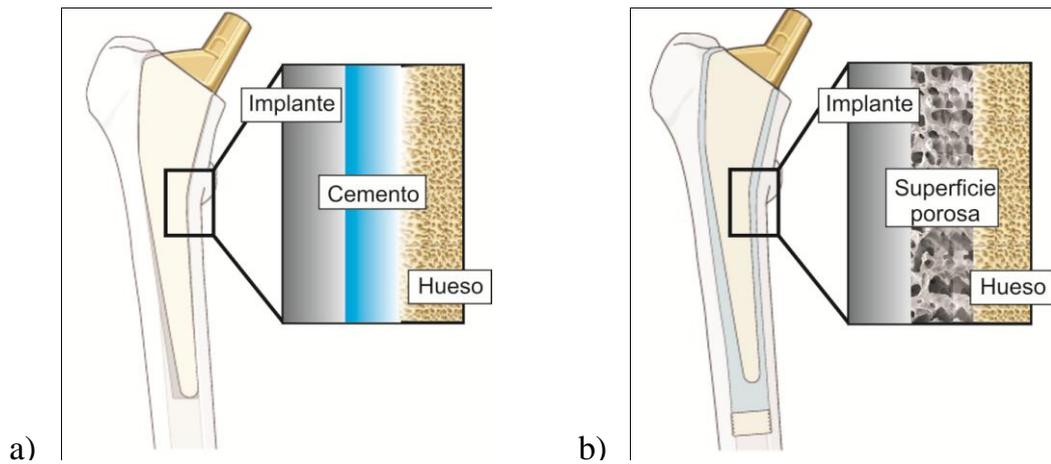


Figura 2.4 Tipos de fijación en prótesis de cadera a) Cementada y b) No cementada.

Al revisar los postoperatorios de dichas técnicas, se encuentra una variedad de resultados muy dispersos, y se llega a la conclusión de que el método de fijación debe ser muy de acuerdo al paciente, principalmente su edad. Sin embargo, se han identificado factores que podrían hacer más eficientes los implantes y disminuirían la posibilidad de un fallo posterior. Dos de éstos factores son la viscosidad del cemento y el acabado superficial del vástago en prótesis cementadas.

Las prótesis no cementadas podrían tener una mala osteointegración con la superficie rugosa del implante, debido a una mala transferencia de esfuerzos al hueso. Si la distribución de tensiones es diferente a su situación antes de la cirugía, el hueso tenderá a modificar su geometría y densidad, dando lugar a una remodelación ósea adaptativa (ROA), que conduce a pérdida de masa ósea, daños en el endostio del hueso femoral, o un caso de reimplantación[2].

## 2.2 Aleaciones biocompatibles

Necesariamente, los elementos protésicos son fabricados actualmente con materiales biocompatibles. Éstos materiales no producen reacciones de rechazo en el cuerpo del paciente. Además de tener ésta característica, los materiales, deben ser resistentes a la corrosión debido a las condiciones de los fluidos con que interactúan.

Sobresalen 3 tipos de aleaciones utilizadas para la fabricación de implantes:

- a.- Cobalto-Cromo, Co28Cr6Mo
- b.- Titanio, Ti6Al4V ó Ti6Al7Nb
- c.- Acero inoxidable 316L

En la tabla 2.1 se presentan las propiedades mecánicas de las aleaciones más comunes.

TABLA 2.1 Propiedades Mecánicas de las aleaciones y metales biocompatibles [8].

<b>Metal o aleación</b>	<b>Esfuerzo de cedencia <math>\sigma_y</math> (Mpa)</b>	<b>Resistencia Mecánica <math>\sigma_t</math> (Mpa)</b>	<b>Elongación %E</b>	<b>Módulo Elástico E (Gpa)</b>
Aleación Co-Cr fundida	450	655	8	248
Aleación Co-Cr trabajada + recocido	379	897	-	242
Ti-6Al-4V recocido	830	895	10	124
Acero Inox 316L	207	517	40	-

## 2.2.1 Aleaciones base Cobalto

Actualmente, las aleaciones Co-Cr-Mo son muy usadas en aplicaciones biomédicas tales como implantes dentales y prótesis de cadera y rodilla, debido a sus propiedades mecánicas y biocompatibilidad. Ésta ha sido asociada a la alta resistencia a la corrosión por la formación espontánea de una película pasiva de óxido que le proporciona estabilidad química y mecánica.

La tabla 2.2 describe los requerimientos químicos de colada según la norma ASTM F75-92.

TABLA 2.2 ASTM F75-92 Cobalto-Cromo-Molibdeno fundida [8].

Elemento	%Mínimo	% Máximo
Cr	27.00	30.00
Mo	5.00	7.00
Ni	.	1.00
Fe	.	0.75
C	.	0.35
Si	.	1.00
Mn	.	1.00
Co	balance	balance

Los dos elementos básicos de las aleaciones Co-Cr forman una solución sólida de hasta 65% Co. El molibdeno se añade para producir granos más finos, lo cual se traduce en una mayor resistencia después de la fundición o forja. El cromo mejora la resistencia a la corrosión.

La tabla 2.3, muestra algunas de las propiedades mecánicas de la aleación ASTM F75.

TABLA 2.3 Propiedades Mecánicas para aleación ASTM F75 en condición de colada [8].

Propiedad	Mínimo
Esfuerzo a la tensión, Psi, (MPa)	95,000 (655)
Esfuerzo de cedencia, Psi, (MPa)	65,000 (450)
Elongación, %	8
Reducción de área, %	8

La aleación Cromo-Cobalto-Molibdeno posee alta resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste.

## 2.3 Biocerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos policristalinos refractarios, usualmente inorgánicos, entre los que se incluyen silicatos, óxidos metálicos, carburos y varios hidruros refractarios, sulfuros y selenuros [4]. Los cerámicos como tales, han sido utilizados por los humanos por miles de años. Hasta hace poco, su uso era algo limitado debido a su fragilidad inherente, susceptibilidad a microfracturas, una resistencia baja a la tensión y baja resistencia al impacto. Sin embargo, a lo largo de los últimos 100 años, las técnicas innovadoras de fabricación de éstos materiales, han llevado a su uso como materiales de alta tecnología, siendo utilizados en diferentes campos de la medicina [9].

En años recientes, los seres humanos se han dado cuenta de que éstos materiales y sus compósitos pueden ser utilizados para aumentar y reemplazar varias partes del cuerpo, especialmente hueso, y es así como los cerámicos utilizados para este fin, son llamados biocerámicos [4, 10, 11]. Su relativa inercia ante el tejido y apariencia cercana a los huesos y los dientes,

los ha vuelto la elección ideal para prótesis dentales y en forma de fibras de compósito, ha demostrado su utilidad en la sustitución de ligamentos y tendones [12, 13].

Para ser clasificado como un biocerámico, un material debe cumplir o exceder las características enumeradas:

- 1.- No debe ser Tóxico
- 2.- No debe ser cancerígeno
- 3.- No debe ser alérgico
- 4.- No debe ser inflamatorio
- 5.- Debe ser biocompatible
- 6.- Debe ser biofuncional en su tiempo de vida en el huésped.

El éxito de un biocerámico implantado, depende de su fijación estable al tejido conectivo. El mecanismo de fijación está directamente relacionado al tipo de respuesta del tejido en la interfaz con el implante [14]. La tabla 2.4 describe los tipos de respuesta del tejido a diferentes materiales en el implante.

TABLA 2.4 Tipos de respuesta en interfaz implante-tejido [14].

<b>Material</b>	<b>Respuesta</b>
Tóxico	El tejido circundante muere
No tóxico y no bioactivo	Se forma un tejido fibroso de grosor variable
No tóxico y bioactivo	Se forma una unión en la interfaz
No tóxico y se disuelve	El tejido circundante lo reemplaza

### **2.3.1 Cerámicos biodegradables y reabsorbibles.**

El concepto del uso de cerámicos sintéticos reabsorbibles como sustitutos de hueso, fue introducido en 1969 [15]. Como el nombre lo implica, se degradan tras su implantación, siendo reemplazado por tejidos endógenos. La velocidad de degradación varía de acuerdo al material del implante. Casi en su mayoría, estos materiales son variaciones de fosfato de calcio. Algunos ejemplos de éstos materiales son aluminio fosfato de calcio, coral, hidroxiapatita, y fosfato tricálcico. El fosfato de calcio puede ser cristalizado en sales como la hidroxiapatita y  $\beta$  whitlockita, dependiendo de la proporción de la relación Ca:P, la presencia de agua, las impurezas, y la temperatura.

Se considera que la forma apatita del fosfato de calcio está estrechamente relacionada con la fase mineral de los huesos y dientes. La parte mineral de éstos elementos, está formada por la forma cristalina de fosfato de calcio, similar a la hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) [96].

La proporción ideal Ca:P es 10:6 y la densidad calculada es 3.219 g/cm<sup>3</sup> [4, 16].

#### **2.3.1.1 Fosfato Tricálcico TCP**

Una forma porosa policristalina de  $\beta$ -fosfato tricálcico [ $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] ha sido usada exitosamente para corregir defectos periodontales y aumentar contornos óseos [17, 18].

El TCP, se prepara mediante un proceso de precipitación húmeda a partir de una solución acuosa de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. El precipitado se calcina a 1150° C durante 1 hora, se muele y se tamiza para obtener las partículas del tamaño deseado para su uso como sustituto de hueso. En la figura 2.5 puede observarse una micrografía electrónica de barrido (500X) de un compuesto TCP-cisteína endurecido. El TCP es generalmente más soluble que la hidroxiapatita sintética, y en la implantación, permite el

crecimiento interno del hueso en buen estado, para finalmente sustituirse por hueso endógeno [4].

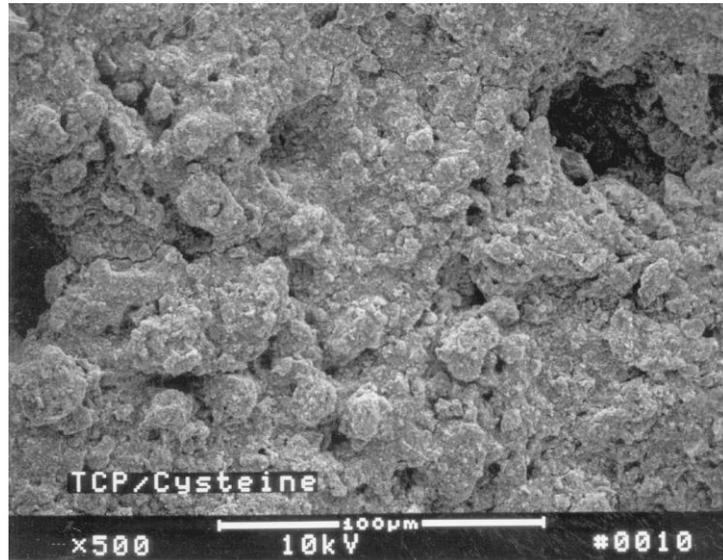


Figura 2.5 Imagen MEB de un compuesto TCP. Las partículas blancas de cisteína se pueden ver en las partículas más grandes de TCP [4].

### 2.3.2 Cerámicos bioactivos

Tras la implantación en el paciente, los cerámicos con superficie reactiva, forman enlaces fuertes con el tejido adyacente. Ejemplos de algunos cerámicos bioactivos son los vidrios densos no-porosos, biovidrio e hidroxiapatitas [19, 20, 21]. Uno de los usos más comunes es el recubrimiento prótesis de metal. Éste recubrimiento propicia una unión más fuerte a los tejidos adyacentes, lo cual es muy importante para la prótesis [11].

Los vitro-cerámicos usados para implantes, son sistemas basados en óxido de silicio con ó sin pentóxido de fósforo. La formación de la cerámica de vidrio se ve influenciada por la nucleación y crecimiento de pequeños cristales ( $< 1\mu\text{m}$  de diámetro), así como su distribución del tamaño

de los mismos. La nucleación de se lleva a cabo a temperaturas mucho más bajas que la temperatura de fusión.

Con el fin de obtener una mayor fracción de la fase microcristalina, el material se calienta a una temperatura apropiada para el crecimiento máximo de los cristales. La deformación del producto, la transformación de fase, o la redisolución de algunas de las fases, se debe evitar. La cristalización es normalmente completa en más del 90% con tamaños de grano de 0.1 a 1 micra. Estos granos son mucho más pequeños que los de cerámicos convencionales.

Los vitrocerámicos desarrollados para implantes, son los sistemas  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  and  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ .

En el sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  se varía las composiciones (excepto  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) para así obtener la mejor combinación que induzca la unión al hueso del paciente. Ésta unión está relacionada directamente con la formación en forma simultánea de un fosfato de calcio y una capa- $\text{SiO}_2$  sobre la superficie, tal como sucede con el Biovidrio 465S. En caso de que la capa rica en óxidos de silicio se forme y la capa de fosfato de calcio se forme después, la unión directa con el hueso no ocurre [4].

Otra forma en que la unión se ve afectada, es cuando no hay formación de película de fosfato. La región aproximada del sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  para la reacción entre el biocerámico y el hueso [22], se presenta en la Figura 2.6 [14].



desde una roca ígnea en contacto con la masa calcárea. La secuencia inicial de procesos metasomáticos es:

talco→tremolita→diópsido→forsterita→wollastonita

Esto explica que la wollastonita naturalmente tenga impurezas de granates, diópsido y calcita. La tabla 2.5 contiene algunas de las propiedades físicas y químicas de la wollastonita.

TABLA 2.5 Propiedades Físicas y Químicas Wollastonita

<b>Etimología</b>	W.H. Wollaston; mineralista inglés (1768-1828)
<b>Composición</b>	48.3% CaO; 51.7% SiO <sub>2</sub> ; % en peso.
<b>Masa molecular</b>	116 g/mol
<b>Densidad</b>	2.8-2.9 g/cm <sup>3</sup>
<b>Punto de fusión</b>	1544° (presión atm)
<b>Color</b>	Generalmente blanco , incoloro en sección delgada
<b>Atacabilidad</b>	Se descompone por ataque con HCl concentrado

La Pseudowollastonita (CaSiO<sub>3</sub>) la forma en alta temperatura de la Wollastonita, muestra en su estructura cadenas de iones de calcio fácilmente removibles por protones [98], como Bailey y Reesman mostraron en su estudio de la cinética de disolución de la wollastonita en sistemas H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. Éste hecho sugiere la posibilidad de la extracción de los iones de calcio de la solución SBF, facilitando la precipitación y la formación de hidroxiapatita en la superficie del material [25].

## 2.4 Osteointegración

Osteointegración fue un término desarrollado P.I. Branemark y sus colegas para indicar la habilidad del hueso del paciente para formar una interface funcional y mecánicamente inmóvil [4].

El hueso es el único tejido capaz de someterse a la regeneración espontánea de la remodelación de su micro y macro-estructura[4]. Esto se logra a través de un equilibrio entre un proceso osteogénico (hueso en formación) y osteoclástico (eliminación de hueso) [26].

La osteointegración deficiente está asociada a la geometría de implante y la técnica operatoria. Debe asegurarse una buena colocación de la prótesis para garantizar la ausencia de movimientos entre el implante y el hueso [27, 11]

En el estudio de las interacciones material-tejido óseo se siguen actualmente 3 formas:

- a) Cambios en la porosidad y microestructura [28]
- b) Reacciones que impliquen reabsorción o sustitución
- c) Reactividad superficial controlada

. El empleo de sustancias inductoras del crecimiento óseo (fosfatos de calcio como la hidroxiapatita [29, 30]), adheridas a la superficie de la prótesis favorecen una osteointegración más rápida si el resto de factores son favorables.

Se ha observado en estudios anteriores que los tejidos del hueso crecen dentro de los poros de un implante cuando éstos tienen un diámetro superior a las 100 micras, asegurando un gran adherencia entre el hueso y el implante [31]. La formación de osteoblastos (células creciendo en el hueso), así como las fibras del hueso (colágeno) y el material que lo constituye (hidroxiapatita) no se producirá a menos que se den una serie de circunstancias en la interfase, tales como: un cambio de razón Na/K, un crecimiento importante de calcio, fósforo, un cambio cíclico de pH, una

variación de tensión de oxígeno así como el desarrollo de un potencial eléctrico negativo [23].

## **2.5 Tecnología Láser**

El rayo láser, acrónimo de Amplificación de Luz por Emisión Estimulada de Radiación (del Inglés Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), se refiere a un tipo de luz especial, producida por un medio amplificante, cuando ocurre el fenómeno físico de emisión estimulada.

Hoy en día, el láser es un artículo producido en masa que se puede encontrar en electrodomésticos comunes, reproductoras de DVD, CD, escáner; e incluso juegan un papel integral en la tecnología médica, haciendo posible cortar y cauterizar ciertos tejidos en una fracción de segundo sin dañar el tejido sano circundante [32].

Ésta tecnología, es actualmente una de las herramientas más usadas a nivel industrial gracias a que facilita y optimiza los procesos de corte, perforado o texturizado de superficies. Muchas de las técnicas para tratar superficies, recurren a herramientas o máquinas encargadas de ejercer fuerza mecánica sobre el material, para de ésta manera obtener el resultado deseado. El rayo láser, en sus diferentes tipos, se distingue porque puede modificar la superficie deseada sin tener contacto con ella, gracias a que las ondas de luz son absorbidas por el material y convertidas en calor, para fundir, vaporizar o quemar [33, 34].

Algunos de los beneficios que presenta la técnica láser son:

- Alta calidad
- Precisión
- Eficiencia

Sin embargo, el rayo láser no es capaz de realizar efecto alguno por lo que tiene que ser dirigido, formado y enfocado. Esto es posible debido a que el rayo láser tiene las siguientes características:

- **Longitud de Onda:** A diferencia de la luz convencional, el rayo láser es monocromático, es decir que todos los fotones tienen la misma longitud de onda lo que les permite agruparse y concentrar su energía en una sola dirección y en un solo punto.
- **Baja divergencia:** las ondas de luz son prácticamente paralelas, esto genera un margen de error mínimo al realizar cortes o marcados.
- **Poder de densidad:** : ( $\text{watt}/\text{cm}^2$ ) Es mayor que una fuente de luz convencional.

### 2.5.1 Láser CO<sub>2</sub>

Su luz tiene una longitud de onda de 10,600 nm, alcanzando el espectro infrarrojo. La luz es creada en una mezcla de gas compuesta por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), Nitrógeno (N<sub>2</sub>) y Helio (He), en la que la molécula del primero emite la luz láser, mientras los otros gases soportan su proceso.

Hay modos de operación de éste tipo de láser: como un rayo continuo o como pulsos, siendo más común y accesible el modo continuo [35, 36]. La capacidad de absorción del material tratado con láser y su la conductividad del calor determinan su comportamiento al ser procesado.

La ruta del rayo está totalmente encerrada para prevenir que partículas pequeñas del rayo se esparzan y es conducido a través de tubos con la ayuda de espejos que desvían y configuran el rayo. Estos espejos comúnmente son de tipo multicapa fabricados en silicio, molibdeno, y oro,

formando parte de las refacciones más costosas y recurrentes, por su uso en éstos equipos.

Partes básicas de equipo Láser:

- **Mecanismos de conducción** que transportan los componentes y la pieza de trabajo.
- **Unidad de láser** que produce el rayo con la adecuada longitud de onda y poder suficiente.
- **Guía de rayos** para orientar la forma y proteger la ruta del rayo.
- Una cabeza de corte que centra el rayo del láser y a través del cual el gas de corte es suministrado.
- **Soporte** que carga la pieza de trabajo.
- **Sistema de extracción y de filtro** para atrapar gases y residuos producidos durante el corte.
- **Cabina de seguridad** para proteger al operador de reflejos de radiación.

## 2.6 Recubrimientos

Un recubrimiento puede ser definido como "una región superficial de un material con propiedades diferentes de las del material base" [37]. Los objetivos que se pretenden obtener con el empleo de los recubrimientos son básicamente reemplazar, modificar y/o lubricar superficies.

El uso del recubrimiento permite que el material base sea optimizado para objetivos tales como resistencia mecánica, ligereza, etc., mientras que la superficie es optimizada para la resistencia al desgaste, a la fricción, o como aislamiento térmico o eléctrico entre otras aplicaciones.

Factores de importancia en la calidad de un recubrimiento:

- Reacciones químicas entre las partículas
- Tamaño de partículas (influye en la transferencia de calor)
- Forma de la pieza

- Ángulo de incidencia
- Distancia de proyección

El uso en implantes está enfocado a crear recubrimientos bioactivos en aleaciones comúnmente utilizadas, esto para crear un medio propicio para la formación de hueso. Hay diferentes técnicas utilizadas para la aplicación de recubrimientos en implantes, siendo más común la proyección por plasma, un proceso de alta temperatura por la que materiales que contienen fosfato de calcio, son proyectados sobre un sustrato adecuado [38].

Durante la deposición del recubrimiento queda entre las partículas aire atrapado, lo que da lugar a recubrimientos con cierta porosidad. Los materiales porosos tienen una alta relación de área superficial a volumen. Cuando los materiales porosos se utilizan en aplicaciones de biomateriales, es probable que sea mayor la biocompatibilidad que para un material homogéneo [4, 39]. Al realizar la proyección en el vacío, desaparece el principal origen de la porosidad, el aire, siendo la velocidad de las partículas más elevada, lo cual origina depósitos más lisos, densos y libres de poros, y por lo tanto menos biocompatibles.

# **CAPÍTULO III. EXPERIMENTACIÓN**

## **3.1 Introducción**

En el presente capítulo se describe la experimentación, que consistió en la obtención de muestras con recubrimiento bioactivo mediante sinterización láser CO<sub>2</sub>. El proceso consistió en la preparación de los sustratos, la selección de rugosidad idónea para la aplicación del recubrimiento en forma de pasta (antes de la sinterización láser), la selección de la potencia idónea para el marcado según los resultados en su adhesión y la obtención de procedimiento para la realización de pruebas biológicas.

## **3.2 Plan Experimental**

En la figura 3.1 se presenta un diagrama esquemático en donde se plasman los pasos que se siguieron durante la experimentación.

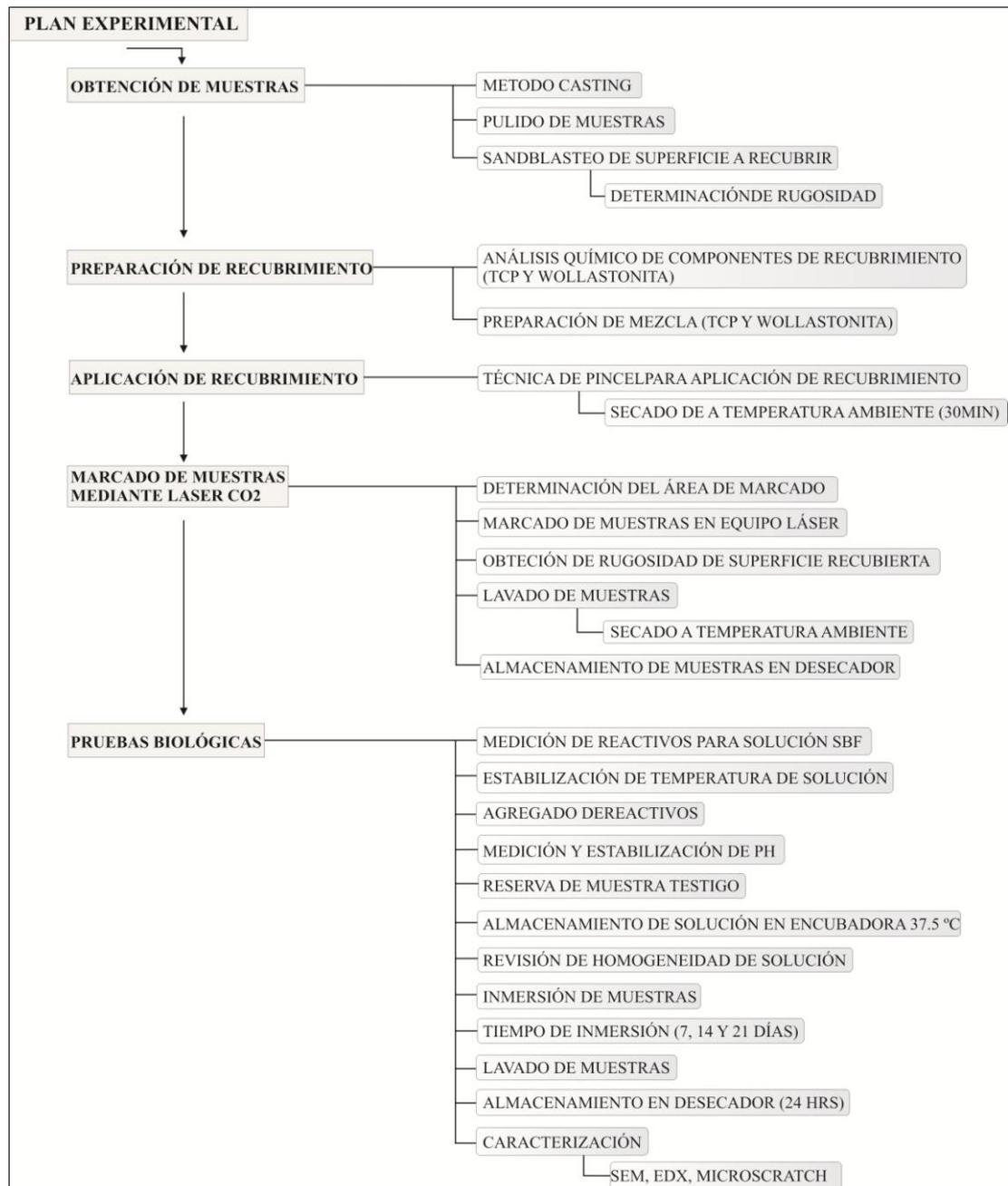


Figura 3.1 Esquema de plan experimental.

### 3.3 Obtención de Muestras

Las muestras fueron preparadas por método casting, Aleación ASTM F75 (Ver Anexo 1) en forma de pastillas con un diámetro de 20 mm de diámetro y 6 mm de grueso. Éstas medidas fueron consideradas por facilitar su fabricación, montaje, y manipulación durante el marcado en equipo láser, además de suficiencia en los diferentes métodos de caracterización que se llevarían a cabo posteriormente (pruebas de Microscratch, rugosidad, Microscratch, etc.).

La figura 3.2 muestra una imagen ilustrativa en donde se observan las medidas del sustrato, así como una fotografía de una muestra después de ser modificada superficialmente por técnica sandblast.

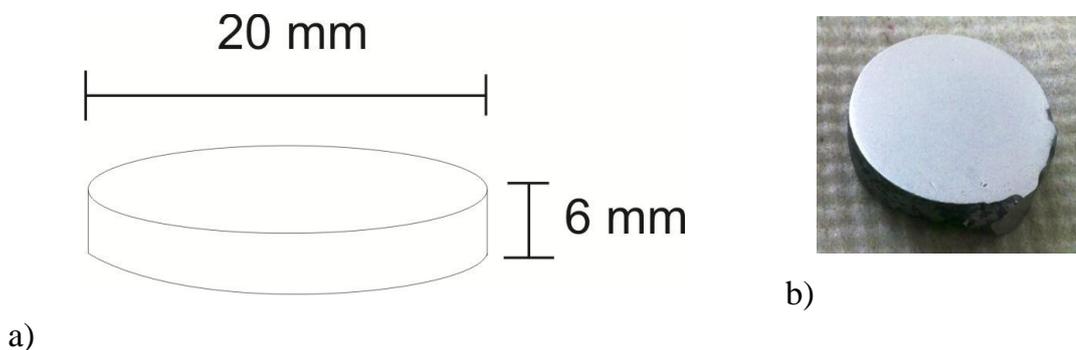


Figura 3.2 Probeta utilizada, Aleación F75-01. a) Medidas, b) Acabado superficial satinado, mediante sandblasteo ( $R_a=0.397$ )

Para establecer la rugosidad deseada en la superficie de la probeta, que permitiera un anclaje mecánico al momento de recubrir con la pasta de biocerámico, se hicieron pruebas con probetas pulidas a diferentes acabados con lija desde No.500 a acabado espejo y otras utilizando técnica de sandblasteo. Para obtener en la superficie de la probeta el acabado sandblast deseado, la pieza fue pulida con lija 80, 120 y 320. Posteriormente, se realizó el sandblasteo de la superficie a recubrir con el equipo descrito en la figura 3.3.



Figura 3.3 CS48 Sandblast Cabinet. Equipo utilizado para la generación de superficie satinada en la probeta.  $Ra=0.397\mu m$ .

En las pruebas realizadas con el recubrimiento, las muestras con acabado espejo eran incapaces de retener la mezcla, por lo que se hicieron pruebas con diferentes grados de lija así como acabados mediante técnica de sandblasteo, siendo ésta última le mejor opción, debido a la rugosidad que se genera en el proceso, así como la fijación de la mezcla en el sustrato, antes de ser sinterizada, facilitando así su marcado en la máquina láser. El abrasivo y grado en la técnica de sandblasteo fue perla de vidrio, en tamaño 50-70.

Posterior al sandblasteo, se midió la rugosidad de las probetas, utilizando un perfilómetro Zeiss Sufcom 2000. Comparando los acabados espejo contra el acabado satinado que dio el tratamiento abrasivo.

### 3.4 Granulometría de recubrimientos

La evaluación del recubrimiento se compuso de dos variables: Wollatonita y TCP. Ambos materiales, en polvo, por lo que se realizó una caracterización mediante mallas para tener una idea de su tamaño de partícula.

La figura 3.4 muestra una fotografía durante la realización del test de malla. Esto realizado en las instalaciones de División de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Civil.



Figura 3.4 Test de malla de Wollastonita y TCP

Con el test, se concluyó que ambos materiales son de un tamaño fino de partícula, ya que ambos pasaron la malla No. 200 sin residuos. Su morfología favoreció la preparación de la pasta y por lo tanto su aplicación como recubrimiento.

### 3.5 Preparación de recubrimiento

Se realizó un análisis químico a los cerámicos utilizados como recubrimiento para la generación de la superficie bioactiva. Las tablas 3.1 y 3.2 muestran la composición de la Wollastonita y el TCP (tricalcium phosphate) respectivamente.

TABLA 3.1 Composición química de wollastonita utilizada en recubrimiento bioactivo.

Composición Química	CaSiO <sub>3</sub>
Componente	Valor (% de óxido en peso)
CaO	45.5
SiO <sub>2</sub>	53.19
Na <sub>2</sub> O	0.31

TABLA 3.2 Composición química de TCP (tricalcium phosphate) utilizado en recubrimiento bioactivo.

Composición Química	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> )
Componente	Valor (% de óxido en peso)
CaO	53.29
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	46.56
Na <sub>2</sub> O	0.125
SiO <sub>2</sub>	0.020

Posteriormente, se llevó a cabo la preparación de las pastas para los recubrimientos. Se realizaron diversas pruebas mediante la técnica de aplicación con pincel. De acuerdo a estas pruebas, se establecieron las condiciones de ambas (wollastonita-H<sub>2</sub>O y TCP-H<sub>2</sub>O), para que el recubrimiento se adhiriera a la superficie en húmedo. Las condiciones de la aplicación del recubrimiento fueron las siguientes:

- Pasta: Relación TCP: H<sub>2</sub>O y w:H<sub>2</sub>O consistencia viscosa.
- Técnica: Pincel 3/8 cerdas de Nylon
- Grosor de capa de recubrimiento aplicado: 30 a 60 μm aprox.

En la tabla 3.3 se encuentran las relaciones wollastonita: agua y TCP:agua, para la pasta.

TABLA 3.3 Relaciones de componentes en pasta para recubrimiento.

Recubrimiento	Descripción	Cantidad de reactivos
TCP	Pasta TCP:agua	TCP= 2.5gr H <sub>2</sub> O=2ml
w	Pasta wollastonita:agua	W=2.5 gr H <sub>2</sub> O=2ml

El recubrimiento realizado en las probetas, se dejó secar durante 30 min a temperatura ambiente, para después ser almacenadas en un desecador, y posteriormente llevar a cabo el recubrimiento sinterizado mediante láser. Al secarse las probetas recubiertas, éstas presentaron un buen resultado en cuanto a la homogeneidad y buena distribución del recubrimiento en toda la superficie a marcar. La figura 3.5 muestra algunas de las probetas luego del secado.

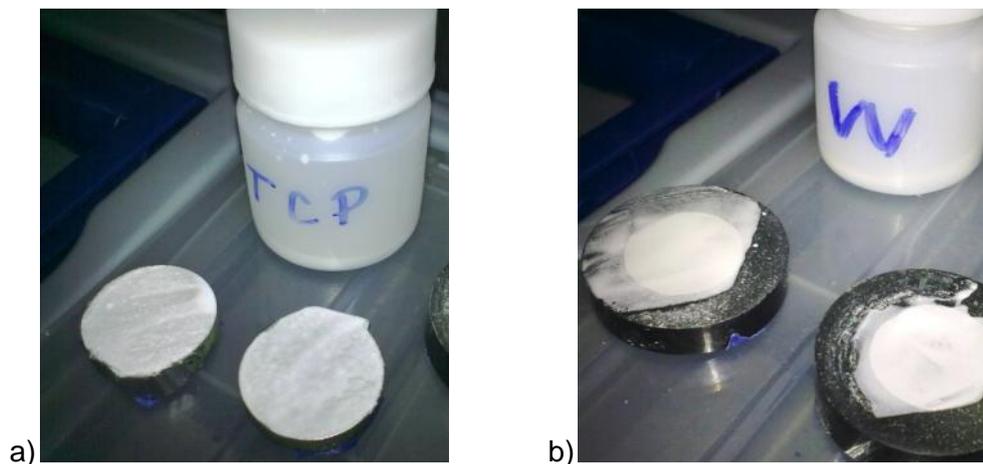


Figura 3.5 Muestras recubiertas con pasta mediante técnica de pincel a) TCP:H<sub>2</sub>O ; b) w:H<sub>2</sub>O.

### 3.6 Marcado de muestras con equipo Láser CO<sub>2</sub> 80W

Se determinó conveniente realizar en la probeta, un marcado circular de 1cm de diámetro para facilitar así la operación del equipo láser, y de esta manera también contar con las dimensiones necesarias para posteriores análisis.

El equipo láser utilizado, se describe a continuación (Figura 3.6):

**MODELO ML12090**

**Área de trabajo:** 120 x 90 cm

**Potencia máxima:** 80W

**Medio amplificador:** Tubo de vidrio sellado CO<sub>2</sub>

**Velocidad máxima de grabado:** 64 m/min (dependiente del material a grabar)



Figura 3.6. Máquina láser CO<sub>2</sub> utilizada para la sinterización de los recubrimientos.

El marcado de las muestras se realizó a una temperatura de 22°C, con una velocidad de marcado de 100 mm/seg. La figura 3.7 presenta el sinterizado del recubrimiento.

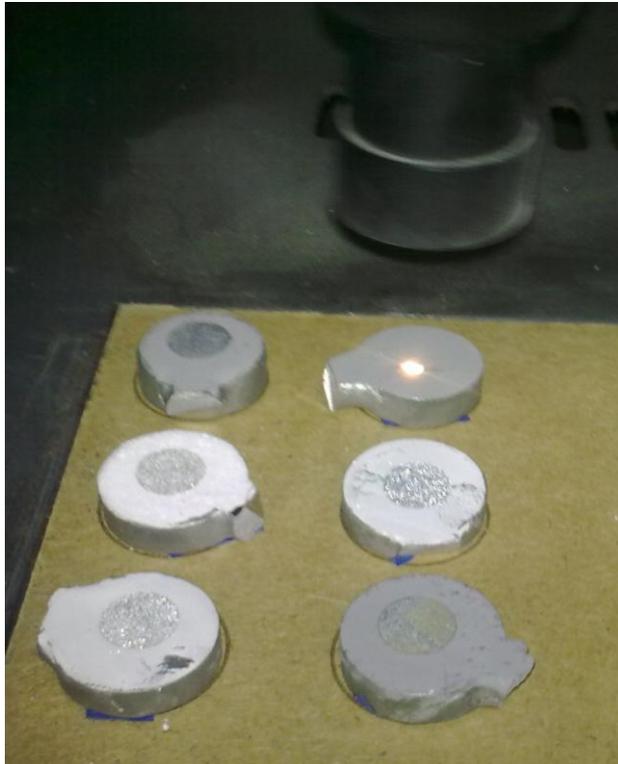


Figura 3.7 Sinterizado láser de recubrimientos, área circular 10mm diám.

El diámetro del spot que incide sobre el recubrimiento, es de 0.0762 a 0.127 mm, por lo que en las muestras, el rayo incide en la totalidad de la superficie circular describiendo una trayectoria “raster” o zig-zag, manteniendo un paso XY. La figura 3.8 representa la trayectoria seguida por el rayo incidente en el recubrimiento.

Posterior al sinterizado, las muestras se limpiaron con agua destilada, para quitar el exceso del recubrimiento, (aquél que no fue marcado mediante láser), y se dejaron secar a temperatura ambiente, durante 1 hora, para luego ser almacenadas en un desecador. Luego de su almacenamiento, algunas muestras, fueron extraídas para medir la rugosidad media generada en la superficie por el recubrimiento sinterizado de TCP y wollastonita, estas muestras sólo se utilizaron para éste propósito.

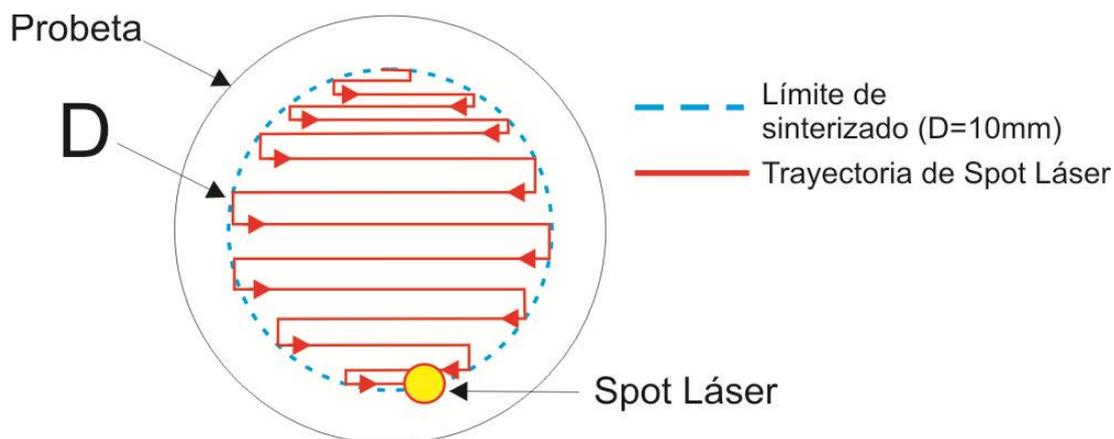


Figura 3.8 Trayectoria que sigue el rayo láser al incidir sobre el recubrimiento, con una velocidad de 100 mm/seg.

### 3.7 Pruebas Biológicas *IN VITRO*

Para la caracterización de bioactividad *in vitro* se utilizó una solución con concentración iónica similar a la del plasma sanguíneo humano 1.0 SBF (simulated body fluid) [39]. La tabla 3.4, muestra la concentración iónica del SBF así como del plasma sanguíneo humano.

TABLA 3.4 Concentración iónica en SBF y plasma sanguíneo humano.

Concentración (mM/dm <sup>3</sup> )								
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
SBF	142	5.0	1.5	2.5	147.8	4.20	1.0	<b>0.50</b>
Plasma	142	25.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	<b>0.50</b>

La solución fue preparada de acuerdo a la Tabla 3.5 para preparar 2 litros a concentración normal. La figura 3.9 muestra el modelo del frasco de plástico utilizado para la inmersión de muestras [18].

TABLA 3.5 Concentración iónica en SBF y plasma sanguíneo humano.

Reactivo	2 litros		
	SBF	1.4 SBF	1.5 SBF
NaCl	15.992	22.388	23.988
NaHCO <sub>3</sub>	0.7	0.98	1.05
KCl	0.448	0.6272	0.672
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.456	0.6384	0.684
MgCl <sub>2</sub>	0.61	0.854	0.915
HCl 1N	70	70	70
CaCl <sub>2</sub>	0.786	1.0304	1.404
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.142	0.1988	.213
TRIS	12.114	16.9596	18.171

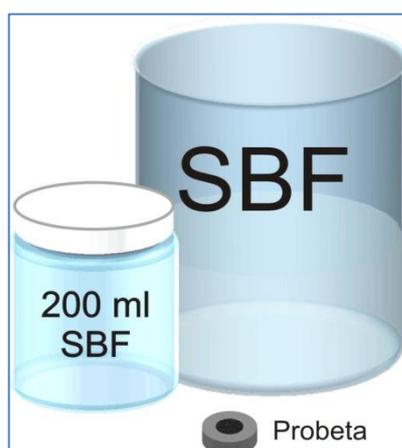


Figura 3.9 Representación de frasco y solución, utilizados para la inmersión de las muestras.

Para la preparación de la solución se agregaron consecutivamente los reactivos mostrados en la tabla 3.5, en ese orden, siendo pesados en una báscula de laboratorio con ayuda de una cuchara y espátula.

Éstos reactivos, fueron diluidos en agua desionizada (sin sales) con ayuda de un agitador. El vaso de precipitados donde se preparó la solución estuvo siempre sobre una base térmica, y se monitoreó su temperatura con un termómetro de laboratorio acoplado mediante una pinza al vaso [40]. La temperatura oscilaba entre los 35 y 40° C. La figura 3.10 muestra una fotografía del procedimiento.

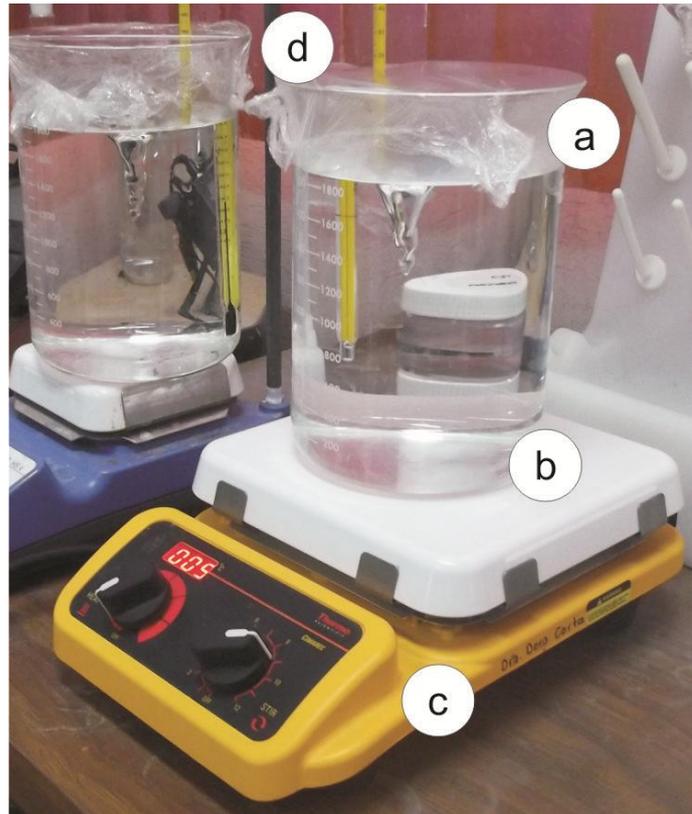


Figura 3.10 Algunos componentes durante el procedimiento de preparación de solución SBF. a) Vaso de precipitados (solución), b) agitador inmerso, c) calentador, d) termómetro.

Al terminar de diluir los reactivos, se midió el pH, y éste fue estabilizado hasta tener un valor cercano a 7.4 (por las condiciones en el cuerpo humano) utilizando el componente TRIS, el cual es un compuesto orgánico, conocido como TRIS (hidroximetil)aminometano y de fórmula  $((\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2)$  utilizado en bioquímica como búffer para alcanzar el pH deseado. Se agregó este compuesto diluyéndolo antes en agua, y se agregó a la solución mientras se medía al mismo tiempo el pH con el electrodo. La figura 3.11 muestra una fotografía donde podemos apreciar la solución que se preparó con 80 ml de agua desionizada y 12.114 gr de TRIS.



Figura 3.11 Solución TRIS para estabilización de PH

Al obtener el pH deseado, se almacenó la solución en un refrigerador común, para dejarlo reposar durante 3 días. Después de este tiempo, se verificó que no presentara ningún tipo de precipitado o contaminación bacteriana para poder ser utilizado en el test de bioactividad. Según biografía citada sobre preparación de pruebas biológicas, debido al tamaño de la probeta, es recomendado sumergir las probetas en un volumen de agua de alrededor 150-200ml. Para la presente prueba, se utilizaron recipientes plásticos con capacidad 200ml. Éstos recipientes fueron lavados con ácido (HCl) y agua desionizada y etiquetados, según el plan experimental de la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Plan experimental son distribución de tiempo en prueba biológica.

Tiempo de inmersión (Días)	Recubrimiento de probetas				
	Control (Sin recubrimiento)	Wollastonita	TCP	THTCP	THW
7	C1	W1	TCP1	THTCP1	THW1
14	C2	W2	TCP2	THCTP2	THW2
21	C3	W3	TCP3	THTCP3	THW3

En total, se prepararon 6 litros para llevar a cabo las pruebas a 1, 2 3 semanas. Comprendiendo el cambio de SBF por semana, para las probetas que así lo marcaban.

Al sumergir las probetas en la solución, se selló el recipiente con tapa de rosca, y se almacenó en una incubadora en la cual permanecería el periodo de prueba con temperatura regulada a 37.5°C. La figura 3.12 presenta la incubadora en que se almacenaron las muestras.

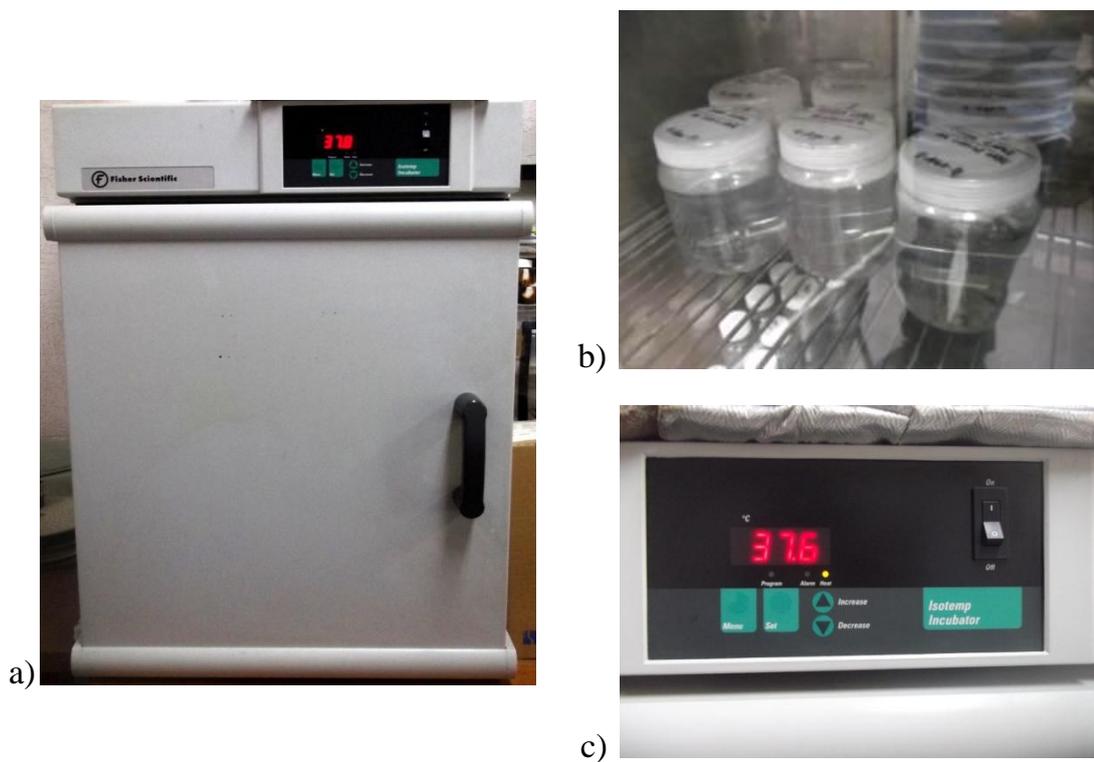


Figura 3.12 a) Incubadora Fisher Scientific, b) probetas almacenadas sobre las parrillas de la incubadora, c) Panel de control y display de incubadora

Al finalizar el periodo de inmersión de cada probeta, éstas fueron lavadas con agua desionizada y almacenadas en un desecador, para su conservación y próximo análisis.

## **3.8 Caracterización de materiales y muestras**

A continuación se describen las técnicas y los equipos utilizados para la caracterización de las muestras a lo largo de la experimentación. Entre los laboratorios visitados para la utilización de los equipos y análisis se encuentran la UANL, CINVESTAV Saltillo, además de laboratorios externos.

### **3.8.1 Análisis químico**

Para la realización de los dos tipos de recubrimientos con que se trabajo se utilizaron dos compuestos: TCP ( tricalcium phosphate) y Wollastonita.

A ambos se les realizó análisis químico para determinar su composición, y entre los equipos utilizados se encuentran un espectrómetro de absorción atómica Unicam 69, un espectrómetro de plasma de chispa inducida Ash Scam 16 atom y un espectrofotómetro de UV-Visible Beckman DU-70. Ésta caracterización se vió necesaria debido a la influencia que presenta la composición en las pruebas biológicas realizadas con la solución biológica simulada (SBF) *in vitro*.

### **3.8.2 Estereoscopio**

Se utilizó el equipo System 250 Stereo Zoom Microscope marca Luxo para la observación de la superficie de recubrimiento ya sinterizado, ya que al presentar rugosidad, se limitó el uso de la microscopía óptica por cuestiones de enfoque.

### **3.8.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

El equipo utilizado en ésta caracterización, microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL, modelo JSM-6510LV, se obtuvieron imágenes de la superficie no recubierta (sandblasteada), y posteriormente se analizó la morfología del recubrimiento sinterizado mediante rayo láser, identificando el cambio que hubo en el material del recubrimiento.

Además al terminar las pruebas biológicas se identificaron los indicios de compuestos relacionados con una buena respuesta biológica en la simulación con solución biológica simulada (SBF). Se obtuvieron imágenes tanto en electrones retrodispersados como secundarios. Éste equipo está ubicado en las instalaciones de Posgrado en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL.

### **3.8.4 Difracción de rayos X (DRX)**

Éste análisis se llevó a cabo en la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL, para determinar el grado de cristalinidad de las muestras de Wollastonita.

### **3.8.5 Energía Dispersa de Rayos (EDX)**

Se utilizó el equipo analizador de energía dispersa de rayos X (EDX) EDAX, con Software EDAX Genesis acoplado al microscopio electrónico de barrido para analizar las muestras y obtener una idea sobre la composición de las mismas.

# CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 4.1 Análisis químico

### 4.1.1 Aleación F-75

El presente estudio se centra en la mejora de la superficie de contacto de un implante de cadera con el hueso del paciente, para favorecer así su fijación y osteo-integración. Dicho implante, formado por la aleación F75-01, de la cual, en la tabla 4.1 se presenta su composición química.

Tabla 4.1 Composición Química (%peso) de aleación estudiada (ASTM F75)

Elemento	Cr	Mo	C	Si	Mn	Ni	W	Fe	Co
% Peso	29.83	6.24	0.24	0.83	0.299	0.7	0.33	2.23	Bal.

Como se mencionó en los antecedentes, la aleación en cuestión tiene una alta resistencia a la corrosión debido a la formación espontánea de cromita en su superficie y a su composición por molibdeno. EL exceso de % en peso de Fe, se debió a contaminaciones por leve disolución de la cuchara de acero inoxidable, sin embargo, esto no afecta significativamente de acuerdo a previas investigaciones [41].

### 4.1.2 Caracterización de compuestos de recubrimiento

Durante el desarrollo de la experimentación se utilizaron 2 muestras de Wollastonita y una muestra de TCP, los resultados de análisis químicos para cada compuesto son los siguientes (% en peso):

- **Polvo 1 Wollastonita:** 45.5% CaO, 53.19% SiO<sub>2</sub>, 0.31% Na<sub>2</sub>O y 1% H<sub>2</sub>O
- **Polvo 2 Wollastonita:** 42.55% CaO, 52.24% SiO<sub>2</sub>, 0.051% Na<sub>2</sub>O, 0.7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.767% MgO, 0.28% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.009% TiO<sub>2</sub>, 0.21% K<sub>2</sub>O, 1.3% PPI (Perdida Por Ignición).
- **TCP:** 53.29% CaO, 46.56 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.125% Na<sub>2</sub>O, 0.020% SiO<sub>2</sub>

En la figura 4.1, se pueden apreciar los resultados en DRX para el polvo 1 de Wollastonita, el cual presentaba una composición de mayor pureza, y donde podemos distinguir la morfología tipo agujas.

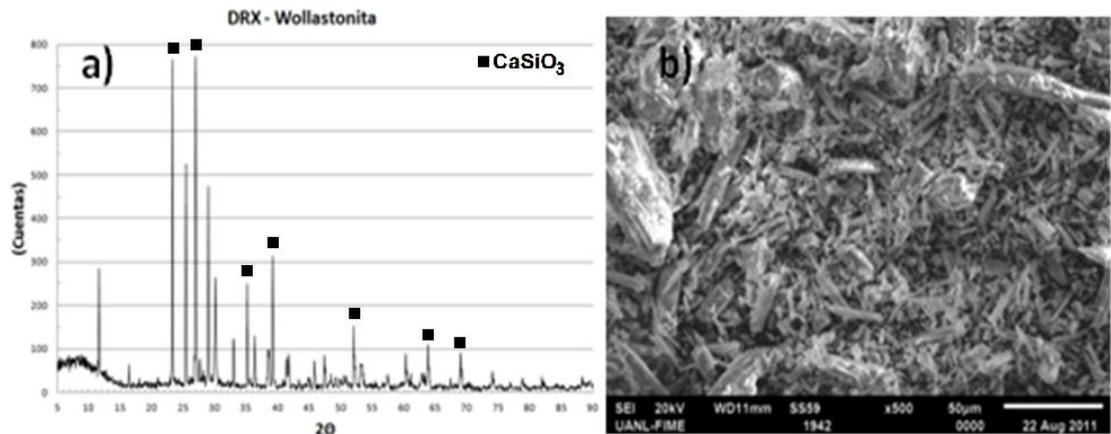


Figura 4.1 Difracción rayos X, wollastonita

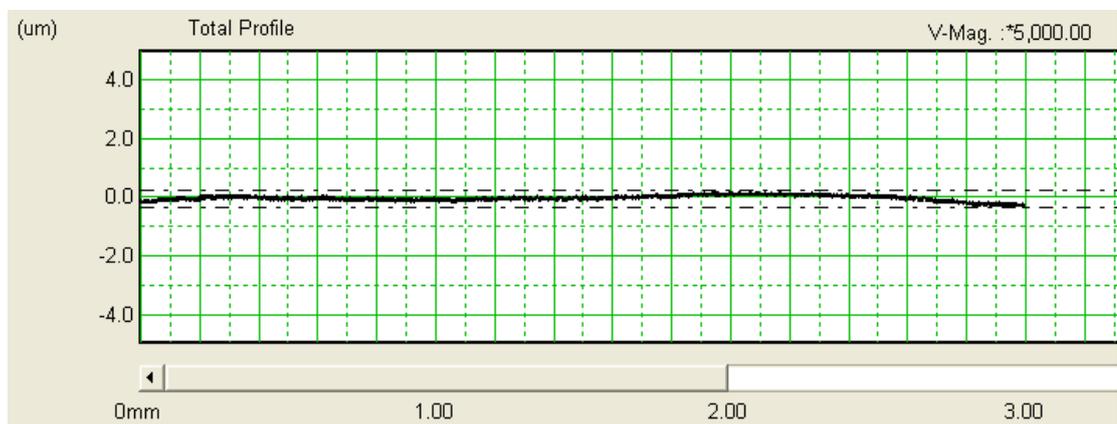
Durante la experimentación en el marcado láser de las muestras, se presentó la dificultad de medir la temperatura alcanzada en la superficie, por lo que mediante algunas imágenes de MEB, se pudo determinar que posiblemente la wollastonita tuvo el cambio alotrópico parcial a Pseudowollastonita, llegando a más de los 1125 ° C.

Es importante recalcar la transformación de Wollastonita a pseudowollastonita por el hecho de que la temperatura de metal sobrepasa los 1125°C donde se da el cambio alotrópico, pero menor a los 1570°C, punto de fusión de la wollastonita

## 4.2 Rugosidades

Según se observó en el rugosímetro Zeiss Sufcom 2000.\* Las gráficas obtenidas en el rugosímetro pueden ser observadas en la figura 4.3.

La Figura 4.2 b), muestra el acabado alcanzado, antes del recubrimiento. Puede observarse, que al pasar de acabado espejo a sandblasteado, la rugosidad de la superficie en las probetas es significativamente mayor.



a) Perfil de superficie acabado espejo Ra: 0.030 $\mu$ m

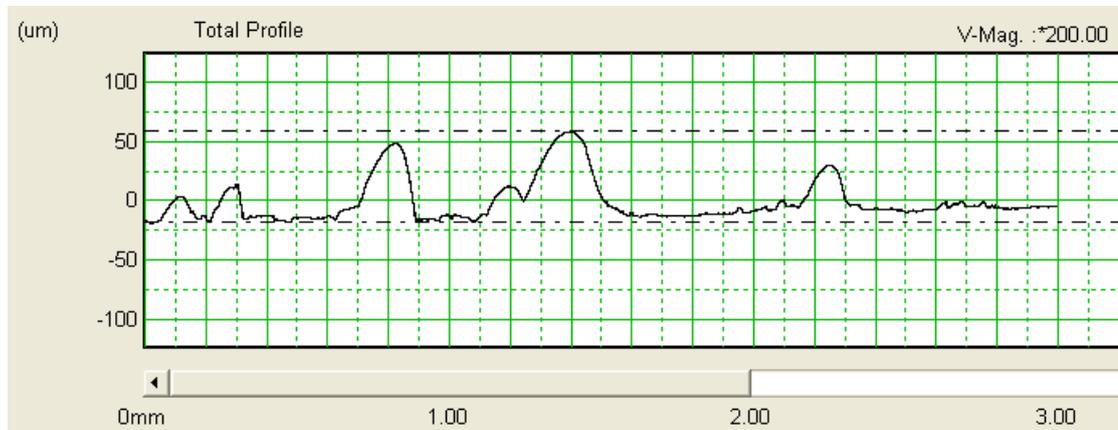


b) Superficie sandblasteada Ra:0.397 $\mu$ m

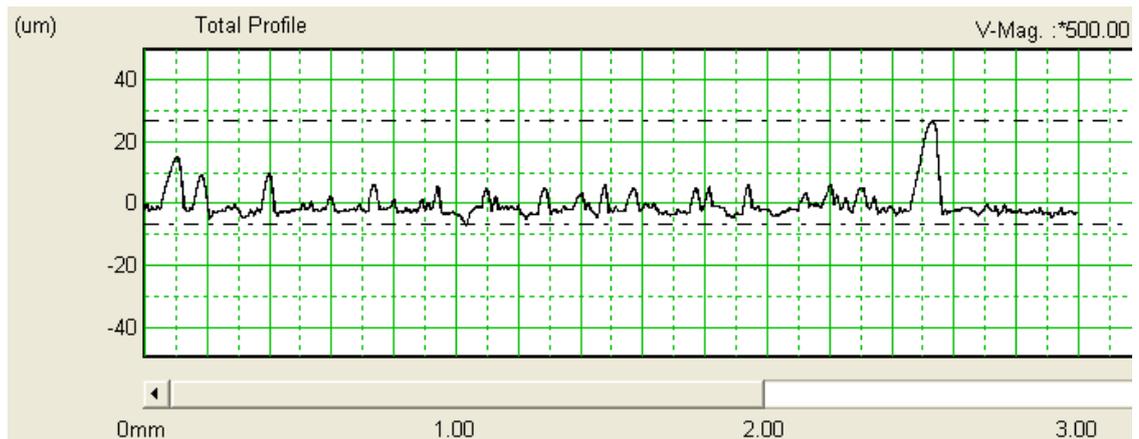
Figura 4.2 Rugosidad media en a) superficie con acabado espejo y b) sandblasteada, en la probeta, medida con el rugosímetro Zeiss Sufcom 2000.

Una vez que las probetas fueron tratadas mediante láser, se observaron los perfiles de rugosidad para cada grupo de probetas

recubiertas, se midieron las rugosidades de los recubrimientos, Wollastonita y TCP. (Figura 4.3). Se tomaron valores medios del total de muestras tanto con recubrimiento de Wollastonita como de TCP.



a) Perfil de superficie recubierta wollastonita, sinterizada, Ra: 3.593  $\mu\text{m}$



b) Perfil de superficie recubierta TCP, sinterizada, Ra: 2.126  $\mu\text{m}$

Figura 4.3 Rugosidad de recubrimiento sinterizado por láser.

Se puede observar un incremento importante en la rugosidad de la superficie. El incremento en la rugosidad a partir del acabado espejo fue de 5 veces para las muestras con aplicación de recubrimiento TCP, y de 9 veces para la wollastonita. La diferencia de rugosidades para ambos recubrimientos se atribuye a la diferencia de tamaños de partículas las cuales se pudieron notar en microscopía óptica.

### 4.3 Pruebas Biológicas

En la figura 4.4, se presentan micrografías obtenidas por MEB correspondientes a la muestra de control con tiempos de inmersión para 1, 2 y 3 semanas. Fueron observadas manchas negras en la superficie de las probetas, en donde se realizó EDX en las muestras de control a 2 semanas de inmersión, donde eran, más evidentes las manchas.

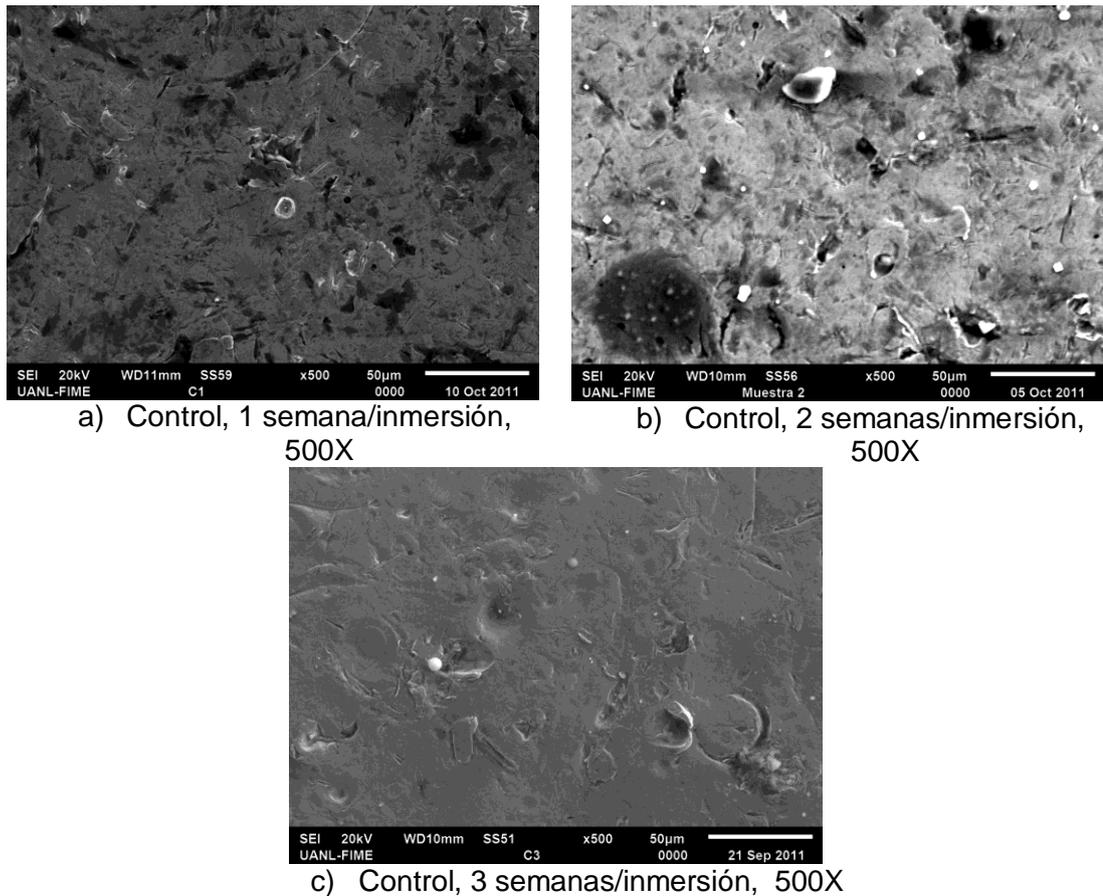


Figura 4.4 Micrografías obtenidas por MEB para superficies de probeta Control.

En la figura 4.5 a y b se observa el espectro EDX de las manchas negras mencionadas, y se detecta la presencia de Si y Cl, lo cual puede ser atribuido a residuos remanentes del lavado de las muestras.

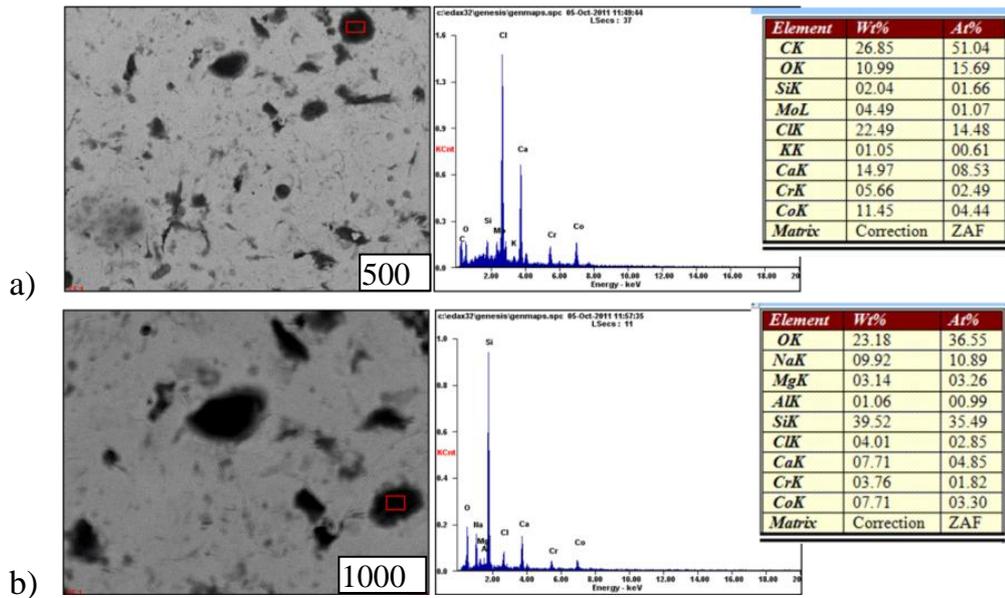


Figura 4.5 Espectro EDX de Probeta de Control 2 semanas de inmersión

Para verificar la formación de algún compuesto indicador de bioactividad aún sin la capa de recubrimiento, se analizó la muestra a 3 semanas de inmersión de la muestra control. En la figura 4.6 se presentan espectro EDX para esta condición. Los resultados mostraron formación de compuestos Ca-P en conjunto con residuos (Si,Cl). En el inciso b) se puede obtener una relación Ca/P a partir del espectro EDX, siendo de 1.2956 at/at y 1.676 w/w.

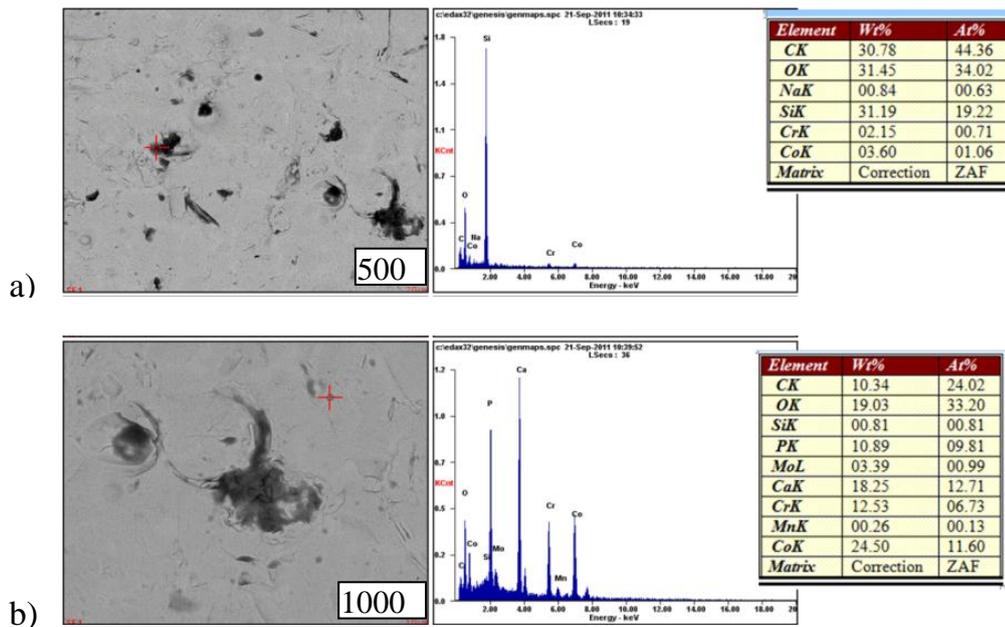


Figura 4.6 EDX en Probeta de Control 3 semanas de inmersión

En el grupo de las probetas recubiertas con fosfato tricálcico (TCP), se presentaron algunos inconvenientes, ya que en los casos de 1 y 2 semanas de inmersión, el recubrimiento se desprendió y se diluyó en la solución SBF. Esto se debió a que las condiciones de marcado no generaron la adhesión suficiente del recubrimiento. En la sección de recomendaciones se proponen algunas mejoras en cuanto a las condiciones de marcado de las probetas.

En la figura 4.7, se observan los resultados para una probeta con recubrimiento TCP-agua a 3 semanas de inmersión. En el inciso a), imagen MEB a 500X, se presenta la formación de compuestos Ca-P localizada en zonas muy pequeñas y dispersas. Esto también pudo haberse promovido a la pobre adhesión lograda para este recubrimiento. La figura 4.7 b), muestra el espectro EDX realizado en uno de los depósitos localizados en la superficie de la probeta. La relación Ca/P de ésta zona fue de 2.127 w/w y 1.644 at/at.

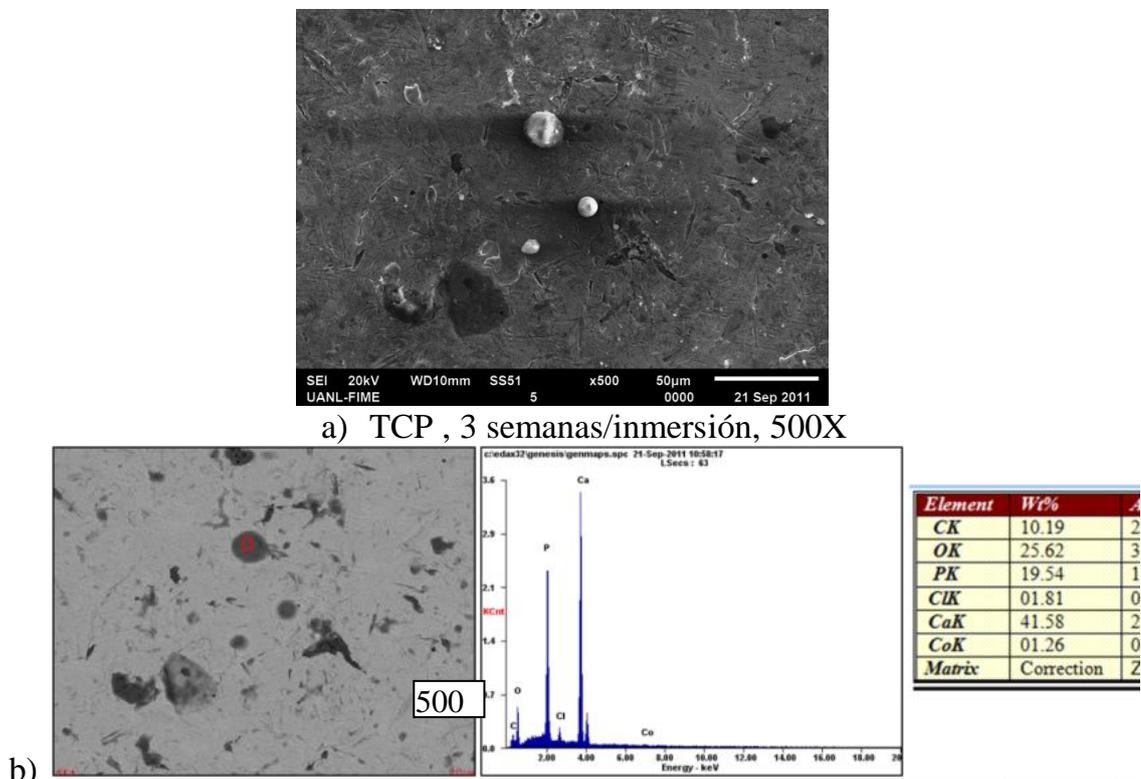


Figura 4.7 MEB y EDX en probeta TCP a 3 semanas de Inmersión

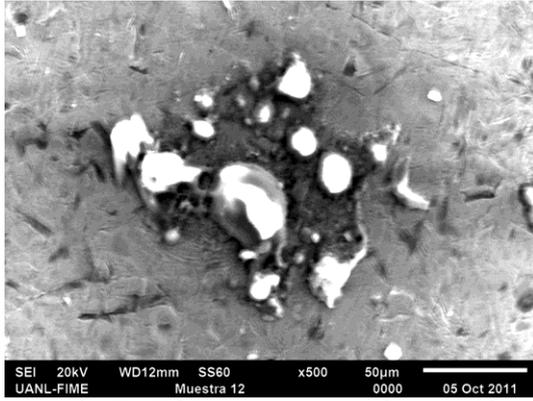
En la figura 4.8, se pueden observar los resultados MEB y EDX para probeta THTCP (Thermark-TCP) a 2 semanas de inmersión. Se encuentran formaciones de Ca-P en cantidades mínimas. En el inciso a) puede observarse la superficie en MEB de la muestra a 500X.

Es apreciable la precipitación de hidroxiapatita, de acuerdo a la composición presentada en la figura 4.8 c), con una relación 2.032 w/w y 1.57 at/at de Ca/P, sobre la superficie Co-Cr, inciso d). El inciso e) de la figura 4.8, muestra el espectro EDX en otra zona del precipitado, presentando una relación en composición similar a la obtenida en la zona anterior, inciso c), indicando la formación de hidroxiapatita, aunque en pequeñas cantidades, con una relación Ca/P dentro del rango esperado [4, 16].

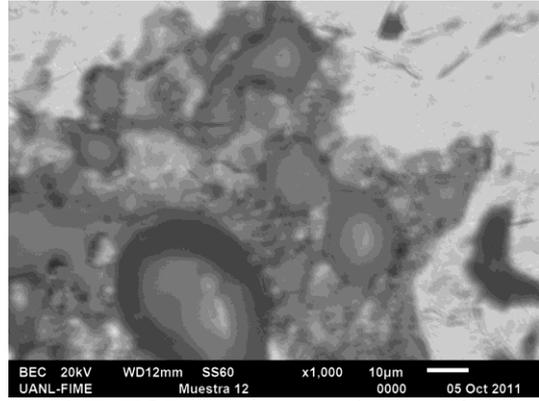
En el inciso f), de la figura 4.8, se presenta un aumento de imagen a 1000X en MEB para llevar a cabo un análisis por EDX en la protuberancia formada en la parte central del precipitado, presentando una composición similar.

En el inciso f), de la figura 4.8, se observa una imagen a 100X de la superficie en la probeta, mostrando como los precipitados se presentan de forma aislada.

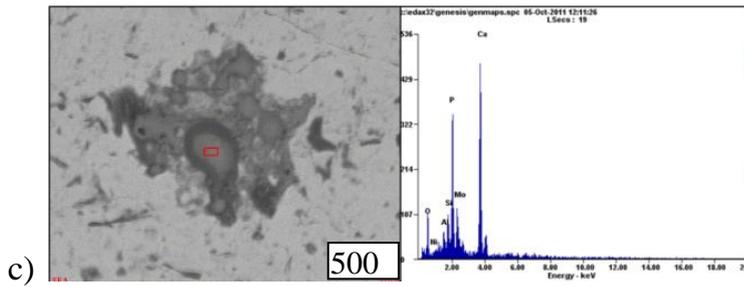
En el inciso g), figura 4.8, puede observarse una imagen de una zona de precipitados donde se distinguen zonas agrietadas, debido a la deshidratación que estaba presentando el compuesto, al ser extraídos de la solución.



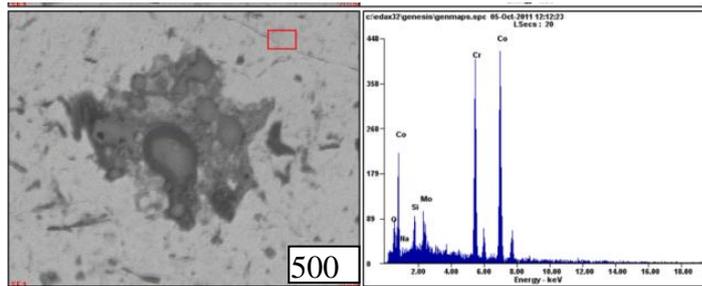
a) THTCP , 2 semanas/inmersión,  
500X



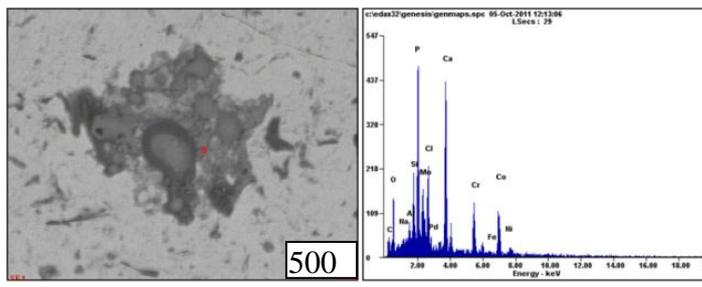
b) THTCP , 2 semanas/inmersión,  
1000X



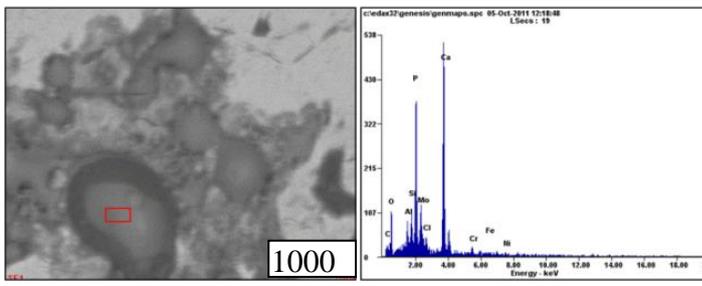
c)



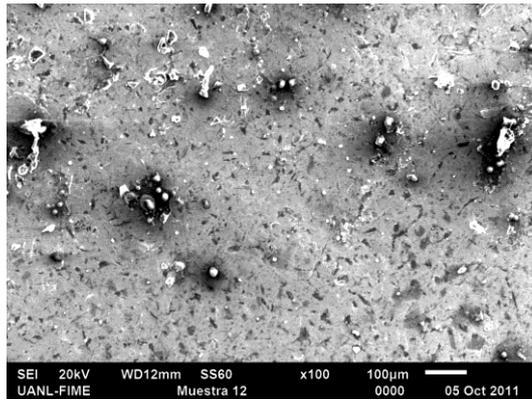
d)



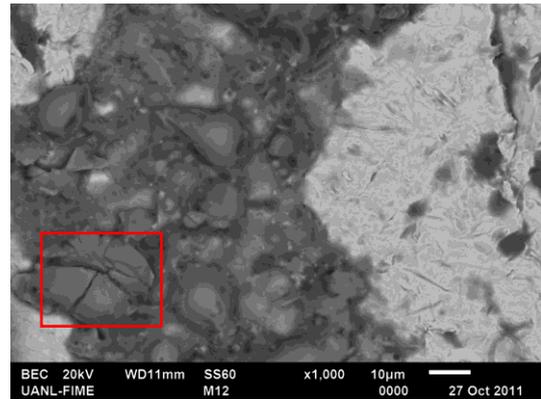
e)



f)



g) THTCP , 2 semanas/inmersión,  
100X

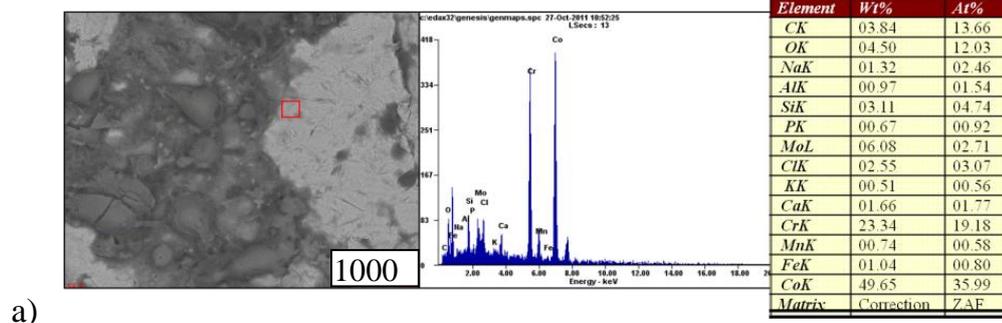


h) THTCP , 2 semanas/inmersión,  
1000X

Figura 4.8 MEB y EDX para probeta THTCP a 2 semanas de inmersión

Continuando con el recubrimiento THTCP a 2 semanas de inmersión, en la figura 4.9 se pueden observar los análisis en áreas donde se forma una interfaz en que comienza a formarse la apatita. Se observó a un aumento de 1000X en diferentes zonas, y puede apreciarse la constante similitud de composición y aparición de la relación Ca/P característica de hidroxiapatita.

La figura 4.9, inciso a), se muestra el análisis en la superficie sin depósito, presentándose como mayoritarios Co y Cr. En inciso b), muestra un análisis de la zona en la que se presenta el depósito de apatita, y la relación Ca/P mostrada en esta zona es de 2.148 w/w y 1.633 at/at. El inciso c) muestra el espectro EDX en una zona en que es más evidente la formación de apatita, y se observa también un agrietamiento de la zona, la relación Ca/P es de 1.865 w/w y 1.442 at/at.



a)

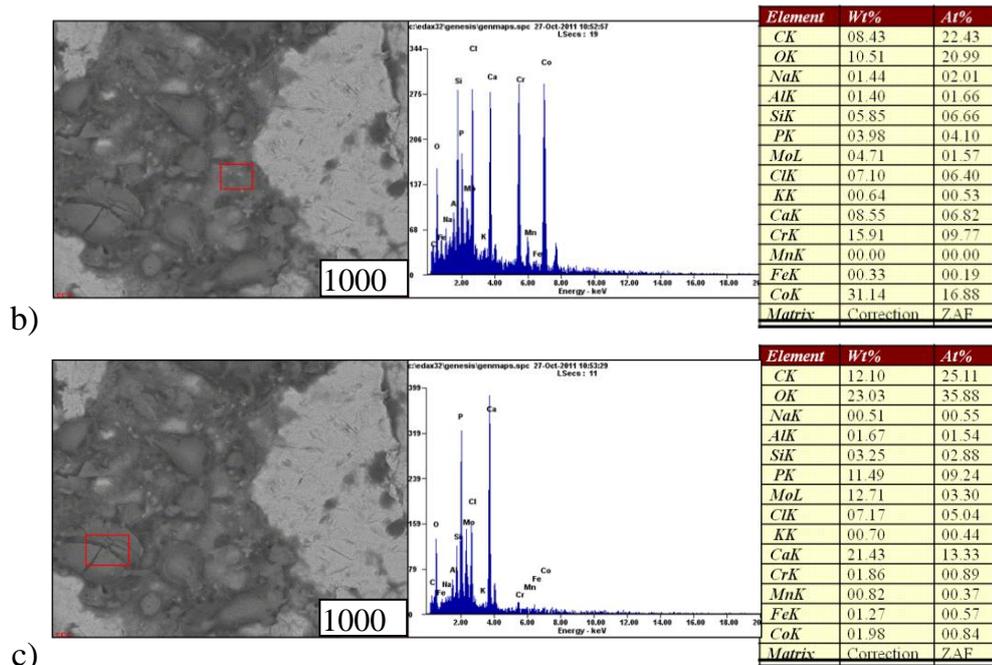
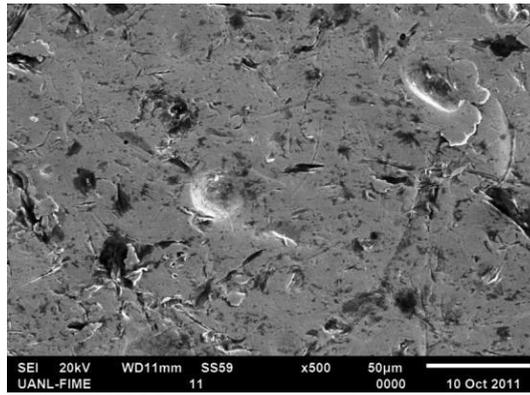


Figura 4.9 Espectro EDX para zonas de interfaz de formación de apatita, THTCP, 2 semanas de inmersión.

A continuación se muestra en la figura 4.10, la micrografía a 500X obtenida por MEB en incidencia de electrones secundarios de la probeta recubierta con THTCP a 3 semanas de inmersión en SBF. El inciso b) muestra un análisis en una de las manchas observadas en la superficie, en la que sólo puede observarse una concentración alta de silicio. En cambio en el inciso c) se muestra el análisis en otra zona cercana y ésta presenta concentraciones Ca/P que confirman la aparición de depósitos de apatita, aunque de una forma muy dispersa. La relación Ca/P en esta zona es de 1.873 w/w y 1.447 at/at.

Según las referencias en cuanto al estudio de éstas pruebas, la relación ideal de Ca/P, es 1.66 [4, 16]

En general, a 2 y 3 semanas para el recubrimiento THTCP, puede observarse un pequeño comienzo de formación del compuesto esperado, dada la relación en Fosfato-Calcio expuesta en los análisis.



a) THTCP , 3 semanas/inmersión, 500X

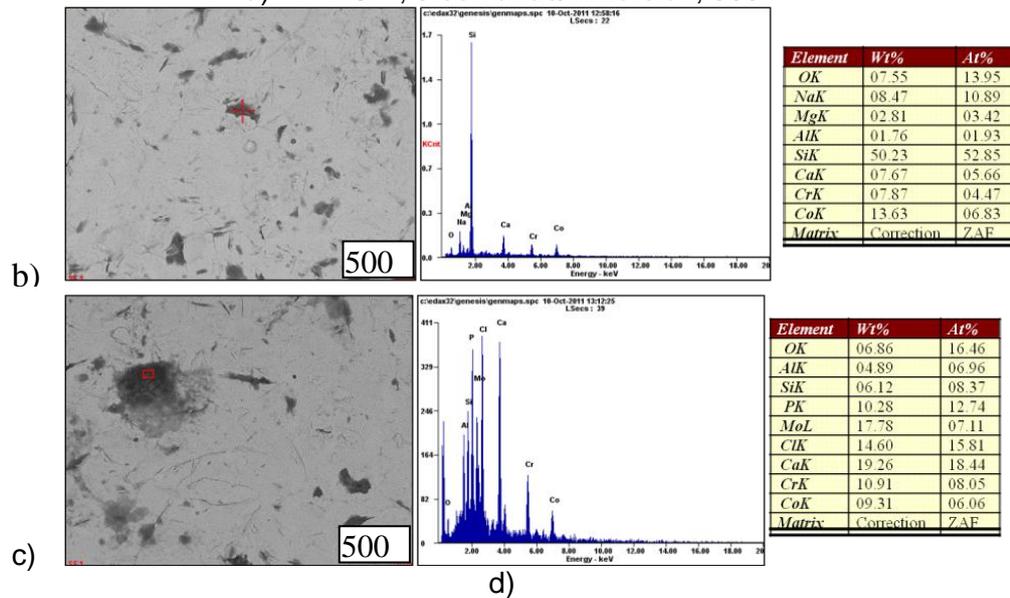
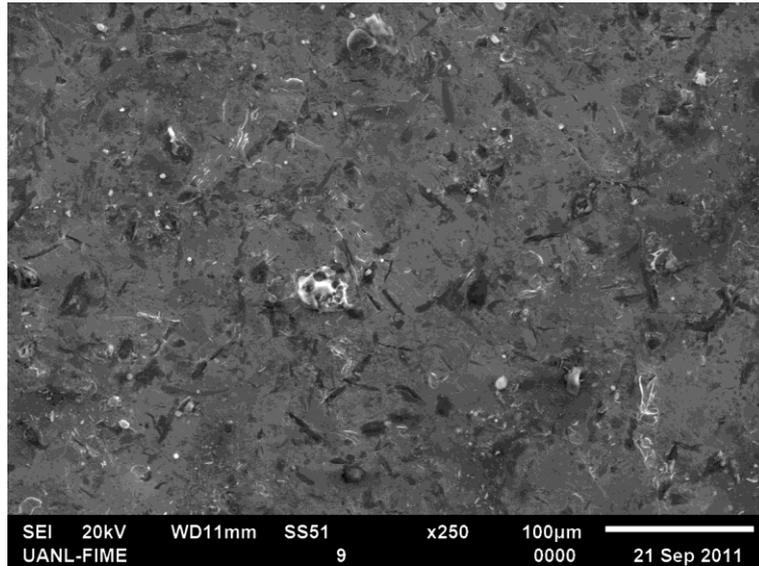


Figura 4.10 MEB y EDX de Probeta THTCP, 3 semanas de inmersión

Las muestras para las condiciones de recubrimiento wollastonita-agua, presentaron un desprendimiento del recubrimiento para 2 y 3 semanas, por lo que sólo se analiza la primera semana de inmersión. Las probetas recubiertas con Thermark®-Wollastonita presentaron un desprendimiento durante la segunda semana de inmersión, por lo que al hacer al hacer el cambio para la 3er semana de inmersión en SBF fueron extraídas de la incubadora. Esto se atribuye igualmente a la pobre adhesión del recubrimiento.

La figura 4.11 muestra micrográficas y espectro EDX para la primer semana de inmersión de la muestra recubierta con wollastonita. En ésta se puede observar en el inciso a), la superficie de la muestra presentando

algunos aglomerados de recubrimiento remanente de wollastonita. En el inciso b), se presenta el espectro EDX a una de las zonas analizadas, presentando en su mayoría composiciones Si-Ca, característico de la wollastonita, esto indica que en la superficie de la probeta, se muestra el recubrimiento, y se está empezando a dar la degradación del material cerámico, para dar comienzo a la precipitación de alguna capa fosfatada de cerámico.



a) Wollastonita , 1 semana/inmersión, 250X

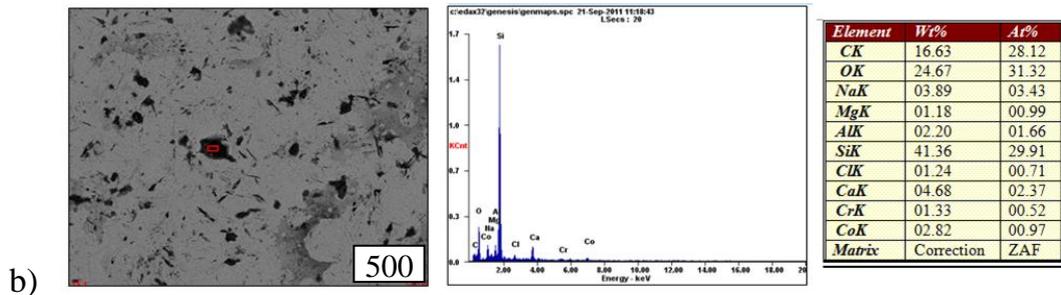


Figura 4.11 MEB y EDX de Probeta Wollastonita 1 semana de inmersión

En cuanto a cuantificaciones de C, Mg, Cl, K, Na, etc, son remanentes de los iones de la solución simulada.

Tomando como base los resultados de los autores Ortiz, Cortés y colab. [19, 20], por la relación de Ca/P presentada en los diferentes análisis, se puede asumir que se llevó a cabo el depósito de hidroxiapatita cálcica, aunque de una forma muy dispersa. Puede observarse un mejor comportamiento en la probeta recubierta con Thermark®-TCP, y se atribuye directamente al anclaje que proporcionó el compuesto Thermark para la fijación del cerámico en cuestión. Ya que tanto en el caso de la Wollastonita como de TCP, se observaron comportamientos característicos de formación de hidroxiapatita cálcica, siendo limitada ésta, por la pobre adhesión del recubrimiento.

Por las condiciones de las muestras, la caracterización sólo se basó en una inspección visual así como el análisis MEB y espectro EDX de las mismas. La baja cantidad de material precipitado, al grosor de la capa que se sinterizó para crear el recubrimiento, ya que al ser más grueso, al momento de ser sinterizado, podría generar una superficie mucho más rugosa, y posiblemente con poros, por la interacción del rayo con el polvo depositado en la aleación, haciendo así mucho más el área de contacto entre el recubrimiento y la solución utilizada en las pruebas biológicas in vitro.

# CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Los objetivos de éste trabajo recaían en demostrar que era posible realizar el depósito de un material bioactivo como recubrimiento en la superficie Co-Cr utilizando tecnología láser, lo cual acorta el tiempo de procesamiento. Los resultados fueron satisfactorios, aunque incitan a realizar más experimentación sobre el tema.

La respuesta biológica de la superficie recubierta fue positiva, partiendo de que las pruebas se realizaron con una concentración normal de fluido SBF.

Se obtuvo conocimiento en el procesamiento láser de metales, y su uso para la sinterización de recubrimientos, dando como resultado pruebas eficientes y un margen de error de desechos mínimo.

Algunas de las variables que influyeron directamente en la funcionalidad y buenos resultados de las pruebas biológicas, fueron el espesor del recubrimiento, porosidad, y la adherencia del recubrimiento en la superficie, tratamiento previo al recubrimiento de la superficie (sandblasteado), así como la potencia utilizada en el láser CO<sub>2</sub>.

## **Recomendaciones a futuro**

Programar mediciones periódicas de PH en solución biológica simulada, durante la inmersión de las muestras.

Realizar análisis químicos de la SBF en cada cambio de solución semanal, para las muestras de 1, 2 y 3 semanas.

Estudiar otras concentraciones iónicas en las pruebas biológicas, esto puede repercutir mucho en la respuesta que se obtiene con el recubrimiento sinterizado.

Tomar en cuenta diferentes grosores en el recubrimiento cerámico a sinterizar.

Analizar la adherencia del recubrimiento a la superficie. Y establecer un rango óptimo de funcionamiento.

Pruebas de microdureza pueden ayudar a conocer más sobre la característica que deja el láser en el recubrimiento al ser sinterizado.

# REFERENCIAS

[1] United States Patent No. US 6 517 583 B1, Pope Bill J., Taylor Jeffrey, Dixon Richard, Vail Michael, Jensen Kenneth. Prosthetic Hip Joint having a Polycrystalline Diamonds Compact Articulation Surface and Counter bearing Surface. Feb 2003.

[2] McAuley James, Moore David, Culpepper William, Engh Charles, Virginia Alexandra; Total Hip Arthroplasty with Porous-Coated Protheses Fixed without cement in Patients Who are Sixty-five years old of Age or Older; The Journal of Bone and Joint Surgery; 1998.

[3] Patel C.K.N. Continuous-Wave Laser Action on Vibrational-Rotational transitions of CO<sub>2</sub>. Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, New Jersey. Vol. 136, Number 5A.

[4] Bronzino Joseph; The Biomedical Engineering Handbook; 2da Edición, CRC press, 2000

[5] Orthopaedic New England  
[http://www.keggiorthosurgery.com/Diseases\\_of\\_The\\_Hip.php](http://www.keggiorthosurgery.com/Diseases_of_The_Hip.php)

[6] Claramount Rosa M., Ros A.; Técnicas de análisis de tensiones y deformaciones en el material óseo. Aplicabilidad en la evaluación de Implantes; E.T.S. de Ingenieros Industriales-Universidad Politécnica de Madrid, 2002.

[7] Daglilar S., Erkan E.; A study on bioceramic reinforced bone cements; Materials Letters 61, Elsevier, 2007.

[8] ASTM Vol. 13.01 Medical Devices, anual book of ASTM Standards American Society for Testing Materials.

[9] Vallet-Regí M., Balas F., Colilla M., Manzano M.; Bone-regenerative bioceramic implants with drug and protein controlled delivery capability; progress in Solid State Chemistry 36, España, 2008.

[10] Xing Relong, Leng Yang, Chen Jiyong, Zhang Qiyi; A comparative study of calcium formation on bioceramics in vitro and in vivo; Biomaterials 26 Elsevier, 2005.

[11] Paital Sameer, Dahotre Narendra; Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies; Materials Science and Engineering, USA, Elsevier, 2009.

[12] Park Joon B., Bronzino Joseph B.; Biomaterials: Principles and Applications; CRC Press, 2003.

[13] Izquierdo-Barba Isabel, Vallet-Regí María; Fascinating properties of bioactive templated glasses: A new generation of nanostructured bioceramics; Solid State Sciences, Elsevier, España 2010.

[14] Ratner Buddy, Hoffman Allan, Schoen Frederick, Lemons Jack; Biomaterials Science, An introduction to materials in medicine; Academic Press USA 1996.

[15] Hentrich RL, Graves GA, Stein HG, Bajpai PK.; An evaluation of inert and resorbable ceramics for future clinical applications; Fall Meeting, Ceramics-Metals Systems, Division of the American Ceramic Society, Cleveland, Ohio, 1969.

[16] Tancred D.C, McCormack B.A.O, Carr A J.; A quantitative study of the sintering and mechanical properties of hydroxyapatite/phosphate glass composites; Biomaterials 19, Elsevier, 1998.

[17] Metsger S, Driskell TD, Paulsruud JR.; Tricalcium phosphate ceramic—A resorbable bone implant: review and current status. JADA, 105:1035–1038, 1982.

[18] De Aza P., De Aza A.H., De Aza S.; Cristaline Bioceramic Materials, Cerámica y Vidrio, Bioingeniería, Universidad Miguel Hernández, 2005.

[19] Ortiz Juan Carlos, Cortés Dora, Escobedo José, Almanza José; A heat treatment method for obtaining a bioactive cobalt base alloy; Materials Letters 62, Elsevier, 2008.

[20] Escobedo J.C., Ortiz J., Almanza J., Cortés D.; Hydroxyapatite coating on a cobalt base alloy by investment casting; Scripta Materialia, Elsevier, México, 2006.

[21] Pirhonen Eija; Fibres and Composites for potential Biomaterials Applications; Tampere University of Technology Julkaisu 599, 2006.

[22] Rawlings D.; Composition dependence of the bioactivity of glasses; Journal of materials science letters, Vol.11, 1992.

[23] Hench LL, Ethridge EC; Biomaterials: An Interfacial Approach. p.147, New York, Academic Press, 1982.

[24] Ibañez A.; Sandoval F.; Wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas; instituto de cerámica y vidrio, Madrid 1993.

[25] De arenas Irene, Vázquez Maritsa, Spadavecchia Ursula, Camero Sonia, Gozález Gema, Estudio Comparativo de la Bioactividad de diferentes materiales cerámicos sumergidos en SBF; Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 25, 2005.

[26] Brighton CT; Principle of Fracture Healing, In Instructional Course Lectures ed. J. Murray; The American Academy of Orthopaedic Surgeons, 60-106, 1984.

[27] Hulbert S., Ceramica informazine, 7, 375-383, 1973.

[28] Gerhardt Lutz-Christian, Boccaccini Aldo R.; Bioactive Glass and Glass-Ceramic Scaffolds for Bone Tissue; Journal of Materials, London 2010.

[29] Cheng Gary, Pirzada Daniel, Pravansu Mohanty; Bandyopadhyay; Bioceramic coating of hydroxyapatite on titanium substrate with Nd-YAG laser; Materials Science and Engineering C 25, USA 2005.

[30] Lazic Slavica, Zec Slavica, Miljevic Nada, Milonjic Slobodan; The effect of the temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid; Thermochimica Acta 374, Yugoslavia, 2001.

[31] Hench L, Mechanisms of interfacial bonding between ceramics and bone, Journal of biomedical materials, Res.Symp, vol.2, 1971, pg.485-497.

[32] Buchfink Gabriela, Leibinger- Kammuller Nicola ; Fascination of sheet metal; Vogel Buchverlag; 1º edición, 2006. Capítulo 4.

[33] Comesaña R., Quintero F., Lusquiños F.; Laser cladding of bioactive glass coatings; Acta Biomaterialia 945 Elsevier, España, 2009.

[34] Savalani M., Hao L., Zhang Y., Fabrication of porous bioactive structures using the

selective laser sintering technique; Engineering in Medicine Vol 221, UK, 2007.

[35] Man H.C, Chiu K., Cheng F., Wong K.; Adhesion study of pulsed laser deposited hydroxyapatite coating on laser surface nitrided titanium; Thin Solid Films 517, Elsevier, China 2009.

[36] Popescu A., Sima F., Mihailescu I.; Biocompatible and bioactive nanostructured glass coatings synthesized by pulsed laser deposition: In vitro biological tests, Applied Surface Science 255, Romania, 2009.

[37] Dan J.P., Boving H., Hintermann H.; Hard Coatings; Journal of Physique IV Vol. 3 Suiza, 1993.

[38] Pal S., Roy S., Bag S.; Hydroxyapatite Coating over Alumina - Ultra High Molecular Weight Polyethylene Composite Biomaterials; Trends Biomater Vol 18, Jadavpur University, 2005.

[39] Kokubo T., Kushitani H., Sakka S.; Solutions Able to Reproduce in vivo Surface Structure Changes in Bioactive Glass-Ceramic A-W. J. Biomed. Mater. Res. Vol. 24, pág. 721-734,1990.

[40] Kapoor Seema, Batra Uma; Preparation and Bioactivity Evaluation of Bone like Hydroxyapatite - Bioglass Composite; International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering, 2010.

[41] AMS 2248:2006 Chemical Check Analysis Limits, Corrosion And Heat-resistant Steels and Alloys, maraging and other highly-alloyed steels, and iron alloys.

## Índice de Figuras

Figura 2.1 Articulación de cadera a) con fractura en el cuello femoral y b) con artrosis.	
Figura 2.2 Estructura y descripción de una prótesis de cadera común (metal-metal).	
Figura 2.3 Estructura de fémur.	
Figura 2.4 Tipos de fijación en prótesis de cadera a) Cementada y b) No cementada.	
Figura 2.5 Imagen MEB de un compuesto TCP. Las partículas blancas de cisteína se pueden ver en las partículas más grandes de TCP	
Figura 2.6 Regiones aproximadas de dependencia composicional en el sistema $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO-Na}_2\text{O}$ .	
Figura 3.1 Esquema de plan experimental	
Figura 3.2 Probeta utilizada, Aleación F75-01.	
Figura 3.3. CS48 Sandblast Cabinet.	
Figura 3.4 Test de malla de Wollastonita y TCP	
Figura 3.5 Muestras recubiertas con pasta mediante técnica de pincel a) TCP:H <sub>2</sub> O ; b) W:H <sub>2</sub> O.	
Figura 3.6 Máquina láser CO <sub>2</sub> utilizada para la sinterización de los recubrimientos	
Figura 3.7 Sinterizado láser de recubrimiento, área circular 10mm diám.	
Figura 3.8 Trayectoria que sigue el rayo láser al incidir sobre el recubrimiento, con una velocidad de 100mm/seg.	
Figura 3.9 Representación de frasco y solución, utilizados para la inmersión de las muestras.	
Figura 3.10 Algunos componentes durante el procedimiento de preparación de solución SBF.	
Figura 3.11 Solución TRIS para estabilización de PH	
Figura 3.12 a) Encubadora Fisher Scientific, b) probetas almacenadas sobre las parrillas de la encubadora, c) Panel de control y display de encubadora	
Figura 4.1 Difracción Rayos X, Wollastonita	
Figura 4.2 Rugosidad media en a) superficie con acabado espejo y b) sandblasteada,	

en la probeta, medida con el rugosímetro Zeiss Sufcom 2000	
Figura 4.3 Rugosidad de recubrimiento sinterizado por láser	
Figura 4.4 Micrografías obtenidas por MEB para superficies de probeta Control	
Figura 4.5 Espectro EDX en Probeta de Control 2 semanas de inmersión	
Figura 4.6 Espectro EDX en Probeta de Control 3 semanas de inmersión	
Figura 4.7 MEB y EDX en probeta TCP a 3 semanas de Inmersión	
Figura 4.8 MEB y EDX para probeta THTCP a 2 semanas de Inmersión	
Figura 4.9 Espectro EDX para zonas de interfaz de formación de apatita, THTCP, 2 semanas de inmersión.	
Figura 4.10 MEB y EDX de Probeta THTCP, 3 semanas de inmersión	

## Índice de Tablas

Tabla 2.1 Propiedades Mecánicas de las aleaciones y metales biocompatibles	
Tabla 2.2 ASTM F75-92 Cobalto.Cromo_Molibdeno fundida.	
Tabla 2.3 Propiedades Mecánicas para aleación ASTM F75 en condición de colada.	
Tabla 2.4 Tipos de respuesta en interfaz implante-tejido.	
Tabla 2.5 Propiedades Físicas y Químicas Wollastonita	
Tabla 3.1 Composición química de wollastonita utilizada en recubrimiento bioactivo.	
Tabla 3.2 Composición química de TCP (tricalcium phosphate) utilizado en recubrimiento bioactivo.	
Tabla 3.3 Relaciones de componentes en pasta para recubrimiento.	
Tabla 3.4 Concentración iónica en SBF y plasma sanguíneo humano	
Tabla 3.5 Concentración iónica en SBF y plasma sanguíneo humano	
Tabla 3.6 Plan experimental son distribución de tiempo en prueba biológica.	
Tabla 4.1 Composición Química (%peso) de aleación estudiada (F75)	