

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

Programa: Tecnología de Materiales, bienio 2002-2004

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

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

Barcelona, Junio 2007

CAPÍTULO 5:

Optimización de las condiciones de proyección para la obtención de recubrimientos de hidroxiapatita mediante proyección térmica por alta velocidad (HVOF)

5.1 Introducción

Hoy por hoy la proyección térmica por plasma atmosférico (APS) ha sido la principal técnica para depositar recubrimientos cerámicos sobre substratos metálicos [1]. Sin embargo, en esta tesis se ha demostrado que algunos recubrimientos cerámicos, como la hidroxiapatita, pueden ser depositados mediante la proyección térmica por alta de la velocidad (HVOF). Este tipo de recubrimientos presentan una elevada uniformidad microestructural, baja porosidad (< 1 %), y valores de módulo de Weibull y resistencia al desgaste superior a sus análogos obtenidos mediante APS [2-4]. Por estos motivos, junto a las menores temperaturas que alcanza el haz de

proyección, se propuso la proyección térmica de alta velocidad HVOF para obtener recubrimientos de HA.

5.4.1 Optimización de los parámetros de proyección térmica

Varios autores han demostrado que de todas las variables del proceso, las más importantes a tener en cuenta a la hora de obtener recubrimientos de calidad mediante HVOF son: la morfología y composición del polvo, la distancia de proyección (distancia entre la boquilla de la pistola y la superficie del sustrato), los caudales de gases y la velocidad de desplazamiento de la pistola respecto al sustrato.

a) Polvo de proyección.

El tamaño y morfología del polvo influyen en las condiciones de alimentación de éste a la pistola, así como en el intercambio de calor tanto dentro de la cámara de combustión como durante el vuelo. En general, una buena fluidez del polvo facilita su alimentación desde la tolva hacia la pistola y dependerá directamente de su morfología y tamaño, siendo las formas esféricas las que presentan valores mayores de fluidez. Por otro lado, el tamaño, la distribución granulométrica y el proceso de fabricación determinarán el mecanismo de transmisión de calor entre la llama y la partícula en vuelo. Polvos con tamaño de partícula pequeño necesitarán menos tiempo para llegar a un estado pastoso y/o fundido. Asimismo, si existe una heterogeneidad en la distribución granulométrica, tendrá lugar una fusión heterogénea (las partículas de mayor tamaño no llegarán a fundir, mientras que las de menor tamaño sí lo harán), dando lugar a partículas en diferentes estados a la llegada al sustrato.

b) Velocidad transversal de desplazamiento de la pistola

La velocidad transversal con la cual se desplaza el haz de proyección a través de la superficie del sustrato influye directamente en la formación y en la cantidad de materia que se deposita en cada capa, con todas las consecuencias de materia y energía que esto comporta, además de controlar la cohesión, adherencia, espesor e integridad estructural finales del recubrimiento. Hay que tener en cuenta que tanto un exceso como la escasez de una velocidad relativa determinada puede ser contraproducente para la obtención del recubrimiento deseado. Una velocidad relativa excesiva, provocará la deposición de un número reducido de partículas "splats", dando lugar a una capa de espesor e integridad estructural reducidos. Una velocidad relativa insuficiente, provocará la deposición de un número excesivo de partículas, dando lugar a una capa de espesor elevado.

c) Caudales de gases

Los gases que intervienen en el proceso de proyección térmica de alta velocidad son básicamente cuatro: (1) el gas combustible (en este caso hidrógeno o propileno), (2) el gas comburente (oxígeno), (3) el gas portador que transporta el polvo de la tolva hasta la pistola (nitrógeno) y (4) el gas que aumenta la presión dentro de la cámara (aire comprimido). El caudal de dichos gases y la relación (estequiometría) entre el combustible y el comburente determinarán las características de la reacción de combustión (que tiene lugar dentro de la cámara de combustión de la pistola, donde entran todos los gases a la vez). El aire comprimido también interviene en dicha reacción ya que aproximadamente está compuesto por un 21 % de oxígeno y afectarán en las condiciones de temperatura y velocidad dentro de la cámara de combustión. Las reacciones de combustión que tiene lugar utilizando hidrógeno o propileno como gas combustible se muestran en las ecuaciones 5-1 y 5-2 respectivamente:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$
 Ec. 5-1

$$C_3H_6 + 9/2 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O$$
 Ec. 5-2

Dicha reacción se utilizará como punto de partida a la hora de calcular los caudales de gases, aunque se ha de tener en cuenta que en la práctica, debido a las altas presiones que se alcanzan en la pistola, se pueden generar subproductos de reacción como OH⁻, O²⁻, H₂, H⁺, CO, e⁻, etc.

d) Distancia de proyección:

La denominada distancia de proyección es la distancia entre la boquilla de la pistola y la superficie del sustrato y se define como el recorrido que hacen las partículas una vez salen de la pistola (en vuelo en la llama), hasta que chocan con el sustrato.

Si se tienen en cuenta todas estas variables, se pueden diseñar una serie de condiciones de proyección que permitan obtener recubrimientos con una estructura característica y, por tanto, con unas propiedades determinadas. En este caso los recubrimientos que se querían obtener habían de ser resistentes a la degradación por los fluidos corporales, por ello es importante que sean lo más cristalinos posibles, que presentaran una elevada adherencia al substrato y que el proceso fuera industrialmente viable de manera que se obtuviera como mínimo 10µm de espesor por capa depositada.

5.2 Objetivos

La obtención de recubrimientos de HA mediante la técnica de proyección térmica por alta velocidad (HVOF) es relativamente reciente y aun no se introducido industrialmente. Como ya se comentó en el capítulo 1, tan solo se han publicado alrededor de 30 trabajos utilizando esta técnica desde el primer trabajo publicado en 1995 [5] (18 de ellos en revistas internacionales y el resto en congresos [6]). Cabe mencionar que en ninguno de estos trabajos se utilizó la pistola Diamond Jet Hybrid de SULZER METCO para proyectar el polvo de HA, por lo que el principal objetivo de este capítulo fue:

1- Optimización de las condiciones de proyección de polvo de HA mediante proyección térmica por alta velocidad (HVOF) para obtener recubrimientos con un alto grado de cristalinidad.

Los resultados que se muestran en este capítulo se presentaron en las siguientes publicaciones en congresos y workshops:

- J. Fernández, J. M. Guilemany, M. Gaona. Adhesion and structural characterization of hydroxyapatite coatings obtained by high velocity oxyfuel spraying. II Bioengineering Workshop. Institut Químic de Sarrià (IQS). Barcelona 2004.
- J. Fernández, J. M. Guilemany, M. Gaona. Characterization of Hydroxyapatite coatings obtained by High Velocity Oxyfuel Spraying. Eurointerfinish. Barcelona (mayo 2005)

5.3 Resultados

5.3.1 Optimización de las condiciones de proyección

La optimización del proceso de proyección y, por tanto, la obtención de recubrimientos que presenten una buena relación estructura-propiedades, radicará en optimizar la temperatura y la velocidad del haz de proyección en función del material a proyectar. Con el fin de obtener recubrimientos con una estructura adecuada, se han utilizado diferentes condiciones de proyección variando los caudales de gases, distancias de proyección y velocidad de la pistola. Al igual que sucedió durante la proyección térmica por plasma atmosférico, no se pudo utilizar ningún equipo de monitorización on line (Spray Watch o DPV 2000) para la optimización de las condiciones de proyección, debido a la poca emisión que presenta la HA.

De todas las variables del proceso de proyección, las que se mantuvieron constates en el proceso de optimización de las condiciones fueron:

a) Polvo de proyección

Las materias primas empleadas para obtener los recubrimientos por HVOF son los mismos que se utilizaron para obtener los recubrimientos mediante plasma atmosférico, así se podrán comparar las dos técnicas.

b) Elección del gas combustible.

Tras obtener varios recubrimientos e intentar optimizar las condiciones de proyección utilizando propileno, se desestimó su uso por la baja eficiencia del proceso y la mala calidad de los recubrimientos. Como puede observarse en la Figura 5-1, los recubrimientos obtenidos utilizando propileno presentaban grietas paralelas

a la superficie del recubrimiento lo que provoca su delaminación. Asimismo este proceso presentaba una baja eficiencia, depositando tan solo 3 μ m por pasada de la pistola. Tras varios intentos fallidos de optimizar las condiciones de proyección se declinó su utilización y se escogió hidrógeno como gas combustible (Figura 5-2).



Figura 5-1: Recubrimientos de HA obtenidos mediante HVOF utilizando propileno como combustible



Figura 5-2: Recubrimiento de HA obtenido mediante HVOF utilizando hidrógeno como combustible.

Así pues las variables que se trataron de optimizar fueron el caudal de gases, la distancia de proyección y la velocidad de la pistola. Todos los artículos que se encuentran publicados sobre recubrimientos de HA obtenidos mediante HVOF utilizando hidrógeno como combustible emplean otro modelo de pistola (HV2000, praxair, USA) [7, 8] por lo que las condiciones de proyección no pudieron tomarse como referencia. Tras una obtención y caracterización estructural previa de una serie de recubrimientos (no se reflejan en la memoria de esta tesis) se decidió mantener un

caudal elevado de hidrógeno fijo ya que se observó que los recubrimientos presentaban un grado de cristalinidad más elevado.

Después de los experimentos previos se decidió estudiar las condiciones de proyección que se resumen en la Tabla 5-1, donde también se muestra la relación O₂/H₂ y el caudal de gases total. Esta relación se ha calculado teniendo en cuenta que el 10% del aire comprimido, influye en la reacción de combustión y, por lo tanto, del 10% de caudal del aire utilizado, un 21% será oxígeno, que hay que sumar al oxígeno introducido.

Condiciones	Hidrógeno	Oxígeno	Aire	Caudal total gases	Relación	Velocidad pistola
	(l/min)	(l/min)	(l/min)	(l/min)	O_2/H_2	(mm/s)
1	635	193	344	1172	0,31	500
2	635	193	275	1103	0,31	500
3	635	172	344	1151	0,28	500
4	635	193	344	1172	0,31	1000
5	635	193	275	1103	0,31	1000
6	635	172	344	1151	0,28	1000

Tabla 5-1: Condiciones de proyección estudiadas.

En la Figura 5-3 se muestran los resultados de espesor de capa y cristalinidad, calculada mediante el método Rietveld, para cada grupo de condiciones. Para cada grupo de condiciones de proyección se estudiaron 5 distancias de proyección diferentes (cada una representada por un punto de cada conjunto de condiciones) y en ninguna de las condiciones de proyección estudiadas se observó la presencia de CaO o TCP como sucedía en los recubrimientos obtenidos por APS. En la Figura 5-3 se observan dos tendencias, una con valores de espesor de la capa altos y bajo grado de cristalinidad y, por el contrario, otra con espesores de capa menores y mayor cristalinidad. El primer grupo está relacionado con una velocidad transversal de la pistola más lenta, mientras que el segundo con una más rápida. Una velocidad de desplazamiento lenta implica una mayor cantidad de material depositado (espesor por capa o pasada mayor), lo que influirá directamente en la cantidad de calor a

disipar; en este caso, la cantidad de materia y energía aportados son elevados, lo que dará lugar a un enfriamiento lento que repercutirá directamente en la estructura de la capa obtenida (cristalinidad, procesos de disolución, etc.) y, por tanto, en sus propiedades. Una velocidad de desplazamiento mayor dará lugar al proceso contrario, menor cantidad de materia y energía aportada.



Figura 5-3: Relación entre el espesor de la capa y la cristalinidad para cada condición de proyección. Los diferentes puntos para unas misma condiciones se corresponden a diferentes distancias de proyección.

c) Distancia de proyección

La distancia de proyección determinará el estado (velocidad y temperatura) en el que llegan las partículas al sustrato y, por tanto, la estructura del recubrimiento. En la Figura 5-4 se puede ver la dependencia de la distancia de proyección con el espesor de la capa y la cristalinidad del recubrimiento.



Figura 5-4: Efecto de la distancia de proyección sobre (a) la cristalinidad del recubrimiento y (b) sobre el espesor de la capa para diferentes condiciones.

d) Relación entre la adherencia y las condiciones de proyección.

El espesor de los recubrimientos de HA afecta a sus propiedades mecánicas y a su resorción en medios fisiológicos. Uno de los parámetros que más afecta es a la adherencia del recubrimiento al substrato, por lo que para comparar esta propiedad se han de obtener recubrimientos con espesores similares. Para este estudio se obtuvieron recubrimientos con espesores entre 50-75 μ m ya que de Groot et al. [9] determinaron que el espesor óptimo de 50 μ m evita el fallo por fatiga, y permite el crecimiento óseo con una resorción razonable.

En la Figura 5-5 se muestran los resultados obtenidos tras el test de adherencia de las diferentes condiciones de proyección a una distancia de 250 mm. Como puede observarse el recubrimiento que presenta una mejor adherencia es el que se corresponde con las condiciones 4. Esto es debido a que estas condiciones presentan la mayor velocidad de partícula y de temperatura. Es decir las partículas llegaran más fundidas y a más velocidad lo que provocará una aumento en la adherencia.



Figura 5-5: Resultados de la adherencia del recubrimiento al substrato con las condiciones de proyección 4, 5 y 6 a una distancia de proyección de 250 mm.

Después de los ensayos de inmersión en SBF se observó una disminución de adherencia en todos los recubrimientos de HA obtenidos por HVOF. Este hecho se observó también en los recubrimientos obtenidos por APS debido a la concentración de ACP en la interfaz recubrimiento substrato.

Se decidió que el recubrimiento óptimo era aquel que presentaba una mejor deposición y cristalinidad más elevada. De todos los recubrimientos estudiados esta tesis se centrará en el recubrimiento que se obtuvo con las condiciones 4 (Tabla 5-2) a una distancia de proyección de 225 mm ya que es con el que se han publicado artículos en revistas.

Oxígeno	Hidrógeno	Aire	Velocidad pistola	Distancia de proyección
(l/min)	(l/min)	(l/min)	(mm/s)	(mm)
193	635	275	1000	225

Tabla 5-2: Condiciones de proyección por HVOF óptimas para el polvo CAPTAL 30

La caracterización del recubrimiento de HA obtenidos mediante las condiciones optimizadas de HVOF se encuentra en el articulo *"Effect of heat treatments on HVOF hydroxyapatite coatings"* que se muestra en el siguiente capítulo.

5.4 Discusión de resultados

5.4.1 Influencia de los parámetros de proyección en el equipo Diamond Jet

a) Efecto del gas utilizado como combustible.

Se obtuvieron diferentes recubrimientos de HA utilizando propileno como combustible. Todos los recubrimientos presentaban una baja calidad en comparación a los obtenidos con hidrógeno fueran cuales fueran las condiciones de proyección utilizadas. Este efecto puede ser debido a 2 factores. El primero es que la conductividad térmica del propileno es inferior a la del hidrógeno por lo que las partículas no llegan a fundirse y no se adhieren al substrato tras su impacto. El segundo motivo puede deberse a que los caudales de gases son menores cuando se utiliza propileno ya que este gas puede licuar dentro de la pistola a presiones elevadas.

b) Influencia de la velocidad transversal de la pistola de proyección.

La velocidad transversal con la cual se desplaza el haz de proyección a través de la superficie del sustrato influye directamente en la formación y en la cantidad de materia que se deposita en cada pase. Como se pudo observar en la Figura 5-3 una velocidad de transversal de 500m/s proporciona espesores/capa mayores que para una velocidad de 1000m/s ya que como la pistola está más tiempo en un punto se deposita más capa.

Así mismo se observó una tendencia de obtener menor cristalinidad cuando el espesor de la capa era mayor. Este efecto es contrario al esperado, ya que para espesores de capa mayores el enfriamiento de las capas es más lento y se esperaría una menor proporción de fase amorfa. Si consideramos que la parte más externa de las partículas solidifica a fase amorfa cuando impacta sobre el substrato puede existir una cristalización de la fase amorfa previamente solidificada debido al calor del haz

de proyección, de la siguiente partícula que se deposita y de la rehidroxilación durante la formación del recubrimiento (Figura 5-7). Esta fase amorfa suele concentrarse en la interfaz del recubrimiento substrato metálico y entre las capas depositadas debido al gradiente térmico entre la partícula proyectada y el substrato. Por este motivo las capas que tienen menor espesores tendrán más facilidad a cristalizar de nuevo a HA que las que son más gruesas y en promedio la cristalinidad aumentará.



Figura 5-6: Cristalización de la fase amorfa previamente solidificada debido al calor de la siguiente partícula que se deposita y de la rehidroxilación durante la formación del recubrimiento.

c) Influencia de los gases

Para poder tener una estimación de la velocidad y la temperatura de las partículas en el haz de proyección, debe conocerse el efecto de los tres gases implicados en el proceso de HVOF, ya que el efecto de la variación de la entrada de los gases sobre las partículas de polvo es crucial. (Tabla 5-1).

La combustión y la energía que se desprende en el proceso de proyección están en función de la relación entre el O₂/H₂, mientras que la suma total de los gases influye en la velocidad del sistema. La Figura 5-7 muestra las temperaturas máximas de llama para los diferentes gases que se utilizan como combustible al reaccionar con el oxígeno para el sistema DJ de Sulzer Metco [10].



Figura 5-7: Evolución de la temperatura de llama para la combustión de varios gases. En rojo se señala la evolución para la utilización de hidrógeno como combustible [10]

Puede verse que la temperatura máxima no se alcanza para la relación estequiométrica, sino alrededor de un 13% menor, que corresponde a una relación O₂/H₂ aproximada de 0,43, ya que para el caso de hidrógeno y oxígeno, el estequiométrico es 0,5.

Es conocido que las llamas reductoras (relación oxigeno/fuel por debajo de la estequiométrica) conllevan una disminución de la temperatura de la llama [11]. Por esta razón se estudió el efecto de la variación de aire comprimido y oxígeno manteniendo un caudal elevado de hidrógeno constante. La relación O₂/H₂ utilizadas esta en el rango entre 0,28-0,31, para que las condiciones de proyección sean reductoras. Como puede observarse en el gráfico nos encontramos en el rango de 0,56-0,62 de oxígeno estequiométrico y las temperaturas que se consiguen en la llama son inferiores a 2700^oC.

Como se observa en la Tabla 5-1 las condiciones 4 son las más rápidas y más calientes. Estas condiciones son las que presentan menor deposición de capa y mayor amorfización. El motivo podría ser que las partículas al estar en un haz más caliente se funden más y cuando llegan a la superficie se aplanan mejor dando un menor espesor y consecuentemente su enfriamiento es más rápido provocando la formación de ACP. Por otra parte son las condiciones que presentan una mayor adherencia al substrato ya que al llevar más energía cinética las partículas impactan a más velocidad induciendo una mayor adherencia.

Con las condiciones 5 y las condiciones 6 se observaron resultados similares aunque utilizando las condiciones 5 se obtuvieron recubrimientos más cristalinos. La diferencia podría radicar en que la velocidad de las partículas con las condiciones 5 es más lenta y la menor deformación de las partículas una vez llegan al substrato se traduce en un enfriamiento más lento y menor proporción de fase amorfa.

d) Efecto del caudal de hidrógeno

El caudal de hidrógeno puede afectar de manera significativa tanto a la velocidad como a la temperatura. Se utilizaron grandes caudales de hidrógeno para conseguir llamas reductoras con relaciones O₂/H₂ de alrededor del 0,50 para obtener temperaturas del haz inferiores a 2700°C y velocidades elevadas para que las partículas estén el menor tiempo posible en la llama. Así mismo, las combinaciones de gases en las que haya hidrógeno en exceso son las que producirían llamas con más poder de arrastre. Por este motivo en este trabajo se ha utilizado grandes caudales de hidrógeno.

e) Efecto del caudal del aire comprimido

La variación del caudal de aire comprimido no presenta una variación muy importante respecto a la temperatura. Sin embargo este aumento de la temperatura debido al incremento de oxígeno se compensa por el efecto del nitrógeno, que estando en proporción 4 a 1, tiene tendencia a enfriar la llama. De todas formas, como sólo un 10% del aire introducido puede modificar la reacción, las cantidades de oxígeno introducidas son muy pequeñas y los cambios en la temperatura no son muy importantes.

Para el caso de la variación de la velocidad, si se aumenta el caudal de aire comprimido, se consigue aumentar la velocidad de las partículas. Este incremento de la velocidad es debido al aumento de la cantidad total de gases dentro de la cámara. Se sabe que el aumento de la presión dentro de la cámara de combustión conlleva un incremento de la velocidad de salida de los gases y por tanto de la velocidad de las partículas.

El aumento de presión debido al aire es muy efectivo porque no confluye en la zona de combustión, sino que fluye pegado a las paredes de la cámara y se concentra en la constricción del *barrel*, para aumentar la presión justo antes de la zona de expansión.

f) Efecto del caudal de oxígeno

El aumento del caudal de oxígeno, afectará la temperatura, mientras que tan solo ligeramente a la variación de velocidad. El aumento de la temperatura con el caudal de oxígeno está relacionado con la reacción de combustión. Se ha de destacar que con las condiciones que se han utilizado de un caudal bajo de oxígeno se alcanzan valores alrededor del haz de alrededor de 2600-2700°C, valores realmente bajos para los procesos de proyección térmica de alta velocidad.

5.4.2 Fases presentes en los recubrimientos obtenidos por HVOF.

El hecho más significativo es que, para todas las condiciones estudiadas, las únicas fases presentes son HA cristalina y ACP. La ausencia de productos procedentes de la descomposición térmica se debe a dos efectos: (a) Las bajas temperaturas que se consiguen en el haz de proyección utilizando llamas muy reductoras, y (b) las altas velocidades de impacto provocan que los "splats" se deformen más y su velocidad de solidificación sea más rápida evitando la ordenación cristalina para formar TCP o TTCP. La ausencia de CaO podría deberse a que debido a la alta velocidad que consiguen las partículas no se alcanzan temperaturas superiores a 1800°C que provoquen la pérdida de grupos P₂O₅.

La concentración de ACP se produce en la primera capa del recubrimiento interfaz recubrimiento substrato igual que sucedía en los recubrimientos obtenidos por APS. La primera capa del recubrimiento se forma por gotas aplanadas al chocar contra la superficie del substrato. La fase líquida de las gotas (splats) solidifica por la transferencia de calor hacia la masa del substrato. La formación de esta fase amorfa es debido a que no existe tiempo suficiente para la distribución de los átomos en el líquido por la rápida velocidad de enfriamiento.

5.5 Conclusiones del capítulo

- La proyección térmica por alta velocidad (HVOF) permite conseguir recubrimientos de HA de mayor pureza (expresada como el porcentaje de HA cristalina frente a otras fases) y cristalinidad que los obtenidos por APS ya que al trabajar con temperaturas de proyección inferiores y velocidades superiores se minimiza la descomposición térmica. Ello permite concluir que la técnica HVOF es una alternativa capaz de mejorar la calidad de los recubrimientos de HA.
- Todos los recubrimientos obtenidos por HVOF utilizando hidrógeno como gas combustible solo presentan HA como fase cristalina. Esto es debido a las bajas temperaturas que se consiguen en el haz por el exceso de hidrógeno que evitan la degradación de las partículas en vuelo, y a la alta velocidad de impacto con el substrato lo que provoca una velocidad de enfriamiento superior a la crítica para formar fases cristalinas diferentes a la HA.
- En todos los recubrimientos se observó una concentración de fase amorfa (ACP) en la interfaz substrato-recubrimiento debido a que la primera capa de los recubrimientos se forma por partículas fundidas que impactan contra la superficie del substrato transfiriendo calor hacia la masa del substrato. Esta transferencia con el substrato es mayor que entre las capas del recubrimiento. La concentración de la fase amorfa en la interfaz provoca una disminución de la adherencia del recubrimiento y un fallo 100% adhesivo tras estar 24 horas en inmersión en SBF.
- Contradictoriamente a lo esperado se observó más presencia de ACP cuando las capas depositadas eran más gruesas. Este hecho se podría deber a que la

concentración de ACP se presenta en la interfaz con el substrato y en las zonas de impacto de las partículas, favoreciéndose la cristalización de estas zonas por el calor de la pistola y de las partículas que llegan si las capa son finas

 No se han obtenido recubrimientos utilizando propileno como gas combustible de la misma calidad que los obtenidos con hidrógeno, ya que las partículas no se calentaban lo suficiente para formar un recubrimiento.

5.6 Referencias

1. P. Fauchais, Engineered Materials Handbook, in: S.J. Schneider Jr. (Ed.), Ceramic and Glasses, vol. 4, ASM International, Materials Park, OH, USA, 1991, pp. 202–208.

2. R. S. Lima, B. R. Marple. High Weibull Modulus HVOF Titania Coatings. J. Therm. Spray Technol. 12(2), (2003), 240–249.

3. R. S. Lima, B. R. Marple. Optimized HVOF Titania Coatings. J. Therm. Spray Technol. 12(3), (2003), 360–369.

4. Y. Liu, T.E. Fischer, A. Dent. Comparison of HVOF and plasma-sprayed alumina/titania coatings—microstructure, mechanical properties and abrasion behavior. Surf. Coat. Technol. 167(1), (2003), 68–76.

5. J. D. Haman, A. A. Boulware, L. C. Lucas, D. E. Crawmer. High-velocity oxyfuel thermal spray coatings for biomedical applications. J. Therm. Spray Technol. 4, (1995), 179-184.

6. METADEX. CSA Materials Research Database. 7200 Wisconsin Avenue. Bethesda, MD 20814 USA

7. K. A. Khor, H. Li, P. Cheang. Processing–microstructure–property relations in HVOF sprayed calcium phosphate based bioceramic coatings. Biomaterials, 24(13), (2003), 2233-2243.

8. H. Li, K. A. Khor, P. Cheang. Young's modulus and fracture toughness determination of high velocity oxy-fuel-sprayed bioceramic coatings. Surf. Coat. Technol., 155(1), (2002), 21-32.

9. K. De Groot. HA coatings for implants in surgery. In: Vincencini P, editor, High tech ceramics. Amsterdam: Elsevier; 1987. 381–386

10. Manuales entregados con el equipo DJ2600/2700 de Sulzer Metco.

11. H. Kreyre, F. Gärtner, H. J. Richter. High velocity oxy-fuel flame spraying-state of the art, new developments and alternatives. Gemeinschaft Thermisches Spritzen e. V, Unterschleisheim, Alemania 2003, 5-17 ISSN:1612-6750