



# Instituto Politécnico Nacional

---

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

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

Tesis que para obtener el grado de  
Maestría en Tecnología Avanzada

Presenta

**FERNANDO FRANCISCO RIOS PIMENTEL**

Directores de Tesis



Dra. María Magdalena Méndez  
González

Dr. Miguel Angel Aguilar Frutis

México D.F. diciembre de 2011



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

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

Síntesis y caracterización de recubrimientos basados en calcio sobre sustratos metálicos

Presentada por el alumno:

Ríos  
Apellido paterno

Pimentel  
Apellido materno

Fernando Francisco  
Nombre(s)

Con registro: A 1 0 0 6 3 2

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

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

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

\_\_\_\_\_  
Dra. Maria Magdalena Méndez González

\_\_\_\_\_  
Dr. Miguel Angel Aguilar Frutis

\_\_\_\_\_  
Dr. José Antonio Calderón Arenas

\_\_\_\_\_  
Dr. José Guzmán Mendoza

\_\_\_\_\_  
Dr. Pedro Lomeli Mejía

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

\_\_\_\_\_  
Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora



Logo of the Secretariat of Investigation and Postgraduate Studies



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

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

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

**Ing. Fernando Francisco Rios Pimentel**

## DEDICATORIA

A mis padres:

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

A mi abuela:

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

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

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

## **AGRADECIMIENTOS**

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

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

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

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

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

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

Al Centro Nacional de Micro y Nanotecnologías del IPN por permitirme el acceso a los equipos de nanoindentación y difracción de rayos-X.

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

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

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

## CONTENIDO GENERAL

<b>CONTENIDO</b> .....	<b>I</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>VIII</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>X</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 PREELIMINAR .....	1
1.2 JUSTIFICACIÓN .....	3
1.3 OBJETIVOS.....	3
1.4 ESTRUCTURA DE LA TESIS .....	4
<b>CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES</b> .....	<b>7</b>
2.1 RECUBRIMIENTOS PARA IMPLANETES ÓSEOS.....	7
2.2 SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATOS DE CALCIO.....	12
2.3 TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE RECUBRIMIENTOS MATERIALES.....	15
2.3.1 Plasma Spray .....	15
2.3.2 Rocío Piroclítico Ultrasónico.....	17
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	23
2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos-X.....	23
2.4.2 Perfilometría .....	26
2.4.3 Nanoindentación.....	27
2.4.4 Difracción de Rayos-X.....	32
<b>CAPÍTULO 3. DETALLES EXPERIMENTALES</b> .....	<b>37</b>
3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO .....	37
3.2 MATERIALES FUENTE.....	38
3.3 SUSTRATOS .....	42

3.4 CARACTERÍSTICAS Y PLANEACIÓN DE LOS DEPÓSITOS .....	44
3.5 MONTAJE DE TÉCNICA Y DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS .....	46
3.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS .....	48
<b>CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>53</b>
4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	53
4.1.1 Morfología .....	54
4.1.2 Conformidad .....	62
4.2 PERFILOMETRÍA DE SUPERFICIE.....	65
4.3 NANOINDENTACIÓN.....	67
4.4 ESPECTROSCOPIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS-X.....	70
4.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.....	77
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.....</b>	<b>88</b>
<b>CAPÍTULO 6. PRODUCTOS DEL TRABAJO.....</b>	<b>91</b>
6.1 ASISTENCIA A EVENTOS.....	91
6.2 PARTICIPACIÓN EN EVENTOS.....	91

# ÍNDICE DE FIGURAS

## CAPÍTULO 2

Figura 2.1 Módulo de elasticidad del hueso y algunos materiales empleado para fabricar implantes.....	9
Figura 2.2 Estructura hexagonal de la hidroxiapatita .....	10
Figura 2.3 Presión aplicada en los recubrimientos para despegarlos del sustrato.....	13
Figura 2.4 Esquema de la técnica plasma spray .....	16
Figura 2.5 Desventajas del empleo de la técnica plasma spray para recubrir tornillos ortopédicos. ....	16
Figura 2.6 Esquema del Sistema de Rocío Pirofítico .....	19
Figura 2.7 Diámetro promedio de las gotas generadas por pulverización ultrasónica en función de la frecuencia del haz de incidencia.....	20
Figura 2.8 Distribución del diámetro de las gotas generadas por el haz ultrasónico para dos frecuencias distintas .....	21
Figura 2.9 Distribución en número (---) y en volumen (-) de gotas producidas ultrasónicamente	21
Figura 2.10 Distribución en número (---) y en volumen (-) de gotas producidas neumáticamente	21
Figura 2.11 Descomposición en función de la temperatura de depósito .....	22
Figura 2.12 Esquema del microscopio electrónico de barrido con el detector de rayos-X.....	24
Figura 2.13 Representación esquemática de la producción de rayos-X y electrones Auger.....	25
Figura 2.14 Traza de la superficie de una película indicando a) rugosidad, b) ondulación y c) que tan plana es .....	26
Figura 2.15 Esquema de una traza de la superficie .....	27
Figura 2.16 Curva típica de carga-desplazamiento para un nanoindentador penetrando la muestra .....	28
Figura 2.17 Esquema de los puntos considerados para el modelo de Doerner y Nix.....	30
Figura 2.18 Esquema de los puntos considerados para el modelo de Field y Swain.....	31
Figura 2.19 Esquema de un difractor de rayos-X.....	32
Figura 2.20 Tubo de rayos-X .....	33
Figura 2.21. Rayos-X característicos generados por las transiciones electrónicas .....	34
Figura 2.22. Difracción de rayos-X en un cristal .....	34

## CAPÍTULO 3

Figura 3.1 Sistema de rocío pirolítico ultrasónico empleado para el depósito de las películas. .....	37
Figura 3.2 Microscopio electrónico de barrido.....	49
Figura 3.3 Perfilómetro de superficie.....	50
Figura 3.4 Difractómetro de rayos X. .....	51

#### CAPÍTULO 4

Figura 4.6 Micrografía de la sección transversal de la película 1f con aumento de 500X .....	63
Figura 4.7 Micrografía de la sección transversal de la película 1f con aumento de 800X .....	63
Figura 4.3 Micrografía de la sección transversal de la película 11a con aumento de 400X.....	64
Figura 4.8 Micrografía de la sección transversal de la película 11c con aumento 1000X.....	64
Figura 4.9 Perfiles superficiales de una película de las corridas centrales y de una película de cada corrida restante, así como del sustrato .....	65
Figura 4.10. Perfil de espesor (~ 12 micras), de un recubrimiento obtenido con 0.25% de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> en solución y a una temperatura de sustrato de 350° C.....	67
Figura 4.11 Gráfica de la curva de respuesta de la razón Ca/P en función del porcentaje de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%) y la temperatura de depósito (°C).....	75
Figura 4.12 Gráfica de contorno de la razón de Ca/P en función del porcentaje de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (%) y la temperatura de depósito (°C).....	76
Figura 4.13 Difractograma e identificación de compuestos del sustrato de Ti6Al4V .....	77
Figura 4.14 Difractograma e identificación de compuestos de la película 1f.....	78
Figura 4.11 Difractograma e identificación de compuestos de la película 2a.....	78
Figura 4.15 Difractograma e identificación de compuestos de la película 3a.....	78
Figura 4.16 Difractograma e identificación de compuestos de la película 4a.....	79
Figura 4.17 Difractograma e identificación de compuestos de la película 5c.....	79
Figura 4.15 Difractograma e identificación de compuestos de la película 6c.....	80
Figura 4.18 Difractograma e identificación de compuestos de la película 7a.....	80
Figura 4.19 Difractograma e identificación de compuestos de la película 8c.....	81
Figura 4.20 Difractograma e identificación de compuestos de la película 9a.....	81

Figura 4.21 Difractograma e identificación de compuestos de la película 10c .....	82
Figura 4.22 Difractograma e identificación de compuestos de la película 11b.....	82
Figura 4.23 Difractograma e identificación de compuestos de la película 12b.....	82
Figura 4.24 Difractograma e identificación de compuestos de la película 13a.....	83

# ÍNDICE DE TABLAS

## CAPÍTULO 2

Tabla 2.1 Propiedades mecánicas de algunas aleaciones metálicas.....	8
Tabla 2.2 Propiedades Electroquímicas de Aleaciones Metálicas a 0.1 M NaCl con un pH de 7 ....	9
Tabla 2.3 Especificaciones para los recubrimientos de HA propuestas por la International Organization for Standardization (ISO) y la American Standard Testing Materials (ASTM).....	11

## CAPÍTULO 3

Tabla 3.1 Propiedades físicas y químicas del Ca(acac) de la marca SIGMA-ALDRICH. ....	39
Tabla 3.2 Corridas para los depósitos de las películas con sus condiciones y número de réplicas.	45
Tabla 3.3 x ml de solución de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> en H <sub>2</sub> O desionizada con una concentración de 0.85% y y ml de H <sub>2</sub> O desionizada necesarios para producir una solución de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> en H <sub>2</sub> O desionizada con un volumen V <sub>tot</sub> a una concentración C <sub>2</sub> (determinada por el número de corrida). ....	46

## CAPÍTULO 4

Tabla 4.3 Micrografías de los recubrimientos correspondientes a las corridas centrales con aumentos 250X y 500X. ....	54
Tabla 4.4 Micrografías de los recubrimientos correspondientes a las corridas factoriales 1 y 5 con aumentos de 250X y 500X. ....	57
Tabla 4.5 Micrografías de los recubrimientos correspondientes a las corridas factoriales 6 y 7 con aumentos de 250X y 500X. ....	58
Tabla 4.6 Micrografías de los recubrimientos correspondientes a las corridas axiales 8 y 10 con aumentos de 250X y 500X. ....	60
Tabla 4.7 Micrografías de los recubrimientos correspondientes a las corridas axiales 11 y 12 con aumentos de 250X y 500X. ....	61
Tabla 4.8 Valores de la raíz cuadrada media de la rugosidad de una de las corridas centrales y de una película de cada corrida restante, así como del sustrato. ....	66
Tabla 4.9 Curvas carga-desplazamiento obtenidas para las muestras 11a y 13b. ....	68
Tabla 4.10 Valores de dureza (MPa) y módulo de elasticidad (GPa) obtenidas para las muestras 11a y 13b. ....	69

Tabla 4.9 Porcentajes atómicos de cada muestra determinados por medio de la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X considerando únicamente los elementos calcio, fósforo y oxígeno. ....	71
Tabla 4.10 Valores promedio de razón Ca/P para cada una de las condiciones experimentales propuestas por el diseño central compuesto. ....	72
Tabla 4.11 Compuestos identificados en la película analizada de cada corrida central. ....	83
Tabla 4.12 Compuestos identificados en la película analizada de cada corrida factorial. ....	84
Tabla 4.13 Compuestos identificados en la película analizada de cada corrida axial. ....	85

## RESUMEN

El presente trabajo reporta la síntesis y caracterización morfológica, de propiedades mecánicas y de composición química de recubrimientos basados en calcio depositados sobre sustratos de Ti6Al4V mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. La función de los recubrimientos de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , HA) en los implantes metálicos es buscar que éstos tengan mayor resistencia a la corrosión y una mejor oseointegración con alguna parte ósea. Para el depósito de estas películas se utilizó una solución de acetilacetato de calcio hidratado [ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\cdot\text{Ca}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 99.95%, Ca(acac), de Aldrich-Sigma], en N,N-Dimetilformamida ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , 99.90%, N,N-DMF, de J.T. Baker) con una molaridad 0.042M como fuente de calcio y una solución de ácido fosfórico [ $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85.0-87.0%, de J.T. Baker], disuelto en  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada con concentraciones volumétricas variables como fuente del ion fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Ambas soluciones fueron suministradas simultáneamente y de forma paralela durante el depósito de los recubrimientos. Los recubrimientos fueron depositados con porcentajes de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada en el rango de 0.10 a 0.40 y con temperaturas en el rango de 250 °C y 350 °C. La morfología superficial y conformidad fueron estudiadas por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido. La concentración de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en la solución, así como la temperatura de depósito parecen influir en la morfología superficial de los recubrimientos, pues los recubrimientos depositados con porcentajes de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en agua desionizada entre 0.10 y 0.25 y temperaturas entre 250 y 335 °C presentaron una mayor tendencia a la formación de capas de poros interconectados. Además, los recubrimientos se depositaron de manera regular a uniforme sobre la superficie y presentaron espesores en el orden de las 10  $\mu\text{m}$ . Las propiedades mecánicas de un par de muestras fueron estudiadas mediante la técnica de nanoindentación. Se obtuvieron valores de dureza del orden de 448 y 694 MPa y módulos de elasticidad del orden de 17 y 28 GPa. La composición química

elemental fue analizada con la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X. La corrida 11 (%  $\text{H}_3\text{PO}_4=0.10$ ,  $T=300^\circ\text{C}$ ) mostró una razón Ca/P de 1.95, mientras que el modelo estadístico propuesto para la determinación de la composición permitió conocer la combinación de condiciones que permiten obtener una razón Ca/P dentro del rango propuesto por la ISO. Las fases presentes en los recubrimientos fueron determinados con la ayuda de la técnica de difracción de rayos-X. El fosfato de hidróxido de calcio ( $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ ) fue la fase más presente en los recubrimientos depositados, pues se presentó en 7 condiciones distintas.

## SUMMARY

The present work presents the synthesis, as well as the morphological, mechanical and chemical composition characterization of calcium base coatings deposited on Ti6Al4V substrates using the spray pyrolysis technique. Hydroxyapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) coatings are commonly used to cover metallic implants in order to improve its corrosion resistance and its osseointegration with bone tissue. For this deposits, a 0.042 M solution was prepared by dissolving calcium acetylacetonate hydrate [ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 \cdot \text{Ca} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 99.95%, Ca(acac), de Aldrich-Sigma] in N,N-dimethylformamide ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , 99.90%, N,N-DMF, de J.T. Baker) and used as a source of calcium, while phosphoric acid [ $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85.0-87.0%, de J.T. Baker] dissolved in deionized water was prepared with different volume concentrations and used as a source of the phosphate ion ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Both solutions were supplied simultaneously and in parallel during the deposit. The coatings were deposited with a variable percent of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in deionized water ranging from 0.10 to 0.40 and temperatures ranging from 250 °C to 350 °C. The superficial morphology and deposit method were analyzed by scanning electron microscopy. The superficial morphology of the coatings appear to be affected by the  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentration, as well as the temperature, as those coatings obtained with a percent of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in deionized water ranging from 0.10 to 0.25 and temperatures between 250 y 335 °C showed a tendency to create interconnected porous layers. Moreover, coatings were uniformly deposited on the substrates and were about 10  $\mu\text{m}$  thick. Nanoindentation was used to analyze the mechanical properties of a couple of coatings. The hardness of the coatings was about 448 and 694 MPa, whereas the elastic modulus was in the order of 17 and 28 GPa. Energy dispersive spectroscopy was used to analyze the elemental chemical composition. Run 11 (%  $\text{H}_3\text{PO}_4=0.10$ ,  $T=300^\circ\text{C}$ ) showed a 1.95 Ca/P rate, and the statistical model proposed for the chemical composition make it possible to know the conditions that could produce a Ca/P rate among the

range proposed by ISO. X-ray diffraction was used to determine the phases present in the coatings. Calcium hydroxide phosphate ( $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ ) was the phase that more frequently appear on the coatings, as it appears a total of 7 times.

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 PREELIMINAR

Una gran cantidad de materiales, tanto sintéticos como naturales, son empleados hoy día para una gran variedad de funciones [1]. Uno de muchos ejemplos lo constituye el uso de recubrimientos aplicados o alojados sobre diversas superficies con el propósito de mejorar alguna función [1]. Como ejemplo se puede mencionar recubrimientos duros depositados sobre superficies metálicas, tales como las de las herramientas de corte, con el propósito de incrementar o mejorar sus propiedades mecánicas [1]. En este caso la capa dura es aplicada a superficies metálicas, como aceros u otros materiales empleados para cortes o abrasión, con el propósito de incrementar la durabilidad contra el desgaste, entre otras características [1]. Otro caso bien conocido lo constituye el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), que de manera natural crece sobre las superficies metálicas de aluminio debido a su oxidación [1]. La capa de óxido de aluminio es en realidad muy delgada, no rebasa quizá los 50 Å ó 100 Å [1]. En este caso, la capa de  $Al_2O_3$  es una capa transparente y relativamente dura que además de proteger al metal, ayuda a mantener el carácter lustroso o brillante del aluminio, acción relevante en puertas y ventanas de casas habitación [1]. En el área médica, otra línea de investigación la constituye el empleo de recubrimientos con compatibilidad biológica, denominados comúnmente como recubrimientos de biomateriales [2-7]. Estos son aplicados sobre las superficies metálicas de las prótesis metálicas implantadas en alguna parte del cuerpo humano [2-7]. La función del recubrimiento biomaterial sobre el implante metálico es buscar que este último tenga una mayor biocompatibilidad y oseointegración con alguna parte ósea [2-7]. En este trabajo de tesis se plantea el propósito de sintetizar y caracterizar recubrimientos basados en calcio. Estos se sintetizan sobre aleaciones de titanio por medio de una

ruta química. Adicionalmente, se pretende caracterizar, en la medida de lo posible, las propiedades del recubrimiento desde el aspecto de sus propiedades físicas, tales como composición, estructura y algunas de sus propiedades mecánicas. La literatura referente al tema menciona que existen técnicas establecidas para poder lograr el objetivo de recubrir una superficie metálica con una cubierta biocompatible, como ejemplo se puede mencionar a la técnica de “plasma spray”; sin embargo, a pesar de ser una técnica establecida, tiene algunos inconvenientes, tales como una falta de control en cuanto a la forma de recubrir las superficies de manera adecuada, así como el control de la composición [8]. Es sabido que existen otras técnicas de síntesis de materiales que pueden mejorar los recubrimientos; por ejemplo, son capaces de depositar capas con un mayor control de la uniformidad y con una mejor conformación del recubrimiento sobre las superficies [8]. Aunado a esto, ciertas técnicas cuentan con un mejor control de la pureza de los recubrimientos [8]. Motivados por las ventajas de otras técnicas respecto de la técnica convencional de plasma spray, nos damos a la tarea de obtener recubrimientos basados en calcio usando la técnica de rocío pirolítico o “spray pirolisis” [8]. Se sabe que la técnica de rocío pirolítico es una técnica capaz de obtener capas finas de una gran variedad de materiales y sobre una gran cantidad de sustratos; metales, semiconductores, aislantes, etc. [8]. La técnica de rocío pirolítico es además muy versátil en el sentido de que una gran gama de materiales; óxidos metálicos, semiconductores, aislantes, superconductores, compuestos binarios, ternarios etc., pueden ser sintetizados con buenas propiedades y buen control [9, 10, 11]. El alcance de esta tesis va entonces dirigido a la síntesis de recubrimientos basados en calcio y su caracterización, área que compete o se encuentra dentro de la llamada Ciencia de los Materiales.

## 1.2 JUSTIFICACIÓN

Algunos biomateriales; como fosfatos de calcio, incluyendo la hidroxiapatita (HA), han sido depositados sobre superficies metálicas. Sin embargo, el empleo de la técnica de plasma spray, que es la convencionalmente aceptada para tal objetivo, presenta algunas dificultades en el momento de conformar el depósito sobre diversas superficies [8]. Por este motivo, surge la necesidad de estudiar alguna otra técnica que pueda evitar este tipo de problemas [8]. La técnica de rocío pirolítico ha mostrado ser una técnica útil y versátil para obtener recubrimientos sobre una gran cantidad de superficies metálicas [9, 10, 11]. Los recubrimientos obtenidos por la técnica de rocío pirolítico presentan mejor uniformidad y homogeneidad de sus propiedades físicas [9, 10, 11]. Por esta razón se ataca el problema de estudiar la síntesis y características de recubrimientos basados en calcio usando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Se piensa que la técnica de rocío pirolítico puede aportar mejoras en cuanto a la calidad de los recubrimientos basados en calcio, depositados sobre superficies metálicas.

## 1.3 OBJETIVOS

Objetivo general:

- Obtener recubrimientos basados en calcio sobre sustratos de Ti6Al4V por medio de la técnica de rocío pirolítico.

Objetivos particulares:

- Determinar las propiedades estructurales y morfológicas de los recubrimientos por medio de microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de rayos X dispersados, difracción de rayos X y perfilometría de superficie.
- Determinar las propiedades mecánicas de los recubrimientos por medio de la técnica de nanoindentación.

#### 1.4 ESTRUCTURA DE LA TESIS

La presentación de este trabajo de tesis se desglosa de la siguiente manera: en el capítulo 2 se aportan algunos antecedentes relativos al estado del arte, en específico se tocan los puntos de síntesis de recubrimientos de fosfatos de calcio y sus técnicas de depósito, así como algunas técnicas de caracterización. En el capítulo 3 se describen los detalles de tipo experimental relativos a las características de la síntesis y las herramientas de caracterización. En el capítulo 4 se describen los resultados de la caracterización y su discusión. Finalmente, el capítulo 5 resumen las conclusiones del trabajo y se listan algunas perspectivas para el futuro.

Las aportaciones principales de la tesis son que fue posible obtener recubrimientos basados en calcio sobre sustratos de Ti6Al4V empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. La concentración de  $H_3PO_4$  en la solución, así como la temperatura de depósito parecen influir en la morfología superficial de los recubrimientos. Las imágenes transversales de algunos de los recubrimientos permitieron demostrar que éstos se obtienen de manera regular a uniforme sobre la superficie. Se aportan también algunos datos sobre propiedades mecánicas de algunos de los recubrimientos depositados. Del conjunto de recubrimientos realizados se encontró que aquellos sintetizados a una temperatura de 300 °C y con un porcentaje de  $H_3PO_4=0.10$  conduce a una razón

Ca/P de 1.95, mientras que el modelo estadístico sugiere que es posible obtener una razón Ca/P cercana a la ideal con combinaciones en ciertos rangos de temperatura y composición. Finalmente, una de las fases que más predominó en la mayoría de los recubrimientos fue el fosfato de hidróxido de calcio ( $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ ).

Con estos resultados, es posible que este tipo de materiales sintetizados puedan estudiarse o valorarse respecto de alguna función de tipo biológico. Este último trabajo, puede decirse ahora, compete o demanda la participación de especialistas en el tema y puede constituir una investigación a futuro.

Referencias:

- [1] J. E. Greene, *Journal of Vacuum Science Technology* 21 (5), 71-73 (2003).
- [2] Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons, *Biomaterials Science* (Elsevier Academic Press, 1996), pp. 73-346.
- [3] Michael J. Yaszemski, Debra J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski, Vasif Hasirci, David E. Altobelli, Donbald L. Wise, *Biomaterials in Orthopedics*, (Marcel Dekker, 2004) pp. 1-435.
- [4] J. Fernandez, J. M. Guilemany, M. Gaona, *Biomecánica* 13, 16-39 (2005).
- [5] María del Carmen López Jordi, Rosana Amaral Schiaffino, Sandra Kalil, *Odontoestomatología* 12 (4), 35-44 (2010).
- [6] Ricardo Luis Macchi, *Materiales Dentales* (Editorial Medica Panamericana, 2007), pp. 390-397.
- [7] Robert G Craig, John M. Powers, John C. Wataha, *Dental Materials* (Mosby, 2000), pp. 314-317.
- [8] M. Aguilar-Frutis, S. Kumar, C. Falcony, *Surface & Coatings Technology* 204, 1116-1120 (2009).
- [9] Arturo Tiburcio Silver, *Superficie y Vacío* 1, 102-106 (1989).
- [10] Dainius Perednis, Ludwig J. Gauckler, *Journal of Electroceramics* 14, 103-111 (2005).
- [11] Gerard Blandenet, Michel Court, Yves Lagarde, *Thin Solid Films* 77, 81-90 (1980).
- [12] G.-H. An, H.-J. Wang, B.-H. Kim, Y.-G. Jeong, Y.-H. Choa, *Materials Science & Engineering A* 449-451, 821-824 (2007).
- [13] G. Ye, T. Troczynski, *Ceramics International* 34, 511-516 (2008).

## **CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES**

### **2.1 RECUBRIMIENTOS PARA IMPLANTES ÓSEOS**

Los implantes metálicos dentales y ortopédicos, que se colocan dentro del cuerpo humano con la finalidad de llevar a cabo una sustitución o fijación interna de tejido óseo, suelen presentar problemas de corrosión y falta de bicompatibilidad [1, 2, 3]. Aun el titanio y sus aleaciones, que son los biomateriales más adecuados para la fabricación de implantes metálicos debido a su alta resistencia mecánica (ver Tabla 2.1), módulo de elasticidad cercano al del hueso (ver Tabla 2.1 y Figura 2.1), alta resistencia a la corrosión (ver Tabla 2.2) y buena biocompatibilidad, generan poca cantidad de hueso en la superficie del mismo [1]. La falta de resistencia a las diversas cargas y la incapacidad para promover la oseointegración (integración funcional y estructural entre el implante y el tejido) que presentan los polímeros han impedido que éstos sean empleados como implantes óseos, aunque suelen actuar como uniones en las articulaciones artificiales [4]. Por otro lado, algunos materiales cerámicos muestran mejores resultados que los polímeros como implantes debido a su buena bioactividad y bajos niveles de corrosión y toxicidad; sin embargo, su fragilidad les impide actuar como materiales para prótesis metálicas [5].

**Tabla 2.1 Propiedades mecánicas de algunas aleaciones metálicas. Fuente [1].**

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

HVN = Numero de dureza Vickers, kg/mm.

bRc = Escala de la dureza de Rockwell.

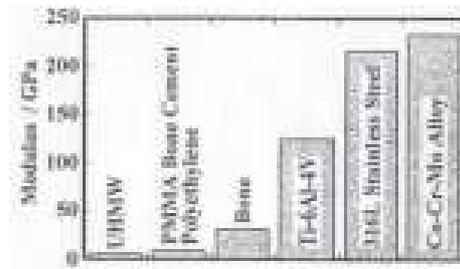
\*No existe estándar ASTM

**Tabla 2.2 Propiedades Electroquímicas de Aleaciones Metálicas a 0.1 M NaCl con un pH de 7. Fuente [1].**

Aleación	Estándar ASTM	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Potencial de corrosión (vs. (vs. Calomel) (mV)	Densidad de corriente de de pasivación, I <sub>p</sub> (A/cm <sub>2</sub> )	Potencial de ruptura E <sub>b</sub> (mV)	Corriente de polarización y R <sub>c</sub> de polarización		Tiempo de repasivación 0.3 M con 0.3 NaCl de resistencia (0.9%) (ms)	
						i (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>c</sub> (k/cm <sup>2</sup> )	-500 mV	+500 mV
Acero inoxidable	ASTM F138	8.0	-400	0.56	200-700	0.006	1670	72000	35
Aleaciones de Co-Cr-Mo	ASTM F75	8.3	-390	1.36	420	0.004	2500	44	36
Aleaciones de Ti (cpTi)	ASTM F67	4.5	-90 a -630	0.72-9.0	>2400	0.010	1000	43	44
Ti-6Al-4V	ASTM 136	4.43	-180 a -510	0.9-2.0	>1500	0.008	1250	37	41
Ti-5Al-2.5Fe	**	4.45	-530	0.68	>1500	*	*	110-130	120-160
Ti-45Ni	**	6.4-6.5	-430	0.44	890	*	*	*	*

\*Datos no disponibles.

\*\*No existe designación ASTM.



**Figura 2.1 Módulo de elasticidad del hueso y algunos materiales empleado para fabricar implantes. Fuente [1].**

Por esta razón, desde los inicios de los años 80's los investigadores han trabajado en la modificación de las superficies de los implantes metálicos para evitar la corrosión y promover la oseointegración de los mismos [1]. Una alternativa para mejorar la oseointegración y reducir el

desgaste y corrosión de los implantes óseos es recubrir sus superficies con hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), que representa el 65% de la fase inorgánica del hueso, posee una estructura cristalina hexagonal (ver Figura 2.2), grupo espacial P63/m y parámetros de celda  $a = b = 9.42 \text{ \AA}$  y  $c = 6.88 \text{ \AA}$  [1, 6, 7, 8].

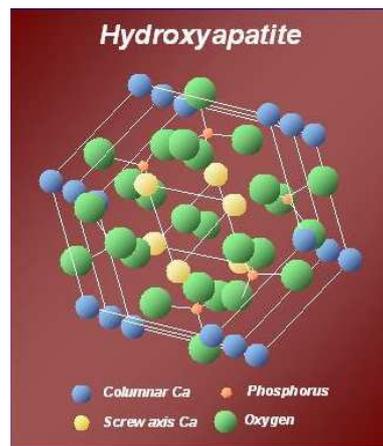


Figura 2.2 Estructura hexagonal de la hidroxiapatita. Fuente [9].

También se ha intentado recubrir los implantes metálicos con los siguientes fosfatos de calcio: combinación de HA y fosfato tricálcico, fluorapatita, whitlockitas, o brushita; sin embargo, en el primer caso los compuestos tienen diferente velocidad de degradación, provocando una degradación incontrolada, mientras que en el resto de los casos no se encontraron ventajas para llevarlos a aplicaciones clínicas [1]. Desde sus inicios, varios estudios han demostrado que los implantes dentales recubiertos por HA han tenido mejores resultados que los implantes óseos de titanio no recubiertos [1]. Por ejemplo, el uso de recubrimientos en tornillo de fijación ha demostrado mejorar la fijación en comparación con los tornillos no recubiertos [1]. La calidad y grosor de los recubrimientos varían dependiendo de los fabricantes, aunque este último comúnmente varía entre 50 y 100  $\mu\text{m}$  [1]. Los recubrimientos con más de 80  $\mu\text{m}$  se vuelven muy

débiles, mientras que los que tienen menos de 80  $\mu\text{m}$  se reabsorben muy rápido [1]. Estudios clínicos también han demostrado que el incremento de porosidad en los implantes aumenta el crecimiento de hueso y disminuye sus propiedades mecánicas [1]. Los recubrimientos considerados como útiles son aquellos completamente densos y compuestos por HA pura, que tiene una razón Ca/P cercana a 1.67 [1]. Una desventaja de los recubrimientos de HA es que pueden atraer otras células además de los osteoblastos y pueden ser más propensos a la contaminación por bacterias [1]. En la tabla 2.33 se mencionan los requisitos mínimos especificados en las normas ISO y ASTM para los recubrimientos de hidroxiapatita [3].

**Tabla 2.3 Especificaciones para los recubrimientos de HA propuestas por la International Organization for Standardization (ISO) y la American Standard Testing Materials (ASTM). Fuente [6].**

Propiedad	Especificación
Espesor	Recomendado 50-150 $\mu\text{m}$
Cristalinidad	Superior a 62%
Pureza	Superior al 95%
Relación Ca/P	1.67-1.76
Densidad	2.98 g/cm <sup>3</sup>
Concentración metales pesados	Menor a 50 ppm
Tensión normal	Superior 50.8 MPa
Tensión de cizalla	Superior a 22 MPa

## 2.2 SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATOS DE CALCIO

A continuación se describen características de recubrimientos de fosfato de calcio y/o hidroxiapatita (HA) depositados por diversas técnicas. Una de las técnicas comercialmente aceptadas para este fin es plasma spray. La técnica de plasma spray se ha empleado por más de 20 años para recubrir implantes metálicos con HA, pues ofrece una tasa de depósito relativamente alta; sin embargo, resulta costosa y presenta ciertos problemas [1, 10]. El montaje de esta técnica resulta complicado y no permite tener un buen control de la estequiometría y grosor de los depósitos; además, no permite recubrir implantes óseos con dimensiones finas, como tornillos dentales y cráneo faciales, debido a que los espesores de los recubrimientos no son muy uniformes y siempre superan los 50  $\mu\text{m}$  [10]. En un trabajo de investigación en el que se aplicó la técnica de plasma spray para intentar promover la bioactividad en tornillos empleados para la cirugía ortopédica, se analizó la composición química de los recubrimientos de dos tornillos sometidos a fluido de cuerpo simulado y se encontró una razón de Ca/P promedio de 1.01 (la hidroxiapatita, por su fórmula química posee una razón de 1.67), y la detección de Fe y Cr, por lo que se concluyó que la película es demasiado delgada o irregular [11]. Por otro lado, el análisis de difracción de rayos-X mostró que la película es amorfa [11]. En otro trabajo de investigación en el que también se aplicó la técnica de plasma spray para intentar depositar recubrimientos que indujeran bioactividad en sustratos metálicos recubiertos con capas de nitruros y óxidos, se midió la adherencia y composición química de los mismos [12]. La Figura 2.3 muestra el esfuerzo que se aplicó para poder desprender el recubrimiento de los sustratos en cada uno de los casos [12]. La barra de color negro representa los recubrimientos que fueron sometidos a un tratamiento térmico, mientras que las blancas representan aquellas que no fueron sometidos a ningún post-tratamiento térmico [12]. Se observa que los depósitos que se llevaron a cabo en los sustratos sin capa y sin tratamiento térmico requirieron una esfuerzo por debajo de los 5 MPa para poder ser

desprendidos y aquellos que se depositaron en los sustratos con capa y sin tratamiento térmico requirieron presiones por debajo de 35 MPa [12]. Por otro lado, algunas de las películas mostraron una razón Ca/P entre 1.5 y 1.7 y picos de difracción correspondientes a la HA después del tratamiento térmico [12].

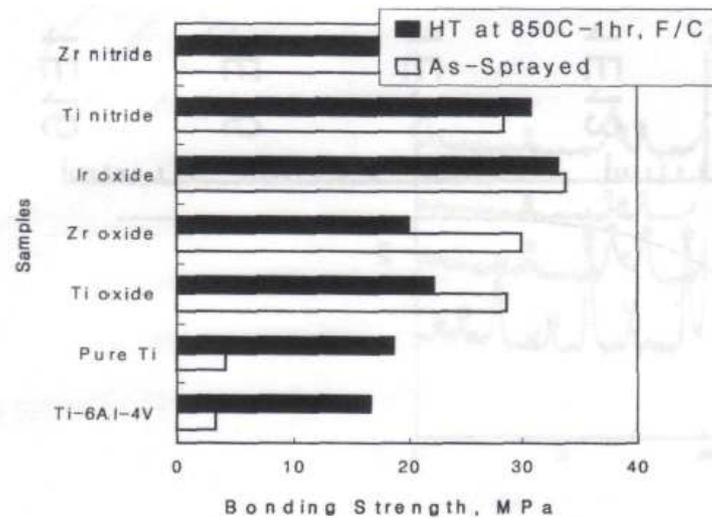


Figura 2.3 Presión aplicada en los recubrimientos para despegarlos del sustrato. Fuente [12].

Los recubrimientos obtenidos por la técnica de pulverización catódica presentan ventajas de adherencia y biocompatibilidad respecto a recubrimientos obtenidos por otras técnicas como la de proyección térmica [1]. Un estudio en el que se depositaron recubrimientos de CaP por la técnica de pulverización catódica mostró que se requiere un esfuerzo de 40 MPa para despegar los recubrimientos del metal donde se encontraban depositados, mientras que aquellos comercialmente disponibles y depositados por la técnica de plasma spray requieren de 9 MPa para despegarse [1]. Otro estudio comparativo mostró que recubrimientos basados en calcio depositados por esta misma técnica y de 1  $\mu\text{m}$  de espesor tuvieron una mejor adaptación al hueso en comparación con los recubrimientos de HA depositados por proyección térmica y con 40 y 50

$\mu\text{m}$  de espesor [1]. Una investigación en la que se intentó recubrir aleaciones de titanio anodizadas (-797 mV) con HA, mostró que éstas presentaron una mayor resistencia a la corrosión después de ser recubiertas (-544 mV) [13].

La técnica sol-gel está considerada como una técnica de temperatura intermedia que es capaz de reproducir recubrimientos homogéneos amorfos y cristalinos [14]. En un estudio en el que se llevaron a cabo depósitos sobre sustratos de acero inoxidable 316L, la técnica de difracción de rayos-X detectó la presencia de picos correspondientes a la HA y no de otros compuestos [14]. En este mismo estudio, la técnica de infrarrojo detectó bandas de absorción que confirman la estequiometría de la HA [14]. En otra investigación se desarrollaron recubrimientos de doble capa (partículas de hidroxiapatita sobre  $\text{SiO}_2$  híbrido) sobre aleaciones de titanio [15]. Por medio de la técnica de difracción de rayos-X se determinó que la capa superior presentaba únicamente una fase cristalina de hidroxiapatita; por otro lado, una evaluación electroquímica determinó que la capa de hidroxiapatita tenía un módulo de impedancia más alto y por tanto una mayor resistencia a la corrosión que el de la aleación de titanio [14].

La técnica de rocío pirolítico ultrasónico ha sido comúnmente empleada para el depósito de recubrimientos de óxidos y superconductores de alta temperatura [16]. Se considera que ésta es una técnica de fácil montaje y operación que permite obtener recubrimientos con alta pureza, cristalinidad y adherencia a un bajo costo y bajo condiciones ambientales [10, 16 y 17]. Un trabajo de investigación en el que se intentó fabricar nano-partículas de HA empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico asistida por la descomposición de sales, se confirmó la generación de las mismas al emplear la técnica de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de transmisión [16]. En otro estudio en el que se intentó depositar recubrimientos de HA sobre sustratos de acero 316L

con la misma técnica con flujo continuo y pulsado, se confirmó la presencia de HA por la técnica de difracción de rayos-X después de aplicar un tratamiento térmico [17]. En otro trabajo más reciente se intentaron sintetizar recubrimientos de HA con la misma técnica sobre sustratos de Ti6Al4V. En ese trabajo, la muestra #10 presentó una razón Ca/P de 1.3 por medio de la técnica de espectroscopia foto electrónica de rayos-X. Por otro lado, al someter esta muestra a la técnica de difracción de rayos-X, se obtuvieron las orientaciones preferenciales (113) y (321) que comprueban la presencia de la fase HA. Además, al aplicar la técnica para la determinación de la adherencia, se concluyó que se requería un esfuerzo de  $32.5 \pm 2.5$  MPa para despegar el recubrimiento del sustrato. [10]

## 2.3 TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE RECUBRIMIENTOS MATERIALES

### 2.3.1 Plasma Spray

Como ha sido ya mencionado, la técnica de plasma spray se ha empleado por más de 20 años para recubrir implantes metálicos con HA, pues ofrece una tasa de depósito relativamente alta; sin embargo, resulta costosa y presenta ciertos problemas [1, 10]. El montaje de esta técnica resulta complicado y no permite tener un buen control de la estequiometría y grosor de los depósitos; además, no permite recubrir implantes óseos con dimensiones finas, como tornillos dentales y cráneo faciales, debido a que los espesores de los recubrimientos no son muy uniformes y siempre superan los  $50 \mu\text{m}$  [10]. La Figuras 2.4 y 2.5 muestran un diagrama esquemático de la técnica de plasma spray sus desventajas. [18]

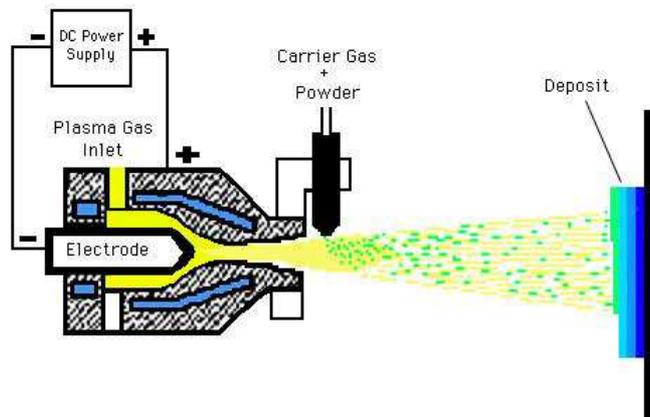


Figura 2.4 Esquema de la técnica plasma spray.

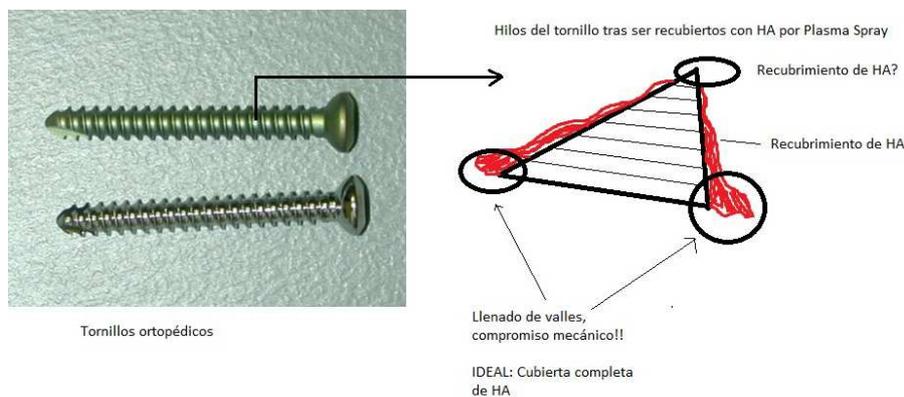


Figura 2.5 Desventajas del empleo de la técnica plasma spray para recubrir tornillos ortopédicos.

Como se observa en la Figura 2.4, la técnica plasma spray consta de un ánodo (generalmente cobre), un cátodo (generalmente tungsteno), una fuente de voltaje, un gas (argón, nitrógeno o una mezcla de éstos combinado con hidrógeno y helio), agua enfriadora, boquilla inyectora de un gas de arrastre y el compuesto fuente en polvo. El gas empleado fluye entre el cátodo y el ánodo, que tiene la función de inyector, y experimenta una descarga de alta frecuencia generada por la aplicación de corriente eléctrica. De esta manera, se produce un plasma con electrones libres, átomos ionizados, algunos átomos neutros y moléculas diatómicas sin disociar (empleando

hidrógeno y nitrógeno). La temperatura y velocidad de este gas están determinadas por el voltaje aplicado entre el ánodo y el cátodo, la densidad del gas, el flujo y la potencia eléctrica. A su vez, el voltaje y la corriente dependen del diseño de electrodos, el flujo y la composición del gas. En la mayoría de los casos, las velocidades del plasma son subsónicas, aunque éste también puede alcanzar velocidades supersónicas empleando inyectores con el ángulo crítico adecuado. Por otro lado, la temperatura del núcleo del plasma puede exceder los 30,000 °C. Una vez que el plasma se libera por el inyector, este se encarga de transportar el compuesto fuente en forma de polvo que es expulsado por una boquilla inyectora por medio de un gas de arrastre. Los parámetros más importantes del polvo cuando impacta el sustrato son su temperatura, velocidad y su reacción con el plasma. La velocidad alcanzada por el polvo depende del flujo del plasma y la trayectoria recorrida por el mismo. Así mismo, la temperatura alcanzada por el polvo es función del tiempo de transporte, temperatura y composición del plasma. Comúnmente se menciona que cualquier material que experimenta derretimiento sin descomposición puede ser empleado como recubrimiento. Sin embargo, el nivel de fluidez y velocidad de las partículas de polvo deben ser los óptimos para permitir que éstos se formen de acuerdo a la topología del sustrato. Un problema que generalmente presenta esta técnica es la reacción del polvo con el oxígeno o nitrógeno presente en el plasma; por esta razón, en ocasiones es necesario alterar el plasma para evitar este efecto. [18]

### 2.3.2 Rocío Piroclítico Ultrasónico

La necesidad de obtener materiales con ciertas características físicas en forma de película delgada ha provocado el desarrollo de diferentes técnicas de depósito [19]. Los métodos o técnicas actualmente empleados para depositar las películas se dividen en físicos y químicos [20]. Los métodos físicos son por ejemplo el depósito físico en fase vapor, la ablación laser, la epitaxia de

capas atómicas etc. Por otro lado, los métodos químicos comprenden el depósito químico en fase vapor y las técnicas de soluciones [20]. El rocío pirolítico ultrasónico es parte de los métodos que emplean soluciones precursores y es considerada una técnica rentable y de fácil manejo, capaz de producir películas adherentes, homogéneas y con buenas propiedades físicas [19-21]. Esta técnica patentada como "método pyrosol". El esquema de esta técnica con sus componentes (atomizador ultrasónico, boquilla, horno de pirolisis y sistema de extracción de gases) se muestra en la Figura 2.6 [21]. Un generador ultrasónico genera el aerosol de la solución el cual es dirigido por un gas de arrastre (generalmente aire) a la zona de pirolisis. El horno de pirolisis, como fuente de calor, tiene como función transferir calor al sustrato para permitir que se lleve a cabo el depósito de la película. Una tina de estaño, como fuente de calor, ha mostrado ser eficiente para homogeneizar la temperatura sobre el sustrato en donde se deposita la película. El sistema de extracción se encarga de evacuar los gases de las reacciones hacia afuera de la cabina. Relativo a los compuestos fuente, es necesario que deban ser estables a temperatura ambiente, no deben oxidarse en presencia de aire o vapor de agua, además de que su temperatura de descomposición deba ser menor a 500 °C y mayor que su temperatura de evaporización. Los solventes se eligen de tal manera que se pueda obtener una concentración mínima de  $2 \times 10^{-2}$  mg/lit para que el depósito no sea tan lento. La viscosidad de la solución debe ser lo suficientemente baja para permitir un flujo alto, además de que no debe ser inflamable para evitar la combustión en la zona de pirolisis.

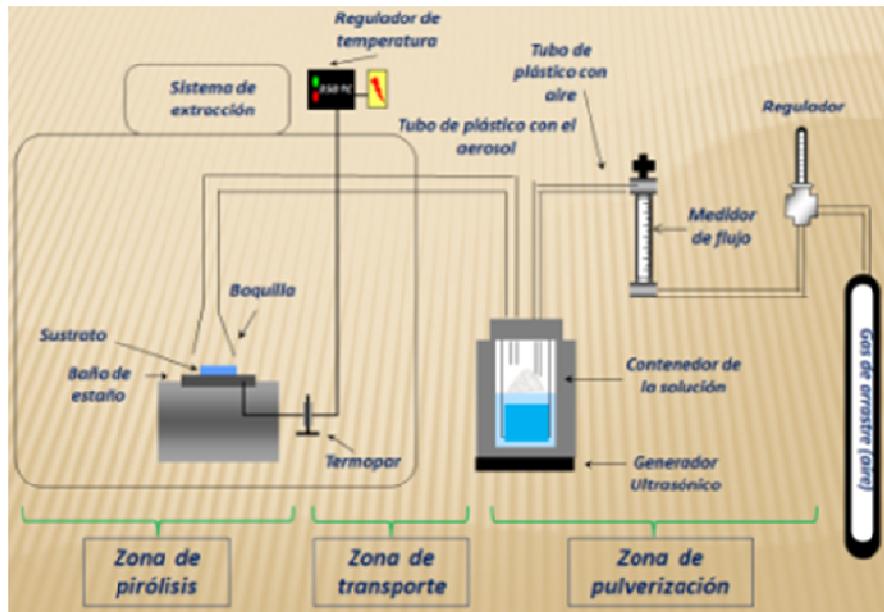


Figura 2.6 Esquema del Sistema de Rocío Piroclítico.

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

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

donde  $\sigma$  expresa la tensión superficial de la solución,  $\rho$  la densidad de la misma y  $f$  la frecuencia del haz incidido, que comúnmente es 800 kHz. Estos fenómenos mencionados permiten la

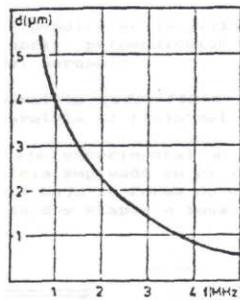
generación de pequeñas gotas de solución cuyo diámetro promedio varía de acuerdo a la relación establecida por Lang:

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

en donde “k” es una constante. Obteniendo el valor de la constante “k” de forma experimental, esta ecuación puede aproximarse como:

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

Por ejemplo, al emplear agua como solución, se obtiene gotas con un diámetro promedio entre 4 y 5  $\mu\text{m}$ . La gráfica de esta ecuación se ilustra en la Figura 2.7.



**Figura 2.7 Diámetro promedio de las gotas generadas por pulverización ultrasónica en función de la frecuencia del haz de incidencia. Fuente [19].**

Esta ecuación indica que conforme se incrementa la frecuencia del haz ultrasónico, el diámetro de las gotas será menor; así mismo, una reducción en la misma provoca tener diámetros más uniformes como se ilustra en la Figura 2.8.

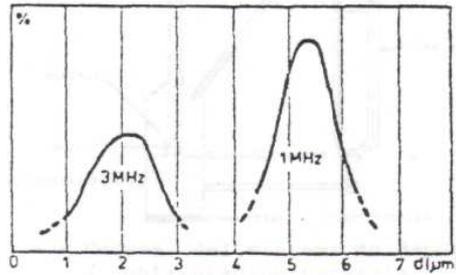


Figura 2.8 Distribución del diámetro de las gotas generadas por el haz ultrasónico para dos frecuencias distintas. Fuente [19].

La ventaja que ofrece esta técnica sobre el rocío pirolítico neumático (en el cual la transformación en gotas se logra por un flujo de aire a alta presión), es la capacidad de producir gotas con un diámetro más pequeño y uniforme, permitiendo que las condiciones de descomposición sean más similares para todas ellas, logrando con ello que se mejore la uniformidad del depósito. La Figuras 2.9 y 2.10 muestra histogramas de las distribuciones del diámetro de las gotas para el caso del rocío pirolítico neumático y ultrasónico respectivamente [19, 21].

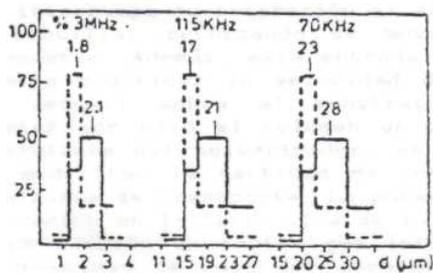


Figura 2.9 Distribución en número (---) y en volumen (-) de gotas producidas ultrasónicamente. Fuente [19].

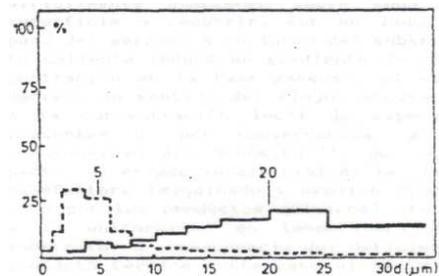
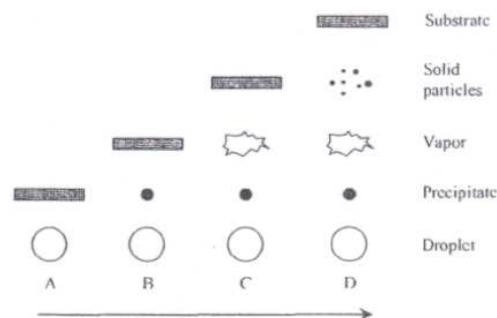


Figura 2.10 Distribución en número (---) y en volumen (-) de gotas producidas neumáticamente. Fuente [19].

Una vez que la solución se encuentra en forma de pequeñas gotas, éstas son transportadas por el gas de arrastre a través de mangueras plásticas para llevarlas hasta la boquilla [20]. Esta última se encarga de que las gotas lleguen al sustrato de manera uniforme.

Existen varios modelos que intentan explicar la descomposición de las soluciones precursoras en la zona de pirólisis. La mayoría de los autores coinciden que únicamente un proceso CVD permite la generación de películas con buena calidad empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. La Figura 2.11 muestra un modelo comúnmente referido que explica los diferentes tipos de descomposición que pueden experimentar las soluciones en función de la temperatura del sustrato.



**Figura 2.11** Descomposición en función de la temperatura de depósito. Fuente [20].

En el caso A de la Figura 2.11, que indica el rango de temperaturas más bajas, la gota colisiona con el sustrato y se descompone. En el caso B, donde la temperatura incrementa un poco, el solvente de la gota se evapora y un precipitado seco impacta con el sustrato para después descomponerse. En el caso C, a temperaturas todavía más altas, el solvente también se evapora, pero en este caso el precipitado se funde y después se evapora sin descomponerse. Este vapor llega entonces al sustrato para que se lleve a cabo un proceso de depósito químico en fase vapor. En el caso D, con

el rango de temperaturas más altas, las soluciones precursoras se evaporan antes de tocar la superficie del sustrato y se forman partículas sólidas después de una reacción química en fase vapor. Se considera que los procesos A y D generan películas rugosas y sin buena adherencia, sin embargo, el proceso C si permite tener estos resultados películas muy planas y adherentes. Es importante mencionar que el proceso C es difícil de obtener, pues generalmente la temperatura es muy baja o las soluciones precursoras se descomponen sin pasar por el proceso de fundición. El crecimiento de la película, así como sus propiedades dependen de varios parámetros: temperatura de depósito, soluciones precursoras, tipo de gas de arrastre, flujo del gas de arrastre, geometría del sustrato, distancia entre la boquilla y el sustrato, y movimiento de la boquilla y/o el sustrato. La temperatura es el parámetro más importante en la determinación de la calidad de las películas debido a que esta influye demasiado en la dinámica de evaporación y la reacción pirolítica; por esta razón, ésta debe ser controlada con mucha precisión. Las soluciones precursoras son el segundo parámetro más importante en la determinación de las características de la película y por tanto en la calidad de la misma. De esta manera, las condiciones de depósito óptimas se determinan por la interacción de los parámetros ya mencionados [19,21].

Se da a continuación una descripción breve de las técnicas experimentales de caracterización usadas para el desarrollo de este trabajo.

## 2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos-X

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite generar imágenes de las superficies de los objetos por medio de electrones retro dispersados y secundarios provenientes

de los mismos. La principal ventaja que ofrece esta técnica sobre la microscopía óptica es que la primera ofrece mejor resolución y aumento. Por otro lado, la espectroscopía por dispersión de energía de rayos-X es una técnica que permite cuantificar la composición elemental de una muestra bajo estudio, empleando los rayos-X característicos emitidos por los elementos de la misma [22]. La primera técnica emplea al microscopio electrónico de barrido, mientras que la segunda adapta un espectrómetro de energía dispersiva de rayos-X en este microscopio. La 2. 12 muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido [23]. Las principales ventajas del empleo de la técnica de microscopía electrónica de barrido sobre el microscopio óptico son su resolución y profundidad de campo [22].

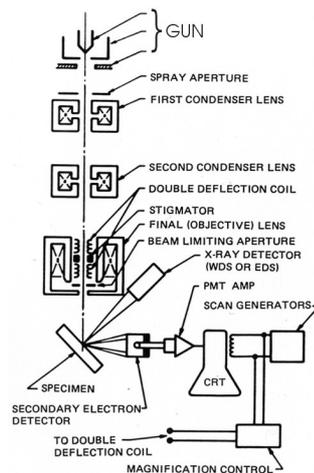
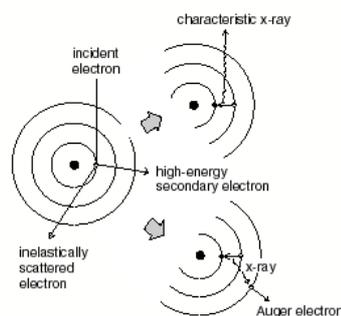


Figura 2.12 Esquema del microscopio electrónico de barrido con el detector de rayos-X. Fuente [23].

Una parte importante del microscopio electrónico de barrido lo es el **Cañón de electrones**. Los cañones de electrones se dividen por la forma en que generan la emisión de los electrones. De esta manera existen los cañones de emisión termoiónica y los de emisión de campo. En el primer grupo los más comunes son los que tienen filamento de tungsteno y boruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ). El cañón de electrones con filamento de tungsteno tiene tres componentes principales: filamento de

tungsteno, cilindro Wehnelt y el ánodo [22]. De igual forma, las lentes condensadoras tienen como objetivo reducir el diámetro del haz de electrones hasta aproximadamente 10 nm. Para lograr este objetivo, las lentes aplican un campo magnético a los electrones y esto resulta en una fuerza neta aplicada en éstos que se puede expresar por la ley de Lorentz  $F = qv \times B$ . El campo magnético generado por las lentes es dependiente de la corriente que pasa por sus bobinas y esta dependencia se expresa como  $B = NI$ , donde N es el número de bobinas e I es la corriente que pasa por ellas [24].

En cuanto a los rayos X característicos, su emisión es el resultado de la interacción inelástica de los electrones del haz incidente y los electrones de las capas interna de los átomos. Esto es debido a que cuando los electrones de capas internas son expulsados, dejan un hueco en la capa que es luego ocupado por un electrón de capa más externa. Durante la transición, el electrón de capa más externa pierde energía y esta es emitida como radiación electromagnética característica (Figura 2.13). Esta radiación depende de la diferencia de energía entre los niveles donde se produce la transición; por esta razón es característica de un elemento químico y suele ser empleada para identificar elementos químicos de los objetos [22].



**Figura 2.13** Representación esquemática de la producción de rayos-X y electrones Auger. Fuente [22].

#### 2.4.2 Perfilometría

La perfilometría, como su nombre lo indica, es una técnica comúnmente empleada para determinar el perfil de una superficie. Parámetros importantes como la estimación de la rugosidad, el ondulado, la planaridad, de la superficie, entre otros parámetros, pueden ser extraídos. A diferencia de otras técnicas, la perfilometría da un valor cuantitativo de la rugosidad de la película al calcular la raíz cuadrada media de la rugosidad y la rugosidad media aritmética. Esta técnica consiste en la detección electromagnética del movimiento de una punta que traza la topografía de una película. Las puntas de diamante comúnmente tiene ángulos cónicos de 45° o 60°, radios entre 0.2 y 25  $\mu\text{m}$  y aplican fuerzas entre 0.1 y 50 mg que permiten medir alturas entre 50 y 800  $\mu\text{m}$ . La Figura 2.14a muestra la traza típica de la superficie de una película obtenida por un perfilómetro. Las Figuras 2.14b, c y d ilustran la rugosidad, ondulación y que tan plana es una muestra respectivamente.

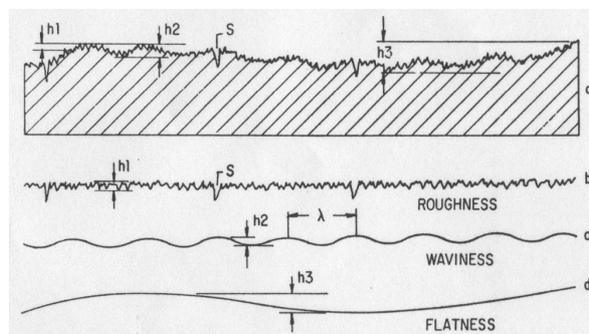


Figura 2.14 Traza de la superficie de una película indicando a) rugosidad, b) ondulación y c) que tan plana es. Fuente [24].

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

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

Donde  $y_x$  es la altura del segmento  $x$  y  $n$  es el número total de segmentos en la ilustración de la Figura 2.15.

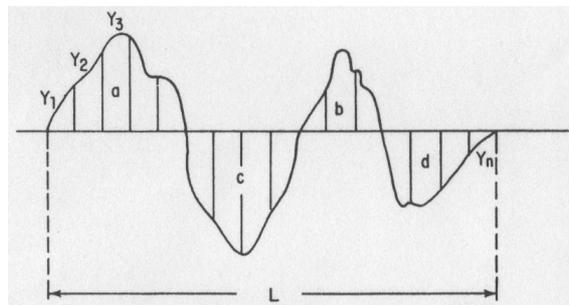


Figura 2.15 Esquema de una traza de la superficie. Fuente [24].

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

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

Donde  $a, b, c, d \dots$  se refieren a las áreas bajo los picos y encima de los valles de la traza,  $L$  es la longitud de la traza y  $M$  es el aumento vertical empleado. [24]

### 2.4.3 Nanoindentación

La nanoindentación es una prueba comúnmente empleada para conocer algunas propiedades mecánicas (dureza, módulo de elasticidad) de un material [25, 26]. Esta técnica consiste en

emplear una punta dura y fina (típicamente diamante) para aplicar una fuerza sobre una pequeña área de la muestra [25, 26]. Esta fuerza se va incrementando hasta alcanzar un valor máximo  $P$  predeterminado para después reducirse hasta el valor cero [25, 26]. Durante este proceso se registran la fuerza aplicada y el desplazamiento de la punta para ser analizados y poder determinar el área de contacto, así como las propiedades mecánicas sin necesidad de observar las indentaciones [25, 26]. La fuerza puede ser generada por una actuación electromagnética, actuación electrosotática y actuación por medio de resortes; mientras que el desplazamiento se mide por capacitancia, óptica e interferometría laser. La Figura 2.16 muestra una curva típica de carga desplazamiento cuasi estática para la medición de nanoindentación [25]. En esta curva se observa que conforme se incrementa la fuerza sobre la muestra, la punta del nanoindentador penetra en la misma debido a la deformación elástica y plástica [25]. Una vez que se alcanza la máxima fuerza y esta se mantiene constante, la punta del nanoindentador continúa penetrando debido a la deformación dependiente del tiempo (deformación por fluencia lenta) [25].

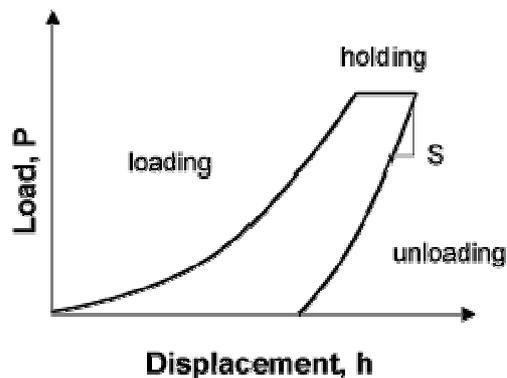


Figura 2.16 Curva típica de carga-desplazamiento para un nanoindentador penetrando la muestra. Fuente [25].

Esta curva permite cuantificar las propiedades mecánicas, aunque los resultados dependen del modelo de análisis elegido. Se han desarrollado diferentes métodos para el análisis de las tres

partes de la gráfica (aumento de carga, mantenimiento de carga y descarga) de nanoindentación. Algunos modelos asumen que el comportamiento de la curva de descarga es completamente elástico, otros se basan en un comportamiento elástico y plástico y algunos otros se basan en una deformación dependiente del tiempo. Sin embargo, como en otros casos, las pruebas dinámicas son las que ofrecen mayor información de las pruebas. Un modelo empleado para el análisis de la curva de nanoindentación es aquel en el que se asume que la descarga presenta un comportamiento elástico (Figura 2.17). Este modelo propone las siguientes ecuaciones:

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

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

Donde  $E_r$  es el módulo reducido,  $E$  es el módulo de Young,  $v$  es la razón de Poisson,  $i$  se refiere al indentador,  $s$  se refiere a la muestra,  $S$  es la rigidez de contacto y  $A$  es el área de contacto. Este modelo no relaciona el área de contacto con los datos  $P$  y  $h$ ; por esta razón, el modelo de Doerner and Nix propone que el área sea función de la profundidad de contacto:

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

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

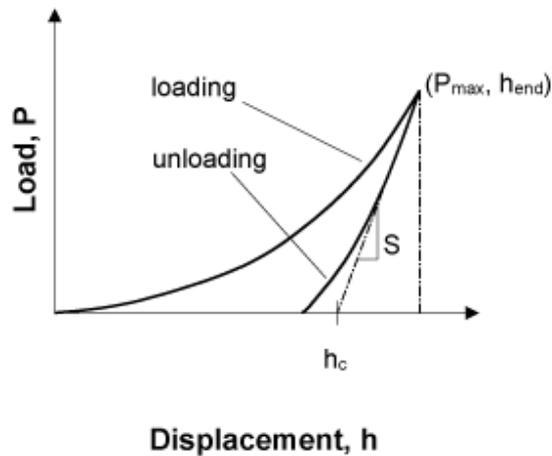


Figura 2.17 Esquema de los puntos considerados para el modelo de Doerner y Nix. Fuente [25].

Donde  $A_c$  expresa el área de contacto,  $h_c$  la profundidad de contacto,  $P_{max}$  la fuerza máxima aplicada y  $H$  la dureza. De esta manera, en el modelo de Oliver and Pharr se derivó la siguiente ecuación para la profundidad de contacto:

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

Donde  $h_{end}$  es la profundidad máxima alcanzada por el nanoindentador, mientras que  $\theta = 0.72$ ,  $0.75$  y  $1$  para geometría de cono, esfera y plano respectivamente. Esta ecuación permite encontrar de manera analítica el valor de la profundidad de campo para determinar entonces el módulo de Young y la dureza con las ecuaciones 6 y 9 respectivamente.

Los análisis de contacto elástico han demostrado ser muy útiles; sin embargo, se ha intentado analizar la información contenida en la curva de carga asumiendo comportamiento plástico para obtener información adicional. De esta manera, el modelo de Field y Swain propone que además

de considerar el punto de máxima fuerza, se consideren puntos de la curva de descarga como se muestra en la Figura 2.18.

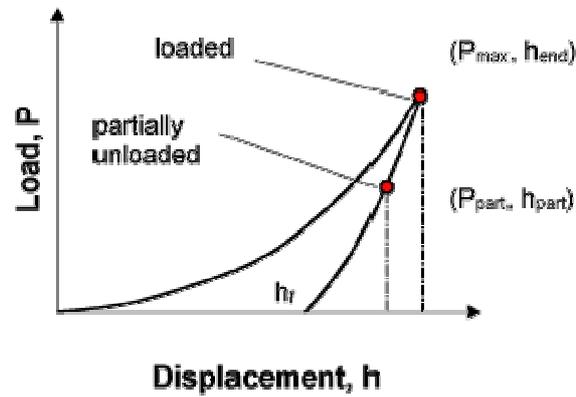


Figura 2.18 Esquema de los puntos considerados para el modelo de Field y Swain. Fuente [25].

Esto permite obtener las siguientes ecuaciones:

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

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

Donde R representa el radio de contacto del indentador esférico,  $h_f$  es la profundidad cuando la fuerza de descarga regresa a cero,  $h_{part}$  es una profundidad del nanoindentador en la etapa de

descarga y  $P_{part}$  es la fuerza aplicada en la profundidad  $h_{part}$ . De esta manera, la dureza y el módulo de elasticidad reducido se expresan como [25]:

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

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

#### 2.4.4 Difracción de Rayos-X

Los rayos-X son radiación electromagnética con longitudes de onda que van desde 0.01 hasta 100 Å y que ha sido principalmente empleada en el diagnóstico médico y la cristalografía [22]. En la cristalografía se inciden rayos-X con longitudes de onda entre los 0.5 y los 2.5 Å para poder determinar la estructura cristalina de los materiales [22]. El equipo donde se lleva a cabo este análisis se conoce como difractómetro de rayos-X y se muestra en la Figura 2.19 [22].

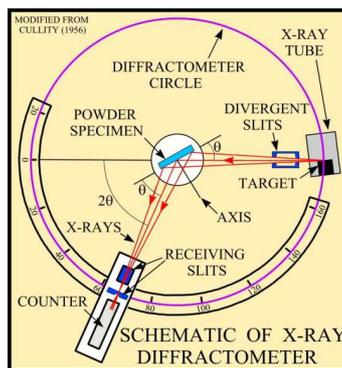


Figura 2.19 Esquema de un difractómetro de rayos-X. Fuente [27].

El tubo de rayos-X es la una de las principales componentes del difractómetro y un esquema de éste se muestra en la Figura 2.20 [27].

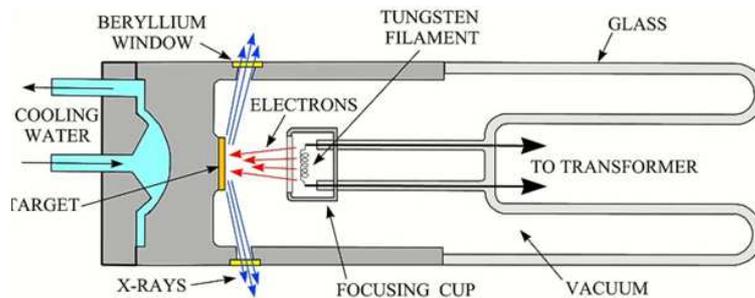


Figura 2.20 Tubo de rayos-X. Fuente [27].

Dentro de este tubo al vacío se generan termo electrones al hacer pasar una corriente de 3 A por un filamento de tungsteno y se aplica un potencial de 30-50 keV entre el filamento y una placa metálica de cobre (Cu) o molibdeno (Mo) para que los electrones se impacten contra ésta [22]. Cuando los electrones golpean la placa metálica, algunos de éstos comienzan a perder energía cinética y la transmiten en forma de radiación electromagnética continua (Bremsstrahlung) [22]. Algunos electrones colisionan con los electrones de las capas internas de los átomos, generando un hueco que es después ocupado por electrones de capas más externas, que al perder energía durante la transición emiten radiación característica [22]. Sin embargo, la eficiencia de estos electrones es muy baja (cerca de 0.1%) porque gran parte de su energía cinética es perdida en forma de energía térmica; por esta razón, la placa metálica debe ser enfriada con agua para evitar su derretimiento [22]. De esta forma, el espectro de rayos-X está conformado por radiación continua y característica, donde la intensidad de la primera se incrementa con el voltaje de aceleración, mientras que la segunda está relacionada a la diferencia de energías entre los niveles de transición del metal [22]. El cobre es el metal más comúnmente empleado para producir los

rayos-X, pues la radiación Cu  $K\alpha$  (1.54 Å) es comparable a las distancias interatómicas del cristal y resulta ideal para determinar la estructura de una gran variedad de materiales [23]. La Figura 2.21 muestra la generación de la radiación Cu  $K\alpha$ , Cu  $K\beta$ , y Cu  $L\alpha$  con longitudes de onda de 1.54, 1.39 y 13.34 Å respectivamente [22]. En la técnica de difracción de rayos-X se emplea un filtro que reduce la intensidad de la radiación Cu  $K\beta$  y permite tener radiación monocromática Cu  $K\alpha$  [22].

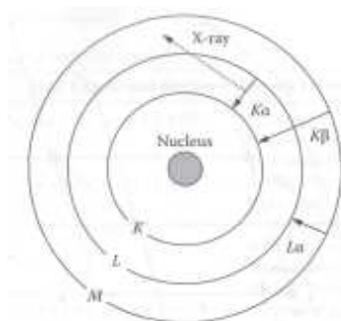


Figura 2.21. Rayos-X característicos generados por las transiciones electrónicas. Fuente [23].

El fenómeno de difracción de rayos-X ocurre cuando se inciden rayos-X con una longitud de onda cercana a las distancias interatómicas en un cristal (Figura 2.22) [23].

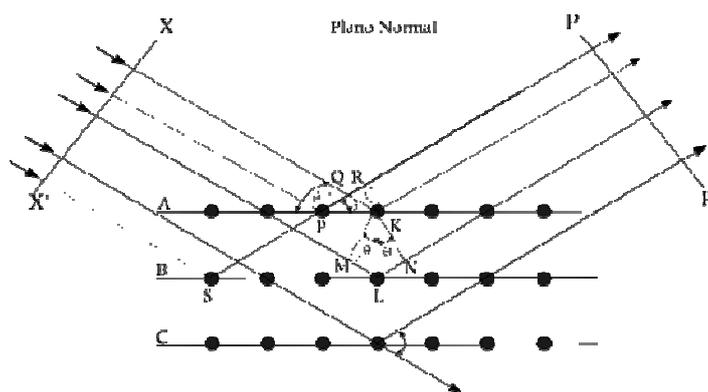


Figura 2.22. Difracción de rayos-X en un cristal. Fuente [27].

En este caso, los rayos-X interactúan con los electrones de los átomos y algunos de ellos son desviados de sus trayectorias iniciales [23]. Algunas ocasiones estos fotones solo experimentan dispersiones elásticas; en otras palabras, experimentan cambios en su dirección pero no en su longitud de onda [23]. Cuando la diferencia de las trayectorias de las ondas difractadas iguala a un entero múltiplo de la longitud de onda, se satisface la ley de Bragg [23]:

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

donde  $n$  indica el orden de reflexión,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos-X y  $d$  la distancia interplanar [23]. Esto provoca la interferencia de las ondas y se identifica por el incremento en su intensidad [23]. De esta manera, cuando los átomos de un cristal presentan un arreglo periódico, el patrón de difracción obtenido presentará picos de interferencia (alta intensidad) para ciertos ángulos [23]. Además, los desplazamientos de los picos en el patrón de difracción permiten obtener información sobre la composición de la muestra y los esfuerzos internos [23]. Por otro lado, los rayos-X dispersados también brindan información relacionada con la distribución electrónica y por tanto de la posición de los átomos en los cristales; de esta manera, se puede estimar la estructura cristalina del material [23].

Referencias:

- [1] Michael J. Yaszemski, Debra J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski, Vasif Hasirci, David E. Altobelli, Donbald L. Wise, *Biomaterials in Orthopedics*, (Marcel Dekker, 2004) pp. 1-435.
- [2] Dr. Jose J. Pérez Correa, IMSS, 2010
- [3] Ricardo Luis Macchi, *Materiales Dentales* (Editorial Medica Panamericana, 2007), pp. 390-397.
- [4] María del Carmen López Jordi, Rosana Amaral Schiaffino, Sandra Kalil, *Odontoestomatología* 12 (4), 35-44 (2010).
- [5] Robert G Craig, John M. Powers, John C. Wataha, *Dental Materials* (Mosby, 2000), pp. 314-317.
- [6] J. Fernandez, J. M. Guilemany, M. Gaona, *Biomecánica* 13, 16-39 (2005).
- [7] Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons, *Biomaterials Science* (Elsevier Academic Press, 1996), pp. 73-346.
- [8] Don W. Fawcett, *Compendio de Histología* (McGrawHill), pp. 74-85.
- [9] [http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/jitsukawalabo/resarch\\_english.html](http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/jitsukawalabo/resarch_english.html)
- [10] M. Aguilar-Frutis, S. Kumar, C. Falcony, *Surface & Coatings Technology* 204, 1116-1120 (2009).
- [11] Sunil Kumar, Darren Simpson, Roger St.C. Smart, *Surface & Coatings Technology* 202, 1242-1246 (2007).
- [12] In-Seop Lee, Hyoun-Ee Kim, Suk-Young Kim, *Surface & Coatings Technology* 131, 181-186 (2000).
- [13] Kang Lee, Han-Cheol Choe, Byung-Hoon Kim, Yeong-Mu Ko, *Surface & Coatings Technology* (a ser publicado).
- [14] A. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, S. Rajeswari, *Materials Letters* 60, 2288-2293 (2006).
- [15] C. Garcia, S. Ceré, A. Durán, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 3488-3495 (2006).
- [16] G.-H. An, H.-J. Wang, B.-H. Kim, Y.-G. Jeong, Y.-H. Choa, *Materials Science & Engineering A* 449-451, 821-824 (2007).
- [17] G. Ye, T. Troczynski, *Ceramics International* 34, 511-516 (2008).
- [18] Rointan F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (Noyes Publications, 1994), pp. 591-600.
- [19] Arturo Tiburcio Silver, *Superficie y Vacío* 1, 102-106 (1989).
- [20] Dainius Perednis, Ludwig J. Gauckler, *Journal of Electroceramics* 14, 103-111 (2005).
- [21] Gerard Blandenet, Michel Court, Yves Lagarde, *Thin Solid Films* 77, 81-90 (1980).
- [22] Sam Zhang, Lin Li, Ashok Kumar, *Materials Characterization Techniques* (CRC Press, 2009), pp. 177-205.
- [23] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles Fiori, Eric Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Plenum Press, 1981), pp. 17.
- [24] Milton Ohring, *Materials Science of Thin Films* (Academic Press), pp. 576-579.
- [25] [http://www.nanoindentation.cornell.edu/home\\_main.htm](http://www.nanoindentation.cornell.edu/home_main.htm)
- [26] <http://www.csm-instruments.com/en/Indentation>
- [27] <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm>

## CAPÍTULO 3. DETALLES EXPERIMENTALES

### 3.1 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO

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



Figura 3.1 Sistema de rocío pirolítico ultrasónico empleado para el depósito de las películas.

Éste consiste de una cámara de acrílico con una base hexagonal de 50 cm de arista y una altura aproximada de 100 cm. El área transversal de la cabina se va reduciendo a partir de los 70 cm hasta llegar a la altura máxima de 100 cm donde se encuentra un extractor de gases residuales. Se utilizaron humidificadores HUM002 de la marca Sunshine con una frecuencia operacional de 0.8 MHz. Los contenedores de soluciones fuente, son vasos de poliestireno de alta densidad (# 2), con capacidad máxima de más de 150 ml y con entradas para las mangueras transportadoras del gas de arrastre. Trabajos previos a este experimento y pruebas preliminares han demostrado que el volumen de solución con que se llena cada vaso es de ~ 60 ml, a modo de permitir un mejor depósito. Se utilizaron flujómetros para aire de la marca Cole-Parmer, con flujo máximo de 20 L/min y una resolución de 0.5 L/min. Estos llevan el gas comprimido desde el tanque (siministrado

por INFRA), que se encuentra en el exterior de la cámara, hasta los contenedores de las soluciones. El sistema hace uso de una boquilla de vidrio con longitud de 17.6 cm, diámetro mayor de 2.1 cm y diámetro menor de 1.8 cm. Durante el depósito el extremo inferior de la boquilla se encuentra a aproximadamente 1.5 cm de la superficie del sustrato. El horno de pirolisis consistió de una tina de estaño con dimensiones de 4cm x 13cm x 7 cm que se encuentra en el centro de la cámara y cuya temperatura es controlada electrónicamente. El horno es calentado por tres resistencias cada una de 1000 watts a modo de llevar el estaño a su temperatura de fusión. El horno está rodeado de tabique aislante con el objetivo de reducir la transferencia de calor hacia el exterior. Dentro de las cuestiones electrónicas se hizo uso de un controlador de temperatura de auto-sincronización, modelo 3300 de la marca CAL Controls, que se encarga de controlar la temperatura de la tina de estaño con una resolución de 1°C. Se cuenta con un termopar de tipo K que monitorea y controla la temperatura de la tina de estaño. Una variación de temperatura de +/- 5 ° C, aproximadamente, se consigue a la temperatura de consigna durante el depósito.

### 3.2 MATERIALES FUENTE

En este trabajo se decidió emplear el acetilacetonato de calcio hidratado [ $C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$ , 99.95%, Ca(acac), de Aldrich-Sigma], como fuente de calcio, debido a que cumple con los requisitos necesarios para usarse en la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, como se menciona a continuación [17-20]. La tabla 3.1 contiene las propiedades físicas y químicas del acetilacetonato de calcio de la marca SIGMA-ALDRICH [29]. Los acetilacetonatos disueltos en un solvente apropiado son comúnmente empleados como fuentes al emplear la técnica de rocío pirolítico debido a su proceso de descomposición y transformación. Algunos análisis térmicos diferenciales han mostrado que antes de su descomposición éstos se funden, permitiendo que se adhieran a la

superficie del sustrato. Además, dependiendo del solvente, el acetilacetonato puede evaporarse antes de llegar al sustrato para permitir que la película crezca por medio de una reacción de depósito químico en fase vapor (CVD). Por el contrario, los nitratos se descomponen sin fundirse, provocando que la película no se deposite de manera uniforme [21].

**Tabla 3.1 Propiedades físicas y químicas del Ca(acac) de la marca SIGMA-ALDRICH.**

<b>Propiedad (unidades)</b>	<b>Valor para el C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>CaO<sub>4</sub></b>
Estado	Sólido
Peso molecular	238.29 g/mol
pH	10.5 a 10 (20°C)
Punto de fusión	270°C
Punto de ignición	400°C

Como solvente para el Ca(acac) se utilizó la N,N-Dimetilformamida (HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 99.90%, N,N-DMF, de J.T. Baker), el cual es un solvente adecuado para este compuesto, pues tiene un punto de ebullición de 153.0 °C y tiene una viscosidad de 0.80 mPa s [9, 21]. Por otro lado, el ácido fosfórico [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85.0-87.0%, de J.T. Baker], disuelto en H<sub>2</sub>O desionizada fue empleado como fuente del ion fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) [9].

Para la preparación de las soluciones precursoras se llevó a cabo el siguiente procedimiento en cada uno de los depósitos de los recubrimientos. La serie de depósitos y sus características en cuanto a temperatura y concentración de ácido fosfórico se muestran más adelante. En general una molaridad 0.042 de Ca(acac) se utilizó en todos los depósitos.

-Se empleó la definición de molaridad para obtener la ecuación que determina los x grs. de  $C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$  necesarios para preparar y ml de solución de  $C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$  en  $HCON(CH_3)_2$  (determinados en base a los depósitos que se desean) con una molaridad de 0.042M:

$$Molaridad \left( \frac{mol}{L} \right) = \frac{Moles\_solute(mol)}{Litros\_solución(L)} \quad (1)$$

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

-Se midieron x g de  $C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$  empleando una báscula digital CP64 de la marca Satorius con una resolución 0.0001 g y una capacidad máxima de 64 g.

-Se lavó una probeta de la marca KIMAX KIMBLE con capacidad para 100 ml y con una resolución de 1 ml.

-Esta probeta se utilizó para medir 100 ml de  $HCON(CH_3)_2$ .

-Se lavó un matraz Herlen Mayer de la marca KIMAX KIMBLE con capacidad para 125 ml.

-Se vaciaron los 100 ml de  $HCON(CH_3)_2$  en el matraz Herlen Mayer mencionado.

-Se vaciaron los x g de  $C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$  en el matraz Herlen Mayer mencionado.

-Se lavó una pastilla magnética.

-Esta pastilla se colocó dentro del matraz con el  $C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$  y el  $HCON(CH_3)_2$ .

-El matraz Herlen Mayer con la solución se colocó en una parrilla con agitación magnética para permitir que el  $C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$  se disolviera completamente en  $HCON(CH_3)_2$ .

-Adicionalmente, se obtuvieron las ecuaciones que determinan la cantidad de x ml de solución de  $H_3PO_4$  en  $H_2O$  desionizada con concentración  $C_1$  y y ml de  $H_2O$  desionizada que se necesitan para

obtener una solución final con un volumen  $V_{tot}$  (determinado por la cantidad de depósitos que se desean) y una concentración  $C_2$  (determinado por la corrida experimental) empleando la ley de las concentraciones [30].

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$x = V_{tot} - y \quad (37)$$

$$x = V_{tot} - \left( 1 - \frac{C_2}{C_1} \right) \cdot V_{tot} \quad (12)$$

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

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

-Para esta preparación se lavó una probeta de la marca KIMAX KIMBLE con capacidad para 100 ml y resolución de 1 ml.

-Se midieron 99 ml de H<sub>2</sub>O desionizada en la probeta de 100 ml mencionada.

-Se lavó una pipeta con capacidad para 1 ml y resolución de 0.01 ml.

-Se midieron (y-99) ml de H<sub>2</sub>O desionizada con la pipeta de 1 ml mencionada.

-Se vaciaron los (y-99) ml de H<sub>2</sub>O desionizada en la probeta de 100 ml mencionada.

-Se midieron x ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en H<sub>2</sub>O desionizada con concentración C<sub>1</sub> con la pipeta de 1 ml mencionada.

-Se vaciaron los x ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en H<sub>2</sub>O desionizada con concentración C<sub>1</sub> en la probeta mencionada.

-Se lavó un matraz Herlen Mayer de la marca KIMAX KIMBLE con capacidad para 125 ml.

-Se vaciaron los 100 ml de solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en H<sub>2</sub>O desionizada con concentración C<sub>2</sub> en el matraz Herlen Mayer mencionado.

### 3.3 SUSTRATOS

A partir de una placa de Ti6Al4V, con dimensiones 150mm x 150mm x 2mm de la marca GOODFELLOW, recocida y endurecida por precipitación, se cortaron pequeños trozos de aproximadamente 20mm x 20mm x 2mm. Estos fueron usados como sustratos para llevar a cabo los depósitos. Durante el depósito, un pedazo de silicio fue colocado sobre el estaño fundido y el

sustrato de Ti6Al4V, con el propósito de evitar la contaminación del sustrato con el estaño. En cuanto al lavado de sustratos de Ti6Al4V se siguió la siguiente metodología:

- Se lavó un envase de vidrio con capacidad para 50 ml.
- Se colocaron  $n$  (determinado por la cantidad de depósitos que se desean) sustratos de Ti6Al4V en el envase de vidrio mencionado.
- Se colocaron aproximadamente 20 ml de acetona en el envase con los sustratos mencionados.
- Se colocó este envase de vidrio con sustratos en un generador ultrasónico 8890 de la marca Cole-Parmer con una potencia de 70 W y frecuencia de 42 kHz  $\pm$  6% por 5 minutos.
- Se retiraron los sustratos de Ti6Al4V de envase y se enjuagaron con H<sub>2</sub>O desionizada.
- Se lavó otro envase de vidrio con capacidad para 50 ml.
- Se colocaron 3 sustratos de Ti6Al4V en el envase de vidrio mencionado.
- Se colocaron aproximadamente 20 ml de etanol en el envase con los sustratos mencionados.
- Se colocó este envase de vidrio con sustratos en un generador ultrasónico 8890 de la marca Cole-Parmer con una potencia de 70 W y frecuencia de 42 kHz  $\pm$  6% por 5 minutos.
- Se retiraron los sustratos de Ti6Al4V de envase y se enjuagaron con H<sub>2</sub>O desionizada.
- Se lavó un envase de vidrio con capacidad para 50 ml.
- Se colocaron 3 sustratos de Ti6Al4V en el envase de vidrio mencionado.
- Se colocaron aproximadamente 20 ml de H<sub>2</sub>O desionizada en el envase con los sustratos mencionados.
- Se colocó este envase de vidrio con sustratos en un generador ultrasónico 8890 de la marca Cole-Parmer con una potencia de 70 W y frecuencia de 42 kHz  $\pm$  6% por 5 minutos.
- Se secaron los sustratos de Ti6Al4V con nitrógeno (N<sub>2</sub>, 99.997%) y se cubrieron con un envase de vidrio.

### 3.4 CARACTERÍSTICAS Y PLANEACIÓN DE LOS DEPÓSITOS

Dado que la temperatura y la concentración de ácido fosfórico  $H_3PO_4$  en  $H_2O$  desionizada constituyen las variables más importantes en cuanto a las propiedades de las películas o recubrimientos, se decidió emplear un plan de experimentos, con el propósito de optimizar recursos materiales y trabajo de laboratorio. Para el diseño del experimento se empleó un diseño central compuesto (DCC) para  $k = 2$ , pues este permite obtener una curva de respuesta y un modelo de segundo orden que se ajusta a la misma; además, este diseño permite optimizar materia prima y tiempo al reducir el número de réplicas [22]. Un diseño central compuesto (DCC) es un diseño experimental comúnmente empleado para ajustar una superficie de respuesta de segundo orden que se expresa con la siguiente ecuación [22],

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (15),$$
 donde  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ij}$  y  $\beta_{ij}$  representan los

coeficientes de regresión del modelo,  $x_1$  y  $x_2$  expresan las variables del experimento y  $\varepsilon$  indica el error observado en la respuesta  $y$ . El DCC se usa en la experimentación secuencial, donde inicialmente se emplea un diseño  $2k$  para ajustar el modelo de primer orden, y al observar la falta de ajuste se añaden corridas axiales que permiten la incorporación de los términos cuadráticos en la función de respuesta. El modelo de segundo orden debe ser capaz de ofrecer buenas predicciones en la región de interés; esto significa que la varianza  $V[\hat{y}(x)]$  de la respuesta obtenida para los puntos de "x" debe ser consistente y estable. Un diseño de superficie de respuesta debe ser rotatable; en otras palabras, esta debe ser constante en todos los puntos que se encuentren a la misma distancia del centro. La rotabilidad es una propiedad esférica, por lo que ésta tiene más sentido cuando la región de interés es una esfera [22].

Basándose en trabajos anteriores [9] y pruebas preliminares, se determinó que los rangos de temperatura y porcentaje de  $H_3PO_4$  por volumen en  $H_2O$  desionizada para este experimento podrían ser 250°C-350°C y 0.10-0.40. Estos valores fueron ingresados al programa Design Expert 7.1.5 y éste arrojó el siguiente diseño central compuesto (Tabla 3.2). En la primera columna se anotan el número de réplicas que se realizaron para cada depósito.

**Tabla 3.2 Corridas para los depósitos de las películas con sus condiciones y número de réplicas.**

Número de muestras obtenidas	Std	Corrida	Condición 1: % $H_3PO_4$ por volumen en $H_2O$ desionizada	Condición 2: Temperatura (°C)
6	3	1	0.14	335.36
1	12	2	0.25	300.00
1	11	3	0.25	300.00
1	10	4	0.25	300.00
3	2	5	0.36	264.64
3	4	6	0.36	335.36
3	1	7	0.14	264.64
3	7	8	0.25	250.00
1	13	9	0.25	300.00
3	6	10	0.40	300.00
3	5	11	0.10	300.00
3	8	12	0.25	350.00
2	9	13	0.25	300.00

Respecto a las condiciones de la tabla anterior, la cantidad de ácido y agua se establecieron como lo indica la tabla 3.3 para cada corrida.

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

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

### 3.5 MONTAJE DE TÉCNICA Y DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS

El montaje de la técnica y el depósito de las películas consistieron en los siguientes pasos:

- Se lavaron las boquillas, contenedores y mangueras empleadas en el método de síntesis.
- Se elevó la temperatura hasta la temperatura de depósito (determinada por el número de corrida).
- Se colocaron humidificadores dentro de la cabina y se conectaron a la toma de corriente.
- Se llenaron los humidificadores de agua hasta el límite correspondiente.
- Se montó la conexión Y, la manguera conectora y la boquilla en el soporte universal.

- Se llenó el contenedor 1 con solución de  $C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$  y  $HCON(CH_3)$  hasta el límite correspondiente.
- Se llenó el contenedor 2 con solución de  $H_3PO_4$  en  $H_2O$  desionizada hasta el límite correspondiente.
- Se colocaron los envases con soluciones dentro de los humidificadores.
- Se esperó que la temperatura alcanzara la temperatura de depósito.
- Se limpió la tina de estaño.
- Se colocó un pedazo de silicio en el centro de la tina de estaño.
- Se conectaron las mangueras a los contenedores de soluciones y a la conexión Y.
- Se montó alambre en la boquilla para permitir su movimiento.
- Se ajustó la altura de la punta de la boquilla de manera que ésta estuviera a 1.5 cm de distancia desde la superficie del sustrato.
- Se encendieron los humidificadores.
- Se abrió la llave de gas de arrastre.
- Se abrió el flujometro correspondiente al contenedor 1 (10 L/min) para corroborar el flujo de la solución de  $C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca \cdot xH_2O$  y  $HCON(CH_3)$ .
- Se cerró este flujometro.
- Se abrió el flujometro correspondiente al contenedor 2 (10 L/min) para corroborar el flujo de la solución de  $H_3PO_4$  en  $H_2O$  desionizada.
- Se cerró este flujometro.
- Se colocó un sustrato de Ti6Al4V limpio sobre el pedazo de silicio.
- Se abrieron los flujometros.
- Desde afuera de la cámara se asistió manualmente el depósito de la película por 20 minutos y al terminar el depósito:

- Se cerraron los flujómetros.
- Se apagaron los humidificadores.
- Se retiró el sustrato con su recubrimiento de la cabina.
- Se observó la película en el microscopio y se almacena con el propósito de caracterizarse posteriormente.

### 3.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Las características de los equipos empleados para la caracterización de los recubrimientos son las siguientes:

Microscopio electrónico de barrido: Se empleó un microscopio electrónico de barrido modelo JSM-6390LV de la marca JEOL (ver Figura 3.2). Las muestras fueron analizadas empleando el detector de electrones secundarios, un voltaje acelerador de 20 kV y un diámetro de haz de 50 nm. Para cada película obtenida en el experimento se obtuvieron 2 fotografías (aumento de 250X y 1000X) de una superficie cercana al centro de la película y otras 2 de una superficie cercana a una de las orillas (aumento de 250X y 1000X). Además, se obtuvieron fotografías de las secciones transversales de algunas muestras (1f, 11a, 11b, 11c) con diferentes aumentos (400x, 500X, 800X, 1000X).



**Figura 3.2 Microscopio electrónico de barrido.**

Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X: Todas las réplicas de las corridas que se analizaron en el microscopio electrónico de barrido JSM-6390LV se analizaron con un detector de rayos X dispersados. Se trata del modelo 7582 de la marca Oxford Instruments INCA X-Sight que permite identificar los elementos químicos de la muestra y cuantificar su porcentaje (ver Figura 3.2). Las muestras fueron analizadas con un voltaje acelerador de 20 kV y un diámetro de haz de 50 nm. En cada película depositada se llevó a cabo la identificación de los elementos químicos y la determinación de su porcentaje atómico en las áreas donde se tomaron las fotografías con aumentos de 1000X. Una de las determinaciones de porcentaje atómico se realizó eliminando los elementos presentes en el sustrato (Titanio, Aluminio y Vanadio), mientras que la otra se llevó a cabo únicamente con los elementos de interés (Calcio, Fósforo y Oxígeno).

Perfilometría: Una muestra de cada condición experimental (1f, 2a, 3a, 4a, 5c, 6c, 7a, 8c, 9a, 10c, 11b, 12b y 13a) fue analizada en un perfilómetro modelo Dektak<sup>3</sup> de la marca Veeco, con una resolución vertical máxima de 10 nm y barridos longitudinales mayores a 50 micras (ver Figura

3.3). Se tomaron 3 mediciones de cada muestra en una extensión de 2000  $\mu\text{m}$ . A partir de este perfil se llevó a cabo la estimación de la rugosidad de las superficies.



**Figura 3.3 Perfilometro de superficie.**

Nanoindentación: Dos muestras de interés (11a y 13b) fueron analizadas en un nanoindentador electrónico TTX-NHT de la marca CSM Instruments Suiza. Las muestras fueron analizadas con una punta Berkovich de diamante con una razón de Poisson de 0.3 (geometría piramidal de base triangular), una carga máxima de 20 mN, una velocidad de carga y descarga de 40 mN/min y una pausa de 10 s. Para cada muestra se obtuvieron 5 curvas de carga-desplazamiento en diferentes áreas de la muestra. Para cada curva se determinó la dureza HIT (MPa), la dureza HV (Vickers) y el módulo de elasticidad (GPa).

Difracción de Rayos-X: Una muestra de cada condición experimental (1f, 2a, 3a, 4a, 5c, 6c, 7a, 8c, 9a, 10c, 11b, 12b y 13a) fue analizada en un difractómetro D8 Advanced de la marca Bruker (ver Figura 3.4). Las muestras fueron analizadas con una fuente de Cu ( $1.54 \text{ \AA}$ ) en un rango de  $20^\circ$  a  $100^\circ$  ( $2\theta$ ) con un paso de  $0.02^\circ$  a una velocidad de 2 segundos por paso.



**Figura 3.4 Difractómetro de rayos X.**

Referencias:

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

## **CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

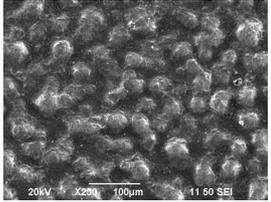
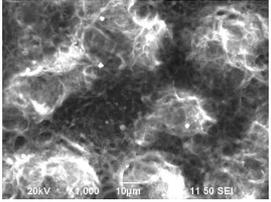
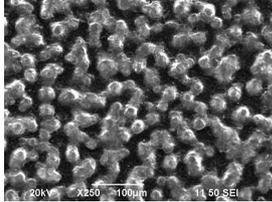
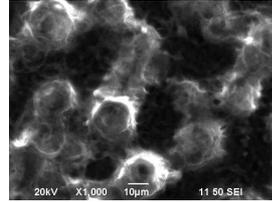
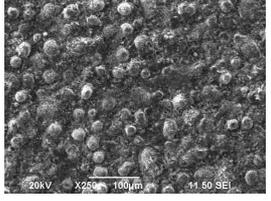
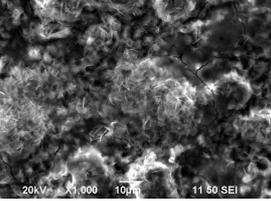
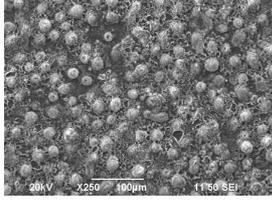
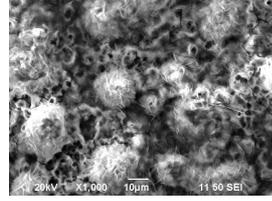
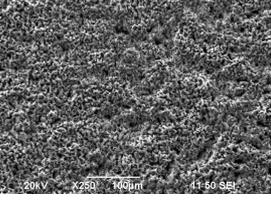
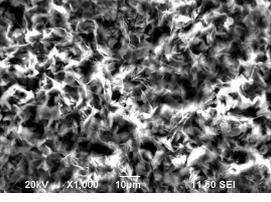
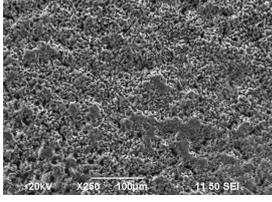
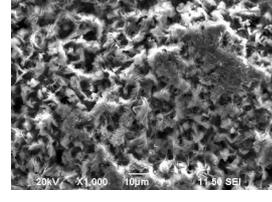
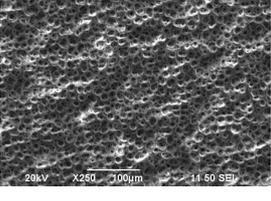
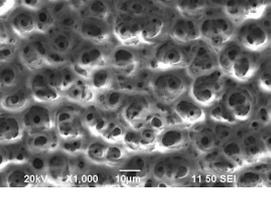
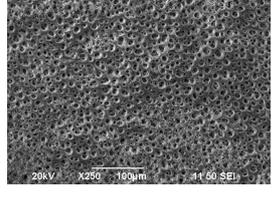
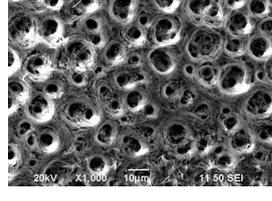
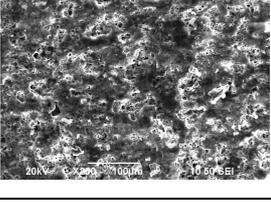
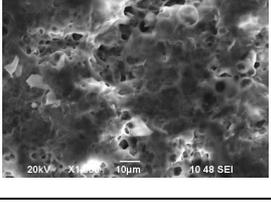
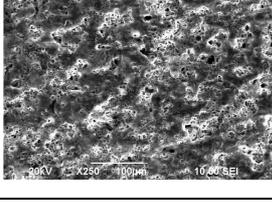
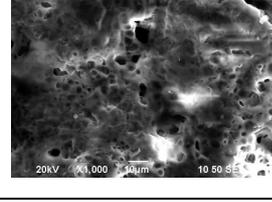
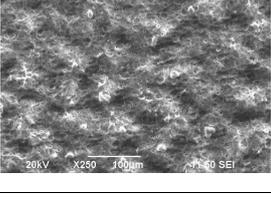
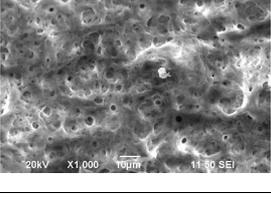
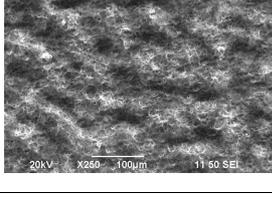
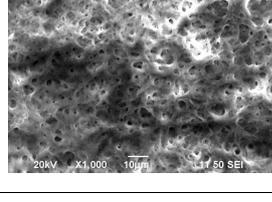
A continuación se presentan los resultados y la discusión relativa a la caracterización de los recubrimientos de fosfato de calcio obtenidos en este trabajo de tesis.

### **4.1 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

#### **4.1.1 Morfología**

La Tabla 4.1 muestra las micrografías obtenidas de las superficies de los recubrimientos correspondientes a las corridas centrales: 2, 3, 4, 9 y 13 (%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=0.25 y T=300 °C).

**Tabla 4.3 Micrografías de los recubrimientos correspondientes a las corridas centrales con aumentos 250X y 500X.**

Corrida	Réplica	Micrografías			
		Punto 1		Punto 2	
		250X	1000X	250X	1000X
2	a				
3	a				
4	a				
9	a				
13	a				
	b				

En las micrografías correspondientes a la película 2a y 3a se observan partículas esféricas con un diámetro de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  distribuidas uniformemente sobre la superficie. En el primer caso estas partículas están interconectadas, mientras que en el segundo parecen no estarlo. Se esperaba que las películas depositadas bajo las mismas condiciones presentaran una morfología muy similar; sin embargo, las micrografías de la película 4a muestran depósito con cavidades de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  de diámetro continuas sobre la película. Por otro lado, en las micrografías de la película 9a se observan capas de poros interconectados de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de diámetro y distribuidos uniformemente sobre la superficie, aunque en ciertas zonas éstos están cubiertos por algunas espigas. Este tipo de morfología puede ser el producto del impacto de las gotas de solución sobre el sustrato a temperatura relativamente alta. No es claro poder establecer la diferencia observada en las diferentes morfologías superficiales, sin embargo, puede existir alguna razón para explicar las diferencias. Es sabido que la morfología superficial puede depender fuertemente de la temperatura de depósito y de la concentración de la solución. Por otro lado, el sustrato, la aleación a Ti6Al4V, al tratarse de una superficie metálica con dimensiones apreciables en su grosor (2mm), así como en su superficie 20mmx20mm, es muy fácil para poder transmitir el calor, pero al igual es fácil poder inducirse gradientes térmicos en su superficie. Estos gradientes pueden generarse por el mismo flujo de aire que arrastra a la solución sobre el sustrato, que puede enfriar algunas zonas en algunos instantes de tiempo durante el depósito. Estos gradientes de temperatura pueden influir en que se tengan regiones más frías que otras, o bien más calientes que otras, sobre la misma superficie. Es probable que esta sea la razón por medio de la cual durante el depósito se puedan generar algunas diferencias en la morfología de los recubrimientos. Una mayor investigación tendría que realizarse para poder establecer una razón más justificada de este hecho. Desde el aspecto de una aplicación en el área médica, es probable que el tipo de morfología en donde se aprecian poros o cavidades pueda permitir que los

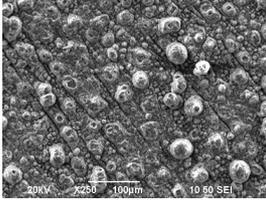
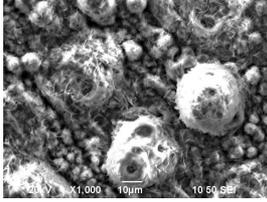
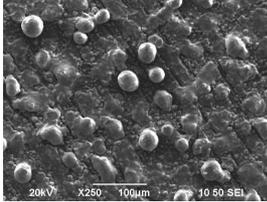
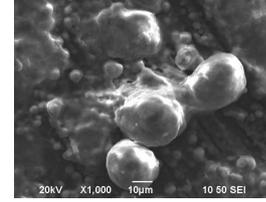
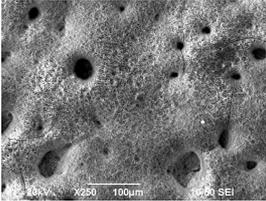
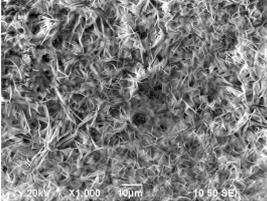
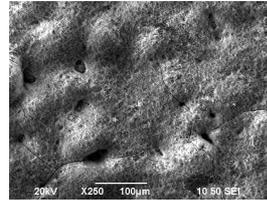
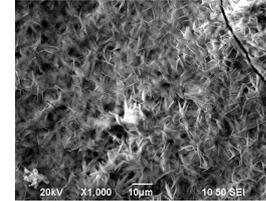
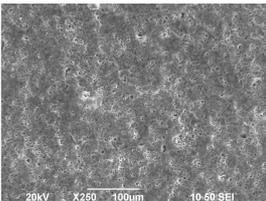
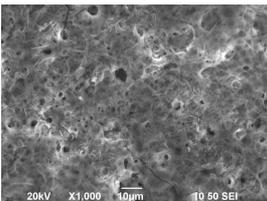
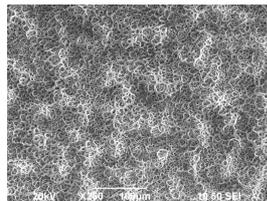
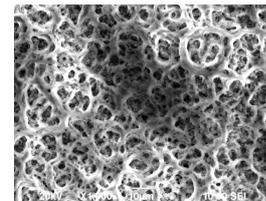
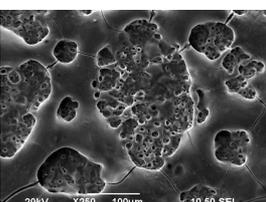
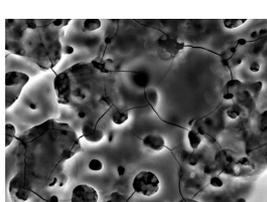
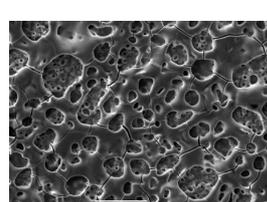
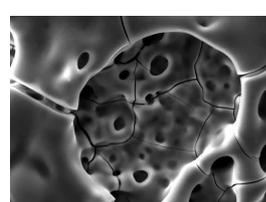
osteoblastos se difundan a través de los poros del recubrimiento y se genere hueso dentro de los mismos, produciendo una mejor fijación entre el hueso y el implante. Un estudio más biológico es necesario realizar para valorar este último punto. Finalmente, la película 13a muestra una morfología sin poros, mientras que la 13b presenta poros no completamente formados y distribuidos uniformemente sobre la superficie. Las películas correspondientes a las corridas centrales muestran morfologías distintas, siendo probablemente la película 9a la que presenta una morfología más apropiada para el proceso de oseointegración.

La Tablas 4.2 y 4.3 muestran las micrografías obtenidas de las superficies de los recubrimientos correspondientes a las corridas factoriales: 1 ( $\%H_3PO_4=0.14$  y  $T=335\text{ }^\circ C$ ), 5 ( $\%H_3PO_4=0.36$  y  $T=265\text{ }^\circ C$ ), 6 ( $\%H_3PO_4=0.36$  y  $T=335\text{ }^\circ C$ ), 7 ( $\%H_3PO_4=0.14$  y  $T=265\text{ }^\circ C$ ).

**Tabla 4.4 Micrografías de los recubrimientos correspondientes a las corridas factoriales 1 y 5 con aumentos de 250X y 500X.**

Corrida	Réplica	Micrografías			
		Punto 1		Punto 2	
		250X	1000X	250X	1000X
1	c				
	e				
	f				
5	a				
	b				
	c				

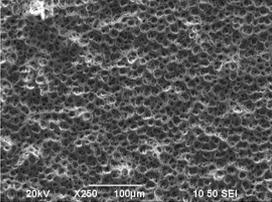
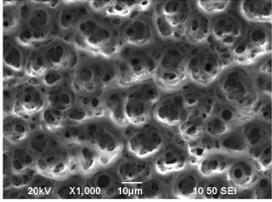
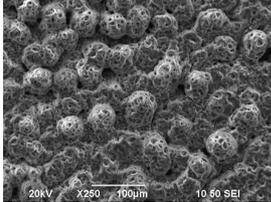
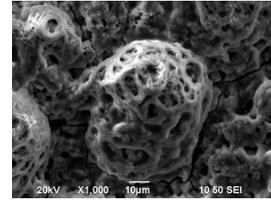
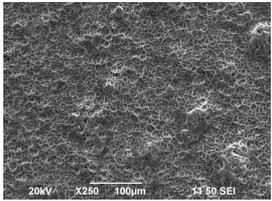
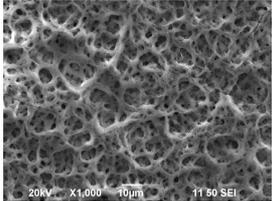
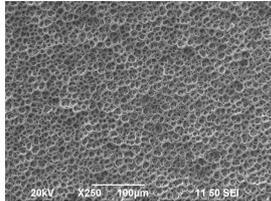
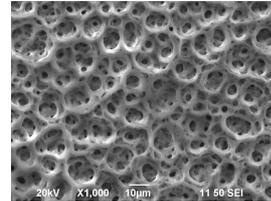
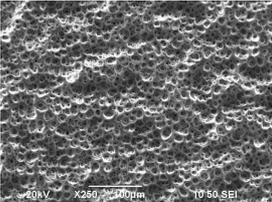
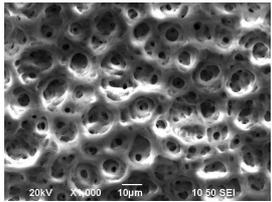
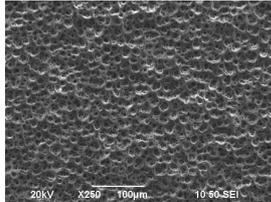
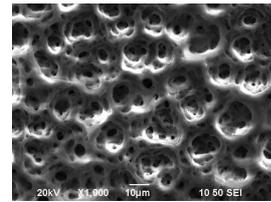
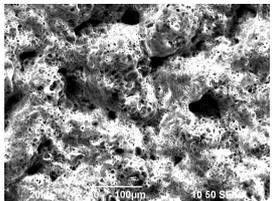
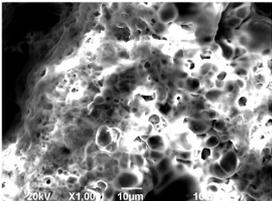
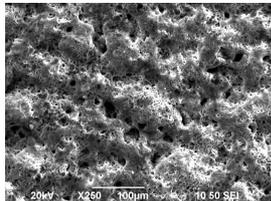
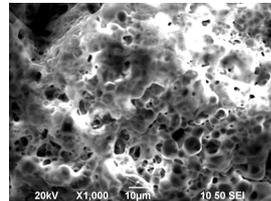
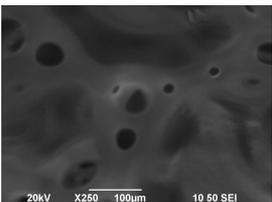
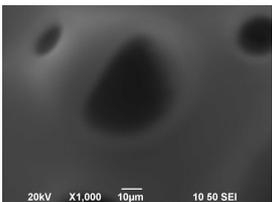
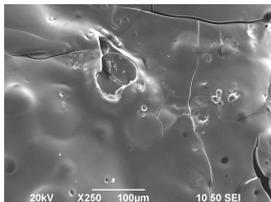
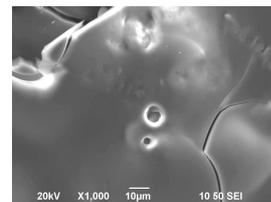
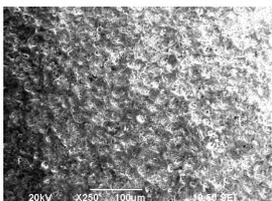
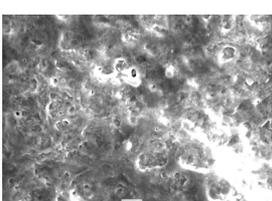
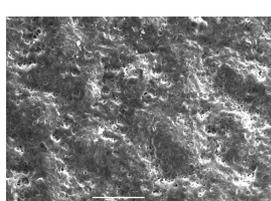
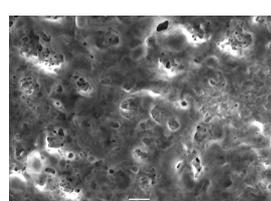
**Tabla 4.5 Micrografías de los recubrimientos correspondientes a las corridas factoriales 6 y 7 con aumentos de 250X y 500X.**

Corrida	Réplica	Micrografías			
		Punto 1		Punto 2	
		250X	1000X	250X	1000X
6	a				
	c				
7	a				
	b				

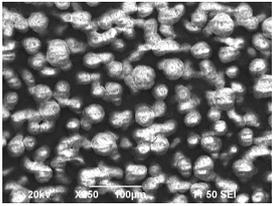
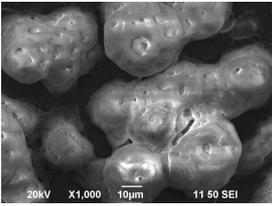
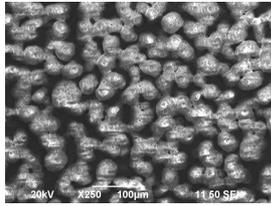
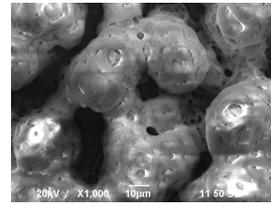
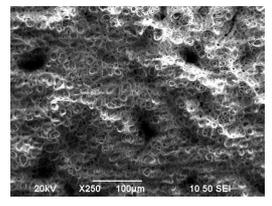
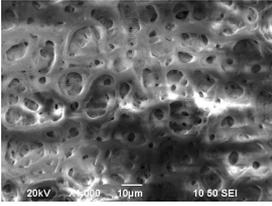
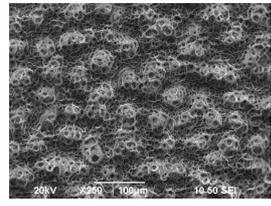
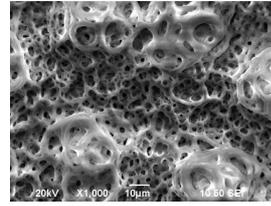
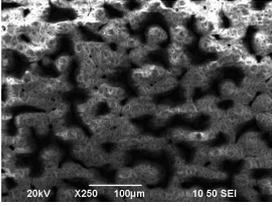
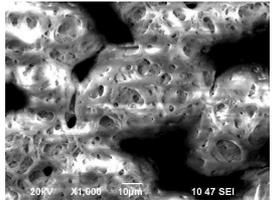
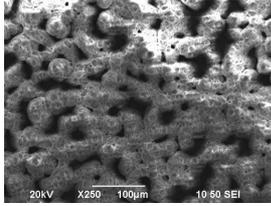
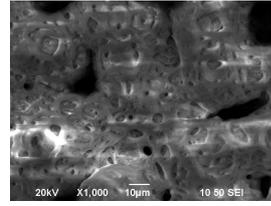
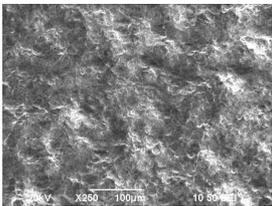
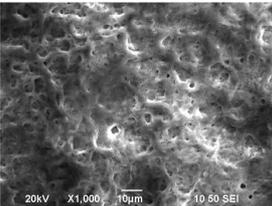
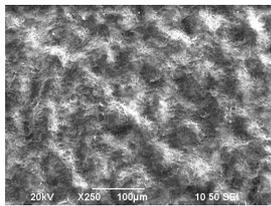
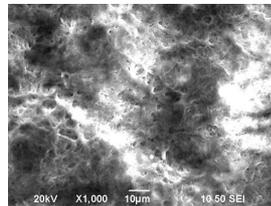
En las micrografías de las películas correspondientes a la corrida 1 se observan capas de poros de aproximadamente 10 µm de diámetro interconectados y distribuidos uniformemente sobre la superficie; sin embargo, los poros de la película 1f tienen paredes más gruesas, mientras que la película 1e presenta una morfología no uniforme, pues en una zona los poros no se formaron completamente. Las micrografías de las películas correspondientes a la corrida 5 presentan espigas de aproximadamente 10 µm de longitud interconectadas; sin embargo, el depósito de la película 5a presenta algunas partículas con diámetros de 30 µm por encima de estas espigas,

mientras que los depósitos de las películas 5b y 5c no son tan uniformes. Las micrografías de las películas correspondientes a la corrida 6 presentan morfologías distintas entre si. Las micrografías de la película 6a muestran partículas con diámetros entre 20 y 30  $\mu\text{m}$  sobre la superficie y relativamente alejadas unas de otras; por otro lado, las micrografías de la película 6c muestran espigas interconectadas con longitudes entre 5 y 10  $\mu\text{m}$ , así como agujeros y grietas. Las micrografías de las películas correspondientes a la corrida 7 también presentan morfologías distintas. Las micrografías de la película 7a muestran capas de poros con diámetros entre 5 y 20  $\mu\text{m}$  interconectados y distribuidos uniformemente sobre una parte de la superficie, así como formación de los mismos en otra zona; por otro lado, las micrografías de la película 7b presentan poros con diámetros entre 10 y 100  $\mu\text{m}$  interconectados sobre la superficie y rodeados de grietas. Las corridas 1 y 7 promueven la generación de las capas de poros que podrían ser favorables para la oseointegración del implante y el hueso. Parece que estas morfologías son el resultado de la reducción en la concentración de ácido fosfórico en agua desionizada (0.14 %) respecto a las películas de las corridas 5 y 6 (0.36 %). La Tablas 4.4 y 4.5 muestra las micrografías obtenidas de las superficies de los recubrimientos correspondientes a las corridas axiales: 8 ( $\% \text{H}_3\text{PO}_4=0.25$  y  $T=250$  °C), 10 ( $\% \text{H}_3\text{PO}_4=0.40$  y  $T=300$  °C), 11 ( $\% \text{H}_3\text{PO}_4=0.10$  y  $T=300$  °C), 12 ( $\% \text{H}_3\text{PO}_4=0.25$  y  $T=350$  °C).

**Tabla 4.6 Micrografías de los recubrimientos correspondientes a las corridas axiales 8 y 10 con aumentos de 250X y 500X.**

Corrida	Réplica	Micrografías			
		Punto 1		Punto 2	
		250X	1000X	250X	1000X
8	a				
	b				
	c				
10	a				
	b				
	c				

**Tabla 4.7 Micrografías de los recubrimientos correspondientes a las corridas axiales 11 y 12 con aumentos de 250X y 500X.**

Corrida	Réplica	Micrografías			
		Punto 1		Punto 2	
		250X	1000X	250X	1000X
11	a				
	b				
	c				
12	a				

En las micrografías de las películas correspondientes a la corrida 8 se observan morfologías de capas de poros interconectados; sin embargo, los poros de la película 8b y 8c tienen un diámetro aproximado de 10  $\mu\text{m}$  y se encuentran distribuidos uniformemente sobre la superficie, mientras que en una zona de la película 8a, las capas de poros interconectados forman partículas esféricas interconectadas y distribuidas uniformemente sobre la superficie. Las micrografías correspondientes a la corrida 10 muestran morfologías relativamente variadas. Por un lado, las micrografías de la película 10a muestran una película muy rugosa, con acumulación de partículas

en una zona y agujeros distribuidos en la misma. Por otro lado, las micrografías de la película 10b muestran una película con poca rugosidad y algunas grietas. Finalmente, las micrografías de la película 10c muestran una película un poco rugosa y con tendencia a la formación de poros interconectados. Las micrografías correspondientes a la corrida 11 muestran morfologías con capas de poros interconectados; sin embargo, en las películas 11a y 11c las capas de poros interconectados forman partículas esféricas de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  interconectadas y distribuidas uniformemente sobre la superficie, mientras que la película 11b presenta solo formación inicial de partículas esféricas y algunos agujeros. Las micrografías correspondientes a la corrida 12 muestran la formación inicial de poros interconectados. Las corridas 8 y 11 promueven la generación de las capas de poros que podrían ser favorables para la oseointegración del implante y el hueso. Parece que estas morfologías son el resultado de la reducción en la concentración de ácido fosfórico en agua desionizada (0.10 % y 0.25 %) respecto a las películas de las corridas 10 y 12 (0.40 % y 0.25 %). A pesar de que la película 12 se depositó con una concentración de 0.25%, la alta temperatura (350 °C) pudo haber impedido la completa formación de los poros interconectados. Las corridas que presentan concentraciones de ácido fosfórico por debajo de 0.25 % y temperaturas por debajo de los 350 °C al tiempo presentaron una mayor tendencia para la formación de capas de los poros interconectados. De esta forma, la concentración de ácido en la solución, así como la temperatura parecen jugar un papel importante en la morfología superficial en los recubrimientos.

#### 4.1.2 Conformidad

Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran micrografías de la sección transversal de los recubrimientos correspondientes a la película 1f ( $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0.14$ ,  $T = 335^\circ \text{C}$ ). Puede apreciarse que el recubrimiento se aloja bien sobre el sustrato, cubriéndolo completamente y mostrando una

situación regular y no tan accidentada. En general, este tipo de características se desean en las aplicaciones que ellos puedan tener en el área médica. De esta forma, la técnica de rocío pirolítico parece funcionar bien, en el sentido de dar lugar a recubrimientos con un mejor control y un llenado de manera regular de las partes superficiales de los materiales a ser recubiertos.

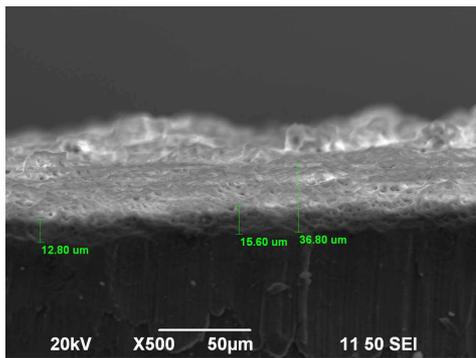


Figura 4.6 Micrografía de la sección transversal de la película 1f con aumento de 500X.

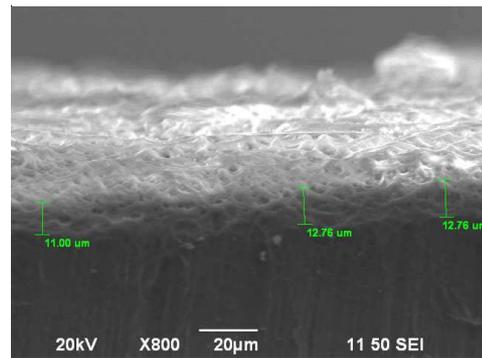


Figura 4.7 Micrografía de la sección transversal de la película 1f con aumento de 800X.

A pesar de que la conformidad parece ser adecuada, como lo muestran las Figuras 4.1 y 4.2, es necesario comentar que esta característica se logra cuando las superficies son planas; un mayor trabajo se debe de realizar cuando la superficie a recubrir es ya una superficie curva, pues en ese caso se deben de cuidar las condiciones experimentales con mayor cuidado. En ese caso algo fundamental que se debe de cuidar es la distribución de temperatura sobre toda la superficie. Es necesario lograr que se tenga una superficie isotérmica. Esto implicaría un mayor trabajo desde el punto de vista de la ingeniería, situación que puede constituir un trabajo a futuro. Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran micrografías de la sección transversal de los recubrimientos correspondientes a la corrida 11 ( $\%H_3PO_4 = 0.10$ ,  $T = 300^\circ C$ ). Se puede apreciar que en este caso la superficie queda con regiones de material simulando islas, sin embargo, estas islas se encuentran sobre regiones uniformes, cubriendo todo el sustrato. En este caso puede ser que en las primeras etapas del

depósito el sustrato se recubre de manera uniforme, y que después termine con regiones u islas muy definidas. Aun así, el sustrato parece estar recubierto con el material, como es el propósito.

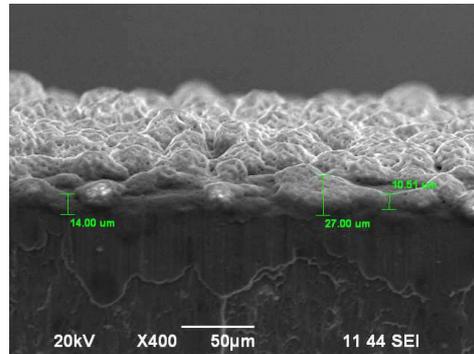


Figura 4.3 Micrografía de la sección transversal de la película 11a con aumento de 400X.

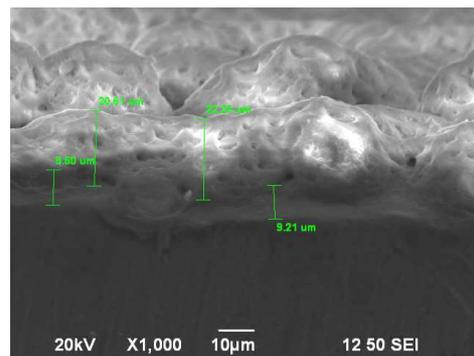


Figura 4.8 Micrografía de la sección transversal de la película 11c con aumento 1000X

Estas imágenes permiten apreciar que los espesores de los recubrimientos obtenidos alcanzan varias micras (alrededor de las 10 o más). Esta característica es de resaltar en esta técnica, pues, con ella es posible conseguir recubrimientos más finos y uniformes, comparados con aquéllos que se tienen por la técnica de plasma spray. De esta manera, los objetivos parecen ser alcanzados en esta investigación.

#### 4.2 PERFILOMETRÍA DE SUPERFICIE

La siguiente figura muestra un trazo o perfil característico de una de las muestras depositadas con cada condición experimental (1f, 2a, 3a, 4a, 5c, 6c, 7a, 8c, 9a, 10c, 11b, 12b y 13a).

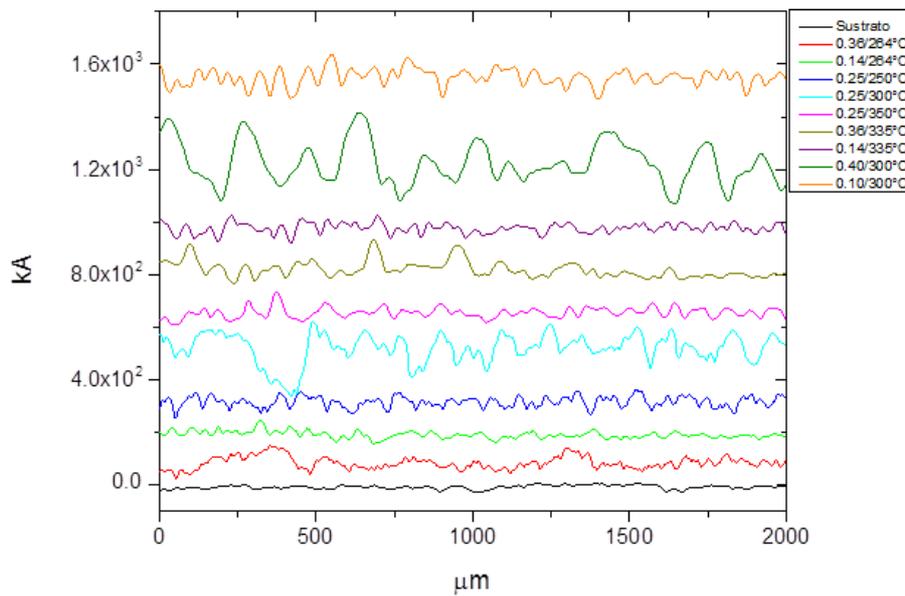


Figura 4.9 Perfiles superficiales de una película de las corridas centrales y de una película de cada corrida restante, así como del sustrato.

Adicionalmente, la Tabla 4.6 resume los valores de la rugosidad rms con su incertidumbre determinada a partir de las tres mediciones realizadas sobre cada una de las muestras. Puede comentarse que al parecer la temperatura define mucho la calidad o morfología de la superficie más que la cantidad o concentración de  $H_3PO_4$  en la solución, pues a partir de 300 °C la morfología se presenta con una mayor rugosidad rms. Como se había comentado en secciones previas, la temperatura de síntesis define de manera dramática la calidad del recubrimiento cuando se utiliza la técnica de rocío pirolítico. Adicionalmente, la Figura 4.6 muestra un trazo que intenta definir el espesor de las muestras; se trata de un recubrimiento depositado con una temperatura de 350°C y una concentración de  $H_3PO_4$  en solución de 0.25% en el que de manera intencionada se intentó evitar el depósito en una región de su superficie. El perfil muestra que el grosor aproximado de los recubrimientos es mayor a las 10 o 12 micras, como lo mostraron las imágenes de microscopía de barrido.

**Tabla 4.8 Valores de la raíz cuadrada media de la rugosidad de una de las corridas centrales y de una película de cada corrida restante, así como del sustrato.**

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

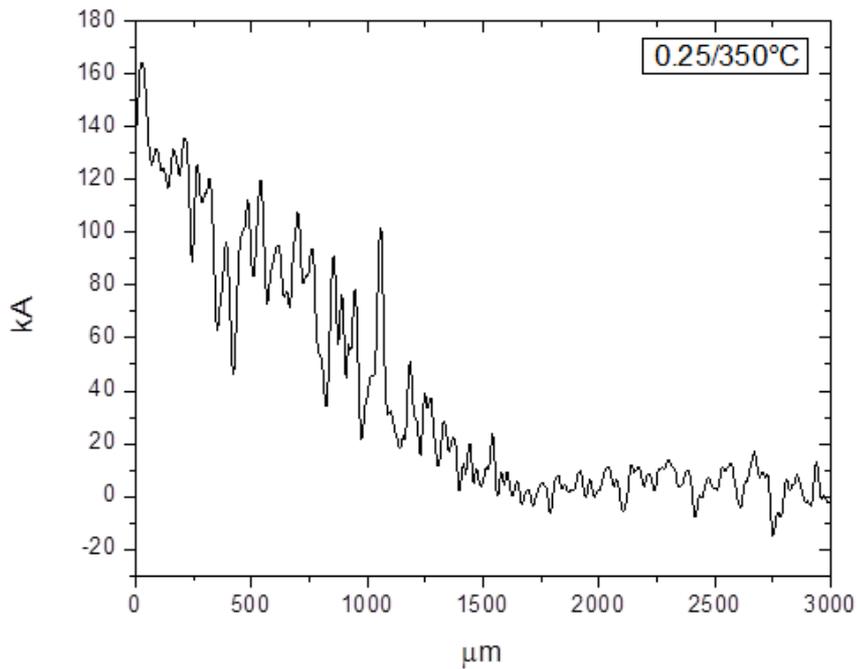
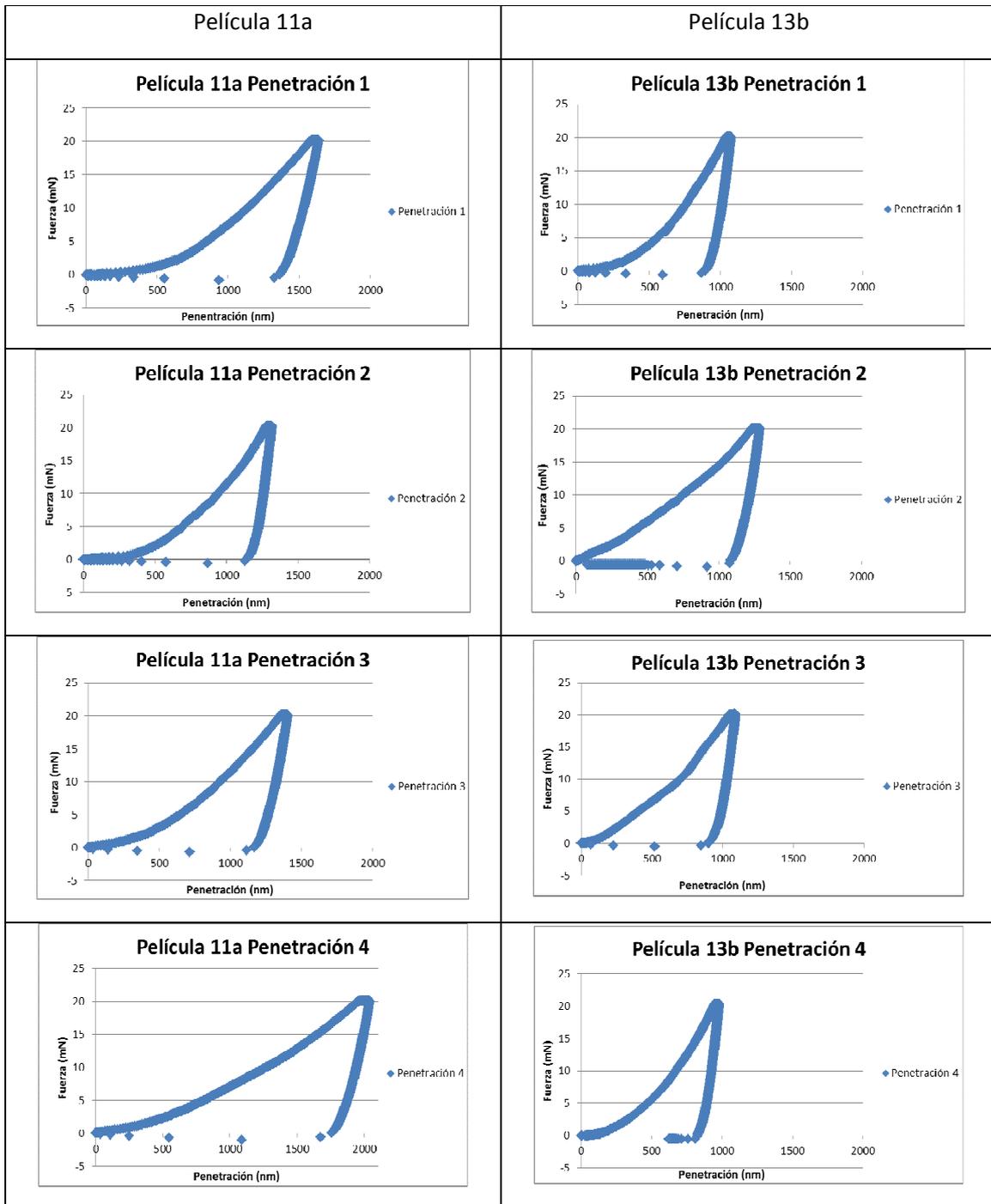


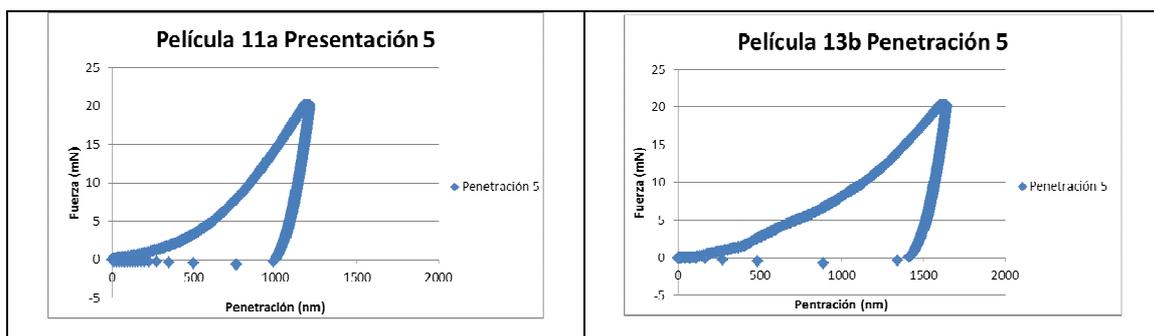
Figura 4.10. Perfil de espesor (~ 12 micras), de un recubrimiento obtenido con 0.25% de  $H_3PO_4$  en solución y a una temperatura de sustrato de 350° C.

#### 4.3 NANOINDENTACIÓN

Un subconjunto (muestras 11a depositada con 0.10% de  $H_3PO_4$  y temperatura de 300 °C y 13b depositada con 0.25% de  $H_3PO_4$  y temperatura de 300 °C), del grupo de muestras fue seleccionado para llevar a cabo pruebas mecánicas por medio de la técnica de nanoindentación. La Tabla 4.7 muestra las curvas carga-desplazamiento obtenidas en 5 puntos de cada una de las muestras.

Tabla 4.9 Curvas carga-desplazamiento obtenidas para las muestras 11a y 13b.





De estos gráficos, y con ayuda de las ecuaciones de Oliver y Pharr, es posible extraer los valores de dureza (MPa) y módulo de elasticidad (GPa). Estos valores se resumen en la Tabla 4.8.

**Tabla 4.10 Valores de dureza (MPa) y módulo de elasticidad (GPa) obtenidas para las muestras 11a y 13b.**

Película	Penetración	Dureza (MPa)	Dureza Promedio (MPa)	Dureza Desviación Estándar (MPa)	Módulo de Elasticidad (GPa)	Módulo de Elasticidad Promedio (GPa)	Módulo de Elasticidad Desviación Estándar (GPa)
11a	1	363	448	162	11	17	7
	2	526			27		
	3	482			17		
	4	222			9		
	5	647			22		
13b	1	816	694	245	30	28	9
	2	569			21		
	3	778			33		
	4	971			41		
	5	337			16		

A partir del análisis de los valores obtenidos del módulo de elasticidad, en especial el de la muestra 13b, se puede decir que resultan comparables al del hueso (30 GPa). Este resultado puede indicar que estos valores coinciden con los correspondientes que presentan las aleaciones empleadas para la fabricación de prótesis metálicas listadas en la Tabla 2.1 [1]. A partir de este dato se puede decir que los recubrimientos con estos módulos de elasticidad permiten una repartición más proporcionada de la tensión aplicada e impiden que el hueso se debilite.

Adicionalmente, se puede decir que los recubrimientos resultan bien adheridos a la superficie metálica. A pesar de que en este trabajo no se llevó a cabo tal medición, un trabajo previo indica que se requieren alrededor de  $32.5 \pm 2.5$  MPa para despegar el recubrimiento del sustrato [2].

#### 4.4 ESPECTROSCOPÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS-X

Una mayor información acerca de los recubrimientos, en cuanto a su caracterización e identificación, se logró por medio de la cuantificación de la composición química de ellos. Esta tarea fue conseguida por medio de la espectroscopia de rayos-X dispersados (EDS). Estos resultados y su análisis se muestran a continuación.

La Tabla 4.9 muestra los porcentajes atómicos determinados en dos puntos de cada muestra por medio de (EDS), cuando se consideran únicamente los elementos calcio, fósforo y oxígeno.

**Tabla 4.9 Porcentajes atómicos de cada muestra determinados por medio de la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X considerando únicamente los elementos calcio, fósforo y oxígeno.**

CORRIDA	RÉPLICA	PUNTO	% Atómicos Considerando los Elementos del Interés (Ca, P y O)										
			O K	O K (Promedio)	P K	P K (Promedio)	Ca K	Ca K (Promedio)	Total	Total de Promedios	Ca/P	Ca/P Promedio	Ca/P Promedio
Exp2_1	c	1	70.87	71.12	15.38	15.12	13.75	13.76	100.00	100.00	0.89	0.91	1.25
		2	71.37		14.86		13.77		100.00		0.93		
	e	1	73.17	72.87	16.76	16.47	10.07	10.67	100.00	100.00	0.60	0.65	
		2	72.57		16.17		11.26		100.00		0.70		
	f	1	71.27	71.88	9.62	8.90	19.11	19.23	100.00	100.00	1.99	2.18	
		2	72.49		8.17		19.34		100.00		2.37		
Exp2_2	a	1	69.94	69.97	17.21	16.35	12.85	13.69	100.00	100.00	0.75	0.84	0.84
2	69.99	15.49	14.52		100.00		0.94						
Exp2_3	a	1	75.95	76.00	16.08	16.20	7.97	7.80	100.00	100.00	0.50	0.48	0.48
2	76.05	16.32	7.63		100.00		0.47						
Exp2_4	a	1	75.72	75.98	16.32	16.17	7.96	7.86	100.00	100.00	0.49	0.49	0.49
2	76.23	16.02	7.75		100.00		0.48						
Exp2_5	a	1	76.13	75.98	15.19	15.46	8.69	8.57	100.01	100.01	0.57	0.55	0.49
		2	75.82		15.73		8.45		100.00		0.54		
	b	1	76.43	76.80	16.64	16.29	6.93	6.92	100.00	100.00	0.42	0.42	
		2	77.16		15.94		6.90		100.00		0.43		
	c	1	76.18	76.16	16.34	16.13	7.48	7.72	100.00	100.00	0.46	0.48	
		2	76.14		15.91		7.95		100.00		0.50		
Exp2_6	a	1	74.80	73.47	15.16	15.07	10.04	11.47	100.00	100.00	0.66	0.76	0.64
		2	72.13		14.97		12.90		100.00		0.86		
	c	1	75.62	75.42	16.07	16.10	8.31	8.49	100.00	100.00	0.52	0.53	
		2	75.22		16.12		8.66		100.00		0.54		
Exp2_7	a	1	71.55	71.92	19.03	17.75	9.42	10.35	100.00	100.01	0.50	0.59	0.47
		2	72.28		16.46		11.27		100.01		0.68		
	b	1	75.31	74.51	18.49	18.81	6.20	6.68	100.00	100.00	0.34	0.35	
		2	73.71		19.13		7.15		99.99		0.37		
Exp2_8	a	1	71.24	72.99	14.88	15.39	13.88	11.63	100.00	100.00	0.93	0.76	0.85
		2	74.73		15.90		9.37		100.00		0.59		
	b	1	70.82	71.04	17.06	16.45	12.12	12.52	100.00	100.00	0.71	0.76	
		2	71.25		15.84		12.91		100.00		0.82		
	c	1	70.38	70.84	14.11	14.41	15.51	14.77	100.00	100.01	1.10	1.03	
		2	71.29		14.70		14.02		100.01		0.95		
Exp2_9	a	1	69.92	70.46	15.05	15.94	15.03	13.61	100.00	100.00	1.00	0.86	0.86
2	70.99	16.82	12.19		100.00		0.72						
Exp2_10	a	1	72.97	72.95	19.62	19.63	7.41	7.43	100.00	100.00	0.38	0.38	0.38
		2	72.92		19.63		7.45		100.00		0.38		
	b	1	74.79	73.82	20.89	21.06	4.33	5.13	100.01	100.00	0.21	0.24	
		2	72.84		21.23		5.92		99.99		0.28		
	c	1	70.33	69.88	19.28	19.90	10.39	10.23	100.00	100.00	0.54	0.51	
		2	69.42		20.51		10.07		100.00		0.49		
Exp2_11	a	1	74.51	74.15	8.10	8.13	17.39	17.73	100.00	100.00	2.15	2.18	1.94
		2	73.78		8.16		18.06		100.00		2.21		
	b	1	70.46	70.89	11.59	12.71	17.94	16.40	99.99	100.00	1.55	1.31	
		2	71.32		13.83		14.85		100.00		1.07		
	c	1	72.65	72.71	8.07	8.21	19.28	19.09	100.00	100.00	2.39	2.33	
		2	72.77		8.34		18.89		100.00		2.26		
Exp2_12	a	1	69.41	69.60	14.71	14.18	15.88	16.23	100.00	100.00	1.08	1.15	1.15
2	69.79	13.64	16.57		100.00		1.21						
Exp2_13	a	1	72.67	72.83	19.16	19.21	8.17	7.96	100.00	100.00	0.43	0.41	0.76
		2	72.99		19.26		7.75		100.00		0.40		
	b	1	70.28	70.09	13.95	14.21	15.77	15.71	100.00	100.00	1.13	1.11	
		2	69.89		14.46		15.65		100.00		1.08		

Ninguna razón Ca/P promedio para una condición de depósito obtenida al considerar únicamente los elementos calcio, fósforo y oxígeno presenta una variación mayor a 0.01 respecto a la razón promedio de la misma condición obtenida considerando todos los elementos de la muestra. Por

esta razón no es necesario mencionar los resultados obtenidos cuando se consideran todos los elementos de la muestra. La Tabla 4.10 indica la razón Ca/P obtenida para cada una de las condiciones planteadas en el diseño central compuesto.

**Tabla 4.10 Valores promedio de razón Ca/P para cada una de las condiciones experimentales propuestas por el diseño central compuesto.**

Número de muestras obtenidas	Std	Corrida	Factor 1 A: H3PO4 %	Factor 2 B: Temperatura °C	Respuesta: Ca/P
3	3	1	0.14	335.36	1.25
1	12	2	0.25	300.00	0.84
1	11	3	0.25	300.00	0.49
1	10	4	0.25	300.00	0.49
3	2	5	0.36	264.64	0.49
2	4	6	0.36	335.36	0.64
2	1	7	0.14	264.64	0.47
3	7	8	0.25	250.00	0.85
1	13	9	0.25	300.00	0.86
3	6	10	0.40	300.00	0.38
3	5	11	0.10	300.00	1.95
1	8	12	0.25	350.00	1.15
2	9	13	0.25	300.00	0.76

De esta tabla se puede decir que la corrida 11 de nuestro experimento da como resultado una razón Ca/P de 1.95, siendo ésta la más cercana de las respuestas al requisito mínimo (1.67-1.76) propuesto por la ISO. Las respuestas de la Tabla 4.10 fueron ingresadas en el modelo propuesto en el programa computacional Desgin Expert 8.0.6 para llevar a cabo un análisis estadístico. Después de hacer el análisis estadístico, el programa arrojó los siguientes resultados:

\*\*\*\*\*

*Use your mouse to right click on individual cells for definitions.*

**Response 1 Ca/P**

**ANOVA for Response Surface Reduced Cubic Model**

**Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]**

<i>Sum of</i>	<i>Mean</i>	<i>F</i>	<i>p-value</i>
<i>Source</i>	<i>Squares</i>	<i>df</i>	<i>Square Value</i>
			<i>Prob &gt; F</i>

<b>Model</b>	<b>1.79</b>	<b>6</b>	<b>0.30</b>	<b>4.05</b>	<b>0.0563</b>	<b>not significant</b>
<b>A-H3PO4</b>	<b>1.22</b>	<b>1</b>	<b>1.22</b>	<b>16.50</b>	<b>0.0066</b>	
<b>B-Temperature</b>			<b>0.23</b>	<b>1</b>	<b>0.23</b>	<b>3.11 0.1283</b>
<b>AB</b>	<b>0.099</b>	<b>1</b>	<b>0.099</b>	<b>1.35</b>	<b>0.2901</b>	
<b>A^2</b>	<b>0.15</b>	<b>1</b>	<b>0.15</b>	<b>1.99</b>	<b>0.2083</b>	
<b>B^2</b>	<b>0.030</b>	<b>1</b>	<b>0.030</b>	<b>0.40</b>	<b>0.5503</b>	
<b>AB^2</b>	<b>0.33</b>	<b>1</b>	<b>0.33</b>	<b>4.43</b>	<b>0.0800</b>	
<b>Residual</b>	<b>0.44</b>	<b>6</b>	<b>0.074</b>			
<b>Lack of Fit</b>	<b>0.30</b>	<b>2</b>	<b>0.15</b>	<b>4.31</b>	<b>0.1006</b>	<b>not significant</b>
<b>Pure Error</b>	<b>0.14</b>	<b>4</b>	<b>0.035</b>			
<b>Cor Total</b>	<b>2.24</b>	<b>12</b>				

The Model F-value of 4.05 implies there is a 5.63% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant.

In this case A are significant model terms.

Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant.

If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 4.31 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 10.06% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good -- we want the model to fit.

<b>Std. Dev.</b>	<b>0.27</b>	<b>R-Squared</b>	<b>0.8022</b>
<b>Mean</b>	<b>0.82</b>	<b>Adj R-Squared</b>	<b>0.6043</b>
<b>C.V. %</b>	<b>33.30</b>	<b>Pred R-Squared</b>	<b>-2.3768</b>
<b>PRESS</b>	<b>7.55</b>	<b>Adeq Precision</b>	<b>7.829</b>

A negative "Pred R-Squared" implies that the overall mean is a better predictor of your response than the current model.

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 7.829 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

<b>Coefficient</b>	<b>Standard</b>	<b>95% CI</b>	<b>95% CI</b>			
<b>Factor</b>	<b>Estimate</b>	<b>df</b>	<b>Error</b>	<b>Low</b>	<b>High</b>	<b>VIF</b>
<b>Intercept</b>	<b>0.69</b>	<b>1</b>	<b>0.12</b>	<b>0.39</b>	<b>0.98</b>	
<b>A-H3PO4</b>	<b>-0.55</b>	<b>1</b>	<b>0.14</b>	<b>-0.88</b>	<b>-0.22</b>	<b>2.00</b>
<b>B-Temperature</b>	<b>0.17</b>	<b>1</b>	<b>0.096</b>	<b>-0.066</b>	<b>0.40</b>	<b>1.00</b>
<b>AB</b>	<b>-0.16</b>	<b>1</b>	<b>0.14</b>	<b>-0.49</b>	<b>0.17</b>	<b>1.00</b>
<b>A^2</b>	<b>0.15</b>	<b>1</b>	<b>0.10</b>	<b>-0.11</b>	<b>0.40</b>	<b>1.02</b>
<b>B^2</b>	<b>0.065</b>	<b>1</b>	<b>0.10</b>	<b>-0.19</b>	<b>0.32</b>	<b>1.02</b>
<b>AB^2</b>	<b>0.40</b>	<b>1</b>	<b>0.19</b>	<b>-0.066</b>	<b>0.87</b>	<b>2.00</b>

**Final Equation in Terms of Coded Factors:**

$$\begin{aligned} \text{Ca/P} &= \\ &+0.69 \\ &-0.55 * A \\ &+0.17 * B \\ &-0.16 * A * B \\ &+0.15 * A^2 \\ &+0.065 * B^2 \\ &+0.40 * A * B^2 \end{aligned}$$

**Final Equation in Terms of Actual Factors:**

$$\begin{aligned} \text{Ca/P} &= \\ &-65.69898 \\ &+275.31706 * \text{H3PO4} \\ &+0.44133 * \text{Temperature} \\ &-1.87117 * \text{H3PO4} * \text{Temperature} \\ &+12.91607 * \text{H3PO4}^2 \\ &-7.10059\text{E-}004 * \text{Temperature}^2 \\ &+3.04858\text{E-}003 * \text{H3PO4} * \text{Temperature}^2 \end{aligned}$$

**The Diagnostics Case Statistics Report has been moved to the Diagnostics Node.  
In the Diagnostics Node, Select Case Statistics from the View Menu.**

**Proceed to Diagnostic Plots (the next icon in progression). Be sure to look at the:**

- 1) Normal probability plot of the studentized residuals to check for normality of residuals.**
- 2) Studentized residuals versus predicted values to check for constant error.**
- 3) Externally Studentized Residuals to look for outliers, i.e., influential values.**
- 4) Box-Cox plot for power transformations.**

**If all the model statistics and diagnostic plots are OK, finish up with the Model Graphs icon.**

\*\*\*\*\*

De esta manera, el modelo matemático ajustado que predice el comportamiento de la razón Ca/P en función del porcentaje de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en agua desionizada y la temperatura de depósito se expresa con la ecuación 1 y se ilustra con la Figura 4.7.

$$\begin{aligned}
 Ca/P = & -65.69898 + 275.31706 \times (\%H_3PO_4) + 0.44133 \times (Temperatura) - 1.87117 \\
 & \times (\%H_3PO_4) \times (Temperatura) + 12.91607 \times (\%H_3PO_4)^2 - (7.10059E - 004) \\
 & \times (Temperatura)^2 + 3.04858 \times 10E - 003 \times (\%H_3PO_4) \times (Temperatura)^2
 \end{aligned} \quad (1)$$

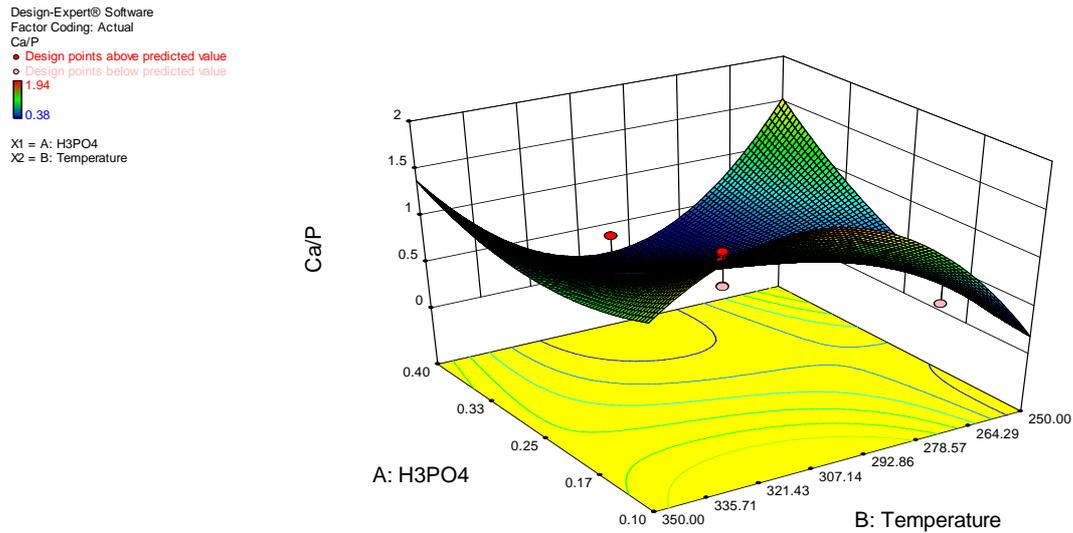
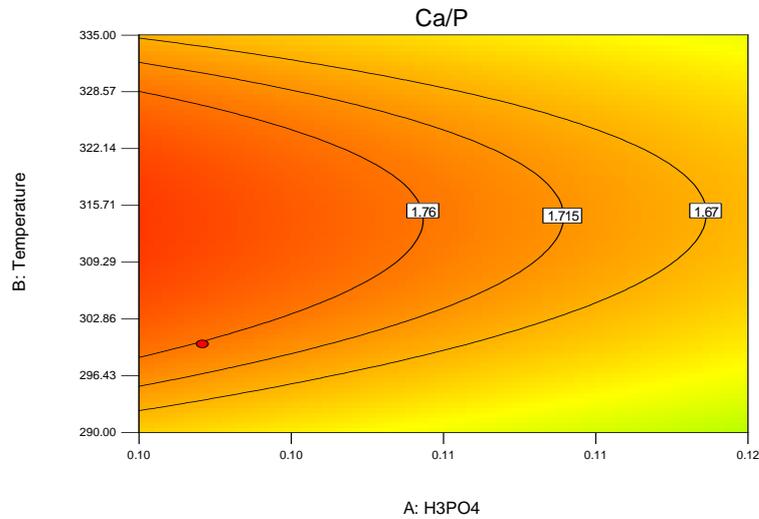


Figura 4.11 Gráfica de la curva de respuesta de la razón Ca/P en función del porcentaje de  $H_3PO_4$  (%) y la temperatura de depósito ( $^{\circ}C$ ).

El análisis de varianza indica que el modelo es significativo al 94.37%, tiene un valor promedio de 0.82 con una desviación estándar de 0.27, y presenta un  $R^2 = 0.8022$ . Estos valores indican que el modelo tiene un buen ajuste y es adecuado para predecir el valor de la respuesta Ca/P. La Figura 4.8 muestra una gráfica de contorno en la que se observan líneas donde la respuesta Ca/P equivale a 1.67, 1.715 y 1.76.

Design-Expert® Software  
Factor Coding: Actual  
Ca/P  
● Design Points  
1.94  
0.38  
X1 = A: H3PO4  
X2 = B: Temperature



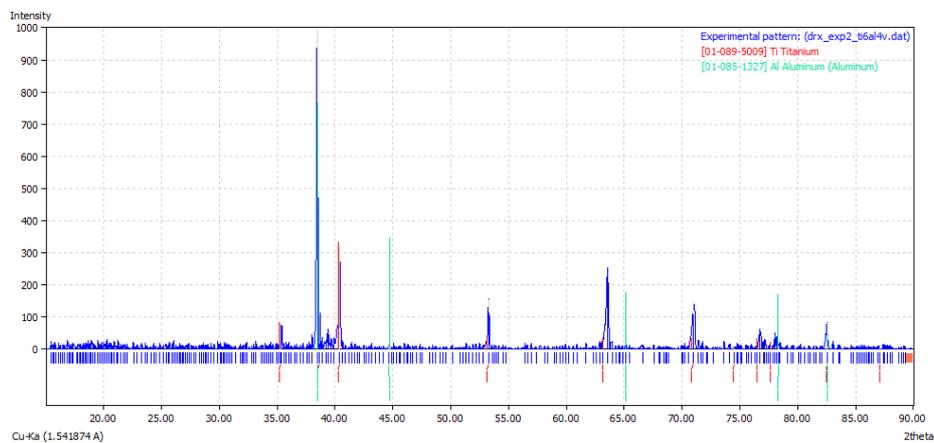
**Figura 4.12** Gráfica de contorno de la razón de Ca/P en función del porcentaje de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (%) y la temperatura de depósito (°C).

Debido a que las líneas de contorno intermedias no tienen valores fuera del rango 1.67-1.76, el área de la curva que se encuentra entre la línea de contorno 1.67, la línea de contorno 1.76 y el eje de la variable temperatura contiene los puntos con las condiciones (%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y temperatura) que dan una respuesta Ca/P entre 1.67 y 1.76 como sugiere la ISO. Como conclusión de este análisis estadístico se puede decir que se espera que la región de temperaturas de 290°C a 335°C y concentraciones de ácido de 0.10 a 0.12 den lugar a recubrimientos con composiciones cercanas a la ideal (razón Ca/P = 1.67). Se piensa que se debe desarrollar un nuevo experimento con condiciones que se encuentren dentro de la región que en modelo permite obtener una respuesta Ca/P sugerida por la ISO y posteriormente medir la composición química de las películas para verificar si se obtiene una respuesta Ca/P deseada.

Finalmente, se presentan los resultados de la caracterización estructural por difracción de r-X.

#### 4.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Un recubrimiento de cada corrida experimental fue sometido a difracción por rayos-X. Posteriormente, los difractogramas obtenidos fueron analizados con el programa computacional MATCH con el propósito de poder identificar los compuestos presentes en cada uno de ellos. La Figura 4.9 muestra el difractograma del sustrato de Ti6Al4V, así como el de los compuestos identificados en el mismo.



**Figura 4.13 Difractograma e identificación de compuestos del sustrato de Ti6Al4V.**

En la figura anterior se observa que los picos correspondientes a los compuestos identificados en el sustrato se localizan en los siguientes valores de  $2\theta$ : 35.28, 38.47, 39.39, 40.4, 53.28, 63.57, 71, 74.94, 76.74, 78.03, 82.53 y 87.58. Al ser identificados como picos correspondientes al sustrato, estos picos no fueron considerados en la identificación de los compuestos de los recubrimientos depositados.

Las Figuras 4.10-4.22 muestran los difractogramas de cada uno de los recubrimientos analizados, así como el de los compuestos identificados en cada uno de ellos.

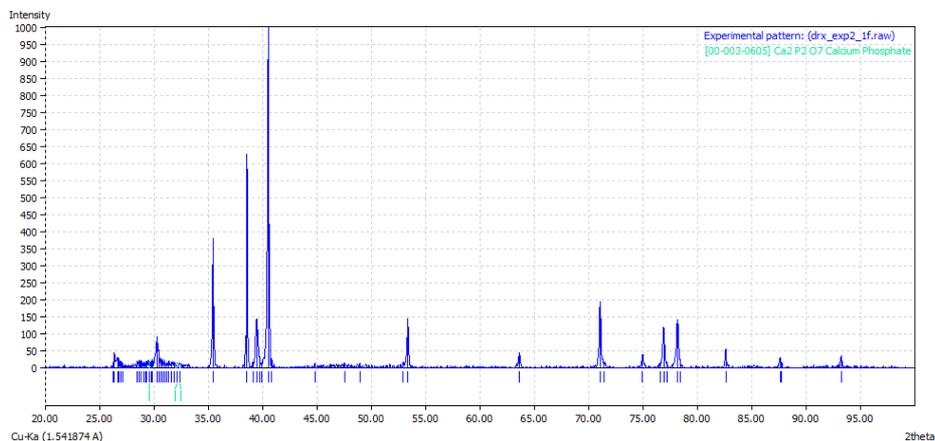


Figura 4.14 Difractograma e identificación de compuestos de la película 1f.

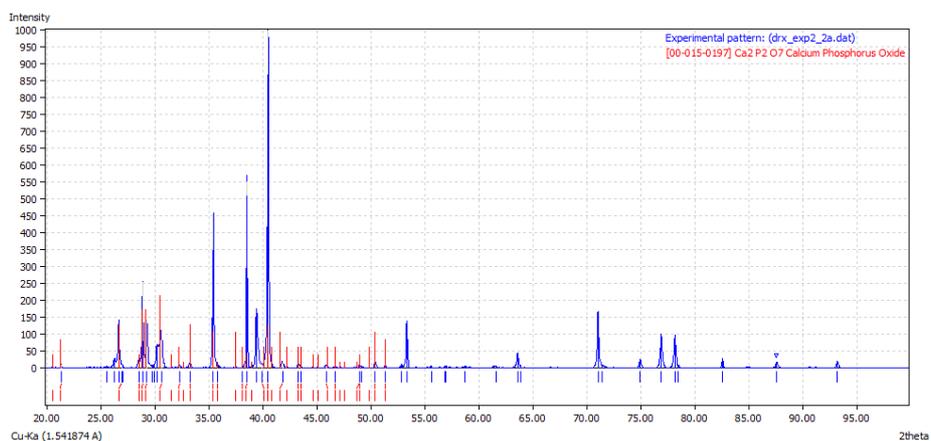


Figura 4.11 Difractograma e identificación de compuestos de la película 2a.

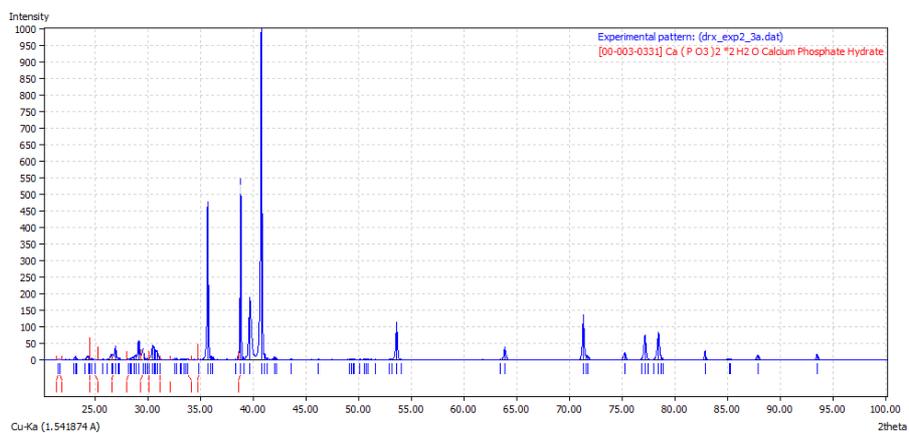


Figura 4.15 Difractograma e identificación de compuestos de la película 3a.

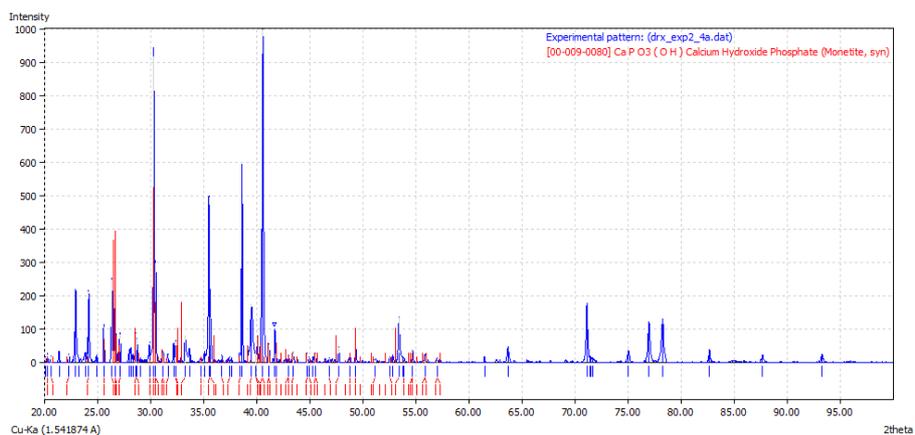


Figura 4.16 Difractograma e identificación de compuestos de la película 4a.

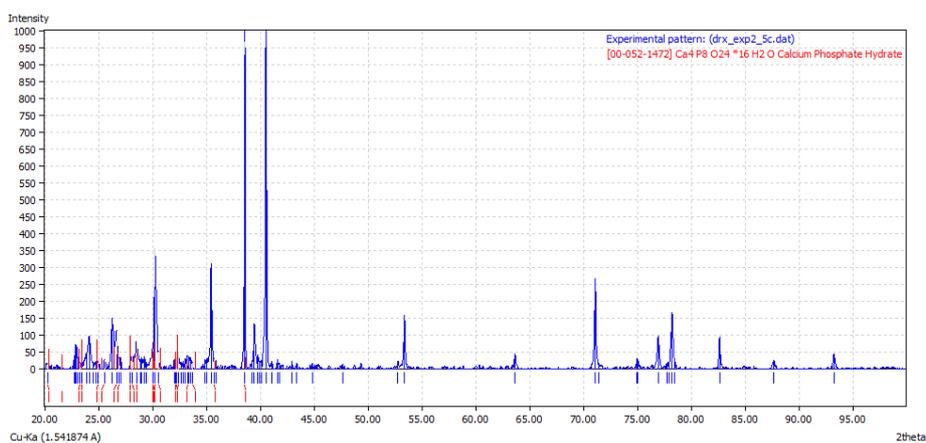


Figura 4.17 Difractograma e identificación de compuestos de la película 5c.

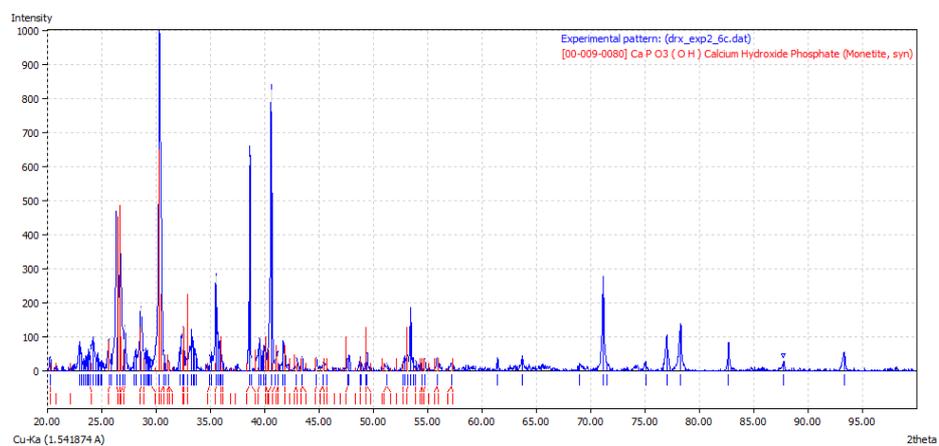


Figura 4.15 Difractograma e identificación de compuestos de la película 6c.

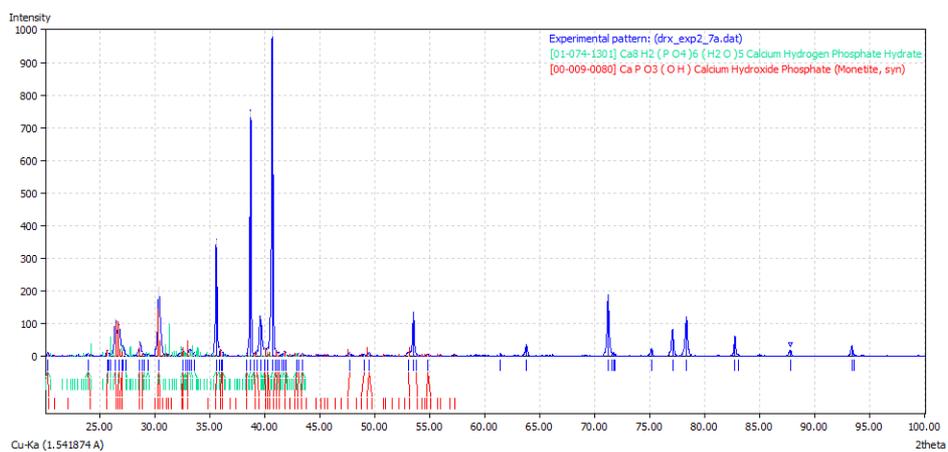
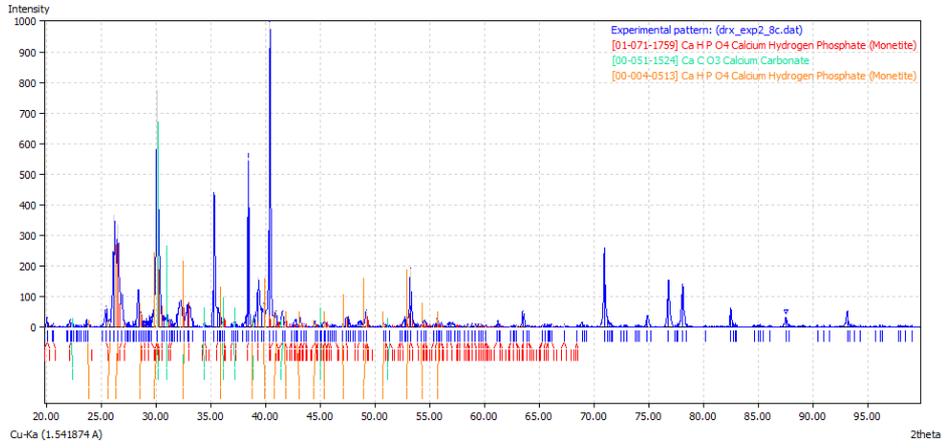
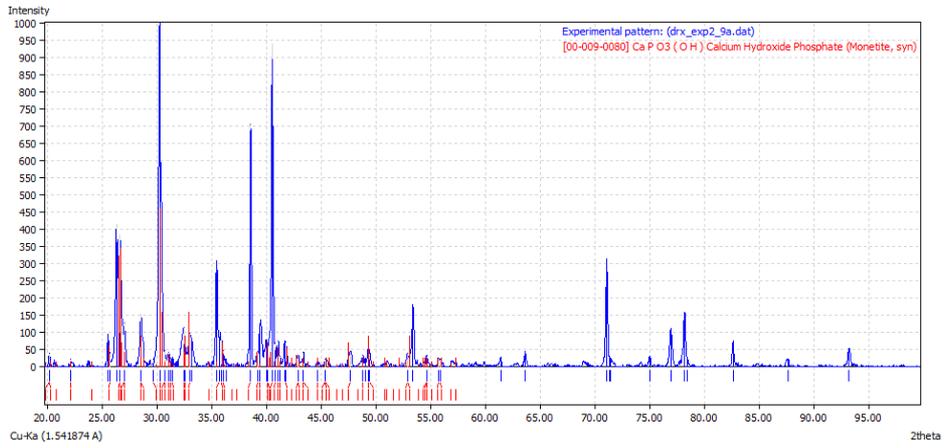


Figura 4.18 Difractograma e identificación de compuestos de la película 7a.



**Figura 4.19** Difractograma e identificación de compuestos de la película 8c.



**Figura 4.20** Difractograma e identificación de compuestos de la película 9a.

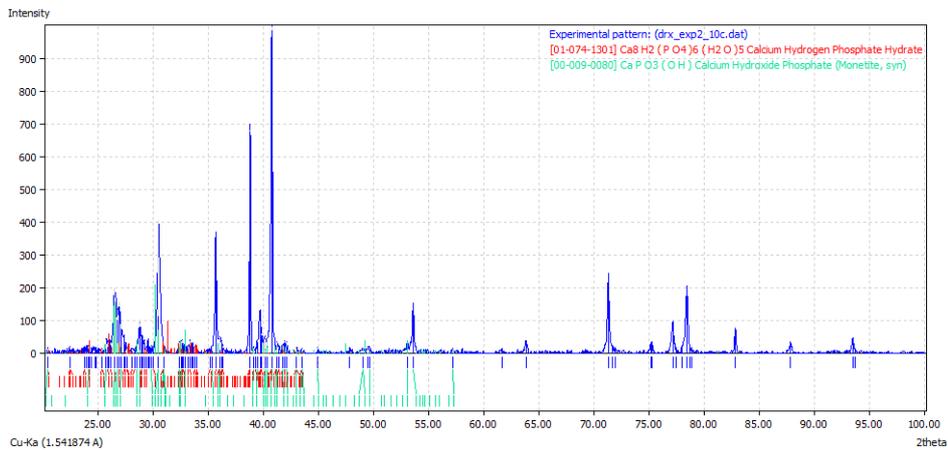


Figura 4.21 Difractograma e identificación de compuestos de la película 10c.

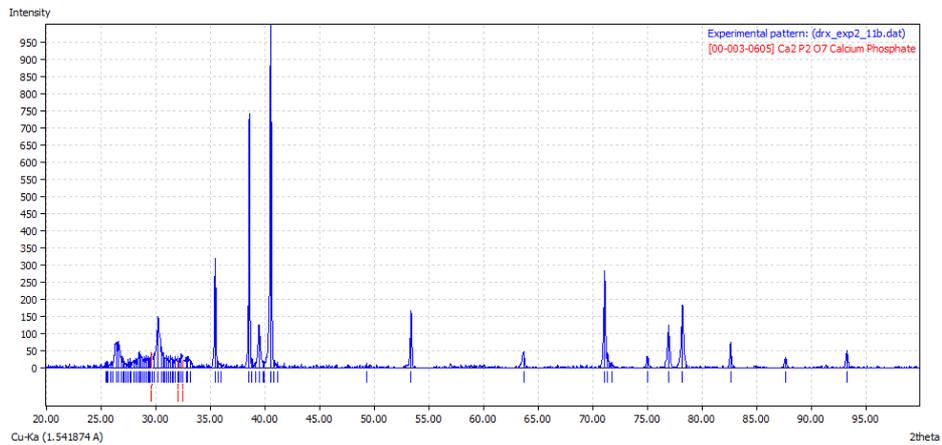


Figura 4.22 Difractograma e identificación de compuestos de la película 11b.

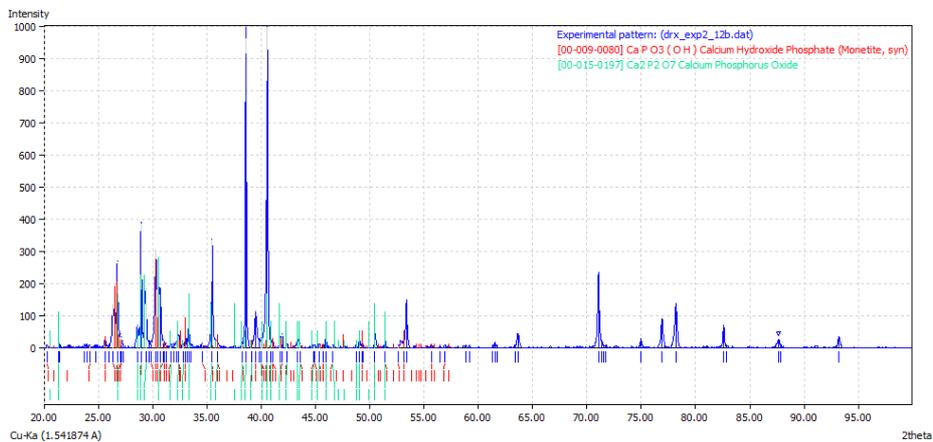


Figura 4.23 Difractograma e identificación de compuestos de la película 12b.

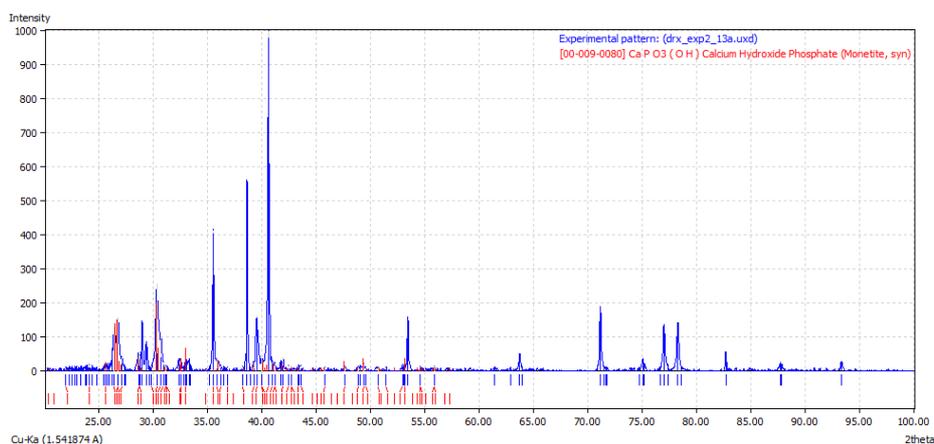


Figura 4.24 Difractograma e identificación de compuestos de la película 13a.

La Tabla 4.11 menciona una descripción de los compuestos identificados en los recubrimientos correspondientes a las corridas centrales: 2, 3, 4, 9 y 13 (%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=0.25 y T=300 °C).

Tabla 4.11 Compuestos identificados en la película analizada de cada corrida central.

Película	%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Temperatura (°C)	Nombre	Fórmula	Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Parámetros de celda
2a	0.25	300	Oxido de fósforo de calcio	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	-	-
3a	0.25	300	Fosfato de calcio hidratado	Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O	-	-	-
4a	0.25	300	Fosfato de hidróxido de calcio	CaPO <sub>3</sub> (OH)	P-1 (2)	P-1 (2)	a=6.906 Å, b=8.577 Å, c =6.634 Å, α=93.99°, β=91.5°, γ=127.6°
9a	0.25	300	Fosfato de hidróxido de calcio	CaPO <sub>3</sub> (OH)	P-1 (2)	P-1 (2)	a=6.906 Å, b=8.577 Å, c =6.634 Å, α=93.99°, β=91.5°, γ=127.6°
13a	0.25	300	Fosfato de hidróxido de calcio	CaPO <sub>3</sub> (OH)	P-1 (2)	P-1 (2)	a=6.906 Å, b=8.577 Å, c =6.634 Å, α=93.99°, β=91.5°, γ=127.6°

La Tabla 4.12 menciona una descripción de los compuestos identificados en los recubrimientos correspondientes a las corridas factoriales: 1 (%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=0.14 y T=335 °C), 5 (%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=0.36 y T=265 °C), 6 (%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=0.36 y T=335 °C), 7 (%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=0.14 y T=265 °C).

**Tabla 4.12 Compuestos identificados en la película analizada de cada corrida factorial.**

Película	%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Temperatura (°C)	Nombre	Fórmula	Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Parámetros de celda
1f	0.14	335.36	Fosfato de calcio	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	-	-
5c	0.36	264.64	Fosfato de calcio hidratado	Ca <sub>4</sub> P <sub>8</sub> O <sub>24</sub> *16H <sub>2</sub> O	-	-	-
6c	0.36	335.36	Fosfato de hidróxido de calcio	CaPO <sub>3</sub> (OH)	P-1 (2)	P-1 (2)	a=6.906 Å, b=8.577 Å, c =6.634 Å, α=93.99°, β=91.5°, γ=127.6°
7a	0.14	264.64	Fosfato de calcio hidrógeno hidratado	Ca <sub>8</sub> H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> )*6(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	P-1 (2)	P-1 (2)	a=19.87 Å, b=9.63 Å, c =6.875 Å, α=89.28°, β=92.22°, γ=108.95°
			Fosfato de hidróxido de calcio	CaPO <sub>3</sub> (OH)	P-1 (2)	P-1 (2)	a=6.906 Å, b=8.577 Å, c =6.634 Å, α=93.99°, β=91.5°, γ=127.6°

La Tabla 4.13 menciona una descripción de los compuestos identificados en los recubrimientos correspondientes a las corridas axiales: 8 (%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=0.25 y T=250 °C), 10 (%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=0.40 y T=300 °C), 11 (%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=0.10 y T=300 °C), 12 (%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>=0.25 y T=350 °C).

**Tabla 4.13 Compuestos identificados en la película analizada de cada corrida axial.**

Película	%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Temperatura (°C)	Nombre	Fórmula	Grupo Espacial	Sistema Cristalino	Parámetros de celda
8c	0.25	250	Fosfato de calcio hidrógeno	CaHPO <sub>4</sub>	P-1 (2)	P-1 (2)	a=6.916 A, b=6.619 A, c =6.946 A, α=96.18°, β=103.82°, γ=88.34°
			Carbonato de calcio	CaCO <sub>3</sub>	C2 (5)	Monoclinic	a=8.746 A, b=4.685 A, c =8.275 A, β=94.4°
			Fosfato de calcio hidrógeno	CaHPO <sub>4</sub>	P-1 (2)	P-1 (2)	a=6.916 A, b=6.619 A, c =6.946 A, α=96.18°, β=103.82°, γ=88.34°
10c	0.4	300	Fosfato de calcio hidrógeno hidratado	Ca <sub>8</sub> H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	P-1 (2)	P-1 (2)	a=19.87 A, b=9.63 A, c =6.875 A, α=89.28°, β=92.22°, γ=108.95°
			Fosfato de hidróxido de calcio	CaPO <sub>3</sub> (OH)	P-1 (2)	P-1 (2)	a=6.906 A, b=8.577 A, c =6.634 A, α=93.99°, β=91.5°, γ=127.6°
11b	0.1	300	Fosfato de calcio	Ca <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	-	-
12b	0.25	350	Fosfato de hidróxido de calcio	CaPO <sub>3</sub> (OH)	P-1 (2)	P-1 (2)	a=6.906 A, b=8.577 A, c =6.634 A, α=93.99°, β=91.5°, γ=127.6°
			Óxido de fósforo de calcio	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	-	-

Las Tablas 4.11, 4.12 y 4.13 muestran que ninguno de los recubrimientos analizados está compuesto por HA (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>). Los recubrimientos correspondientes a las corridas centrales 4a, 9a y 13a contienen fosfato de hidróxido de calcio (CaPO<sub>3</sub>(OH)) con las mismas características cristalográficas. Este compuesto también está presente en las corridas factoriales 6c y 7a, así como

en las corridas axiales 10c y 12b; sin embargo, en algunos de estos casos está muy probablemente acompañado de otro(s) compuesto(s) basados en calcio y fósforo. Este es el compuesto que más se presenta en los recubrimientos depositados y la región determinada por las concentraciones de ácido fosfórico entre 0.25 y 0.40 y las temperaturas 250 y 350 °C tiende a favorecer su formación. Este compuesto es relativamente similar en estequiometría a la HA; sin embargo, el desarrollo de un nuevo experimento con condiciones que se encuentren dentro de otra región, en especial en aquella que de acuerdo al modelo del diseño central compuesto permite obtener una respuesta Ca/P sugerida por la ISO, podría resultar en recubrimientos con HA.

Referencias:

- [1] Michael J. Yaszemski, Debra J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski, Vasif Hasirci, David E. Altobelli, Donald L. Wise, *Biomaterials in Orthopedics*, (Marcel Dekker, 2004) pp. 1-435.
- [2] M. Aguilar-Frutis, S. Kumar, C. Falcony, *Surface & Coatings Technology* 204, 1116-1120 (2009).

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y SEGUENCIAS

Del presente trabajo se pueden desprender las siguientes conclusiones:

- Se obtuvieron los recubrimientos basados en calcio sobre sustratos de Ti6Al4V empleando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.
- La concentración de  $H_3PO_4$  en la solución, así como la temperatura de depósito parecen influir en la morfología superficial de los recubrimientos. Los recubrimientos depositados con porcentajes bajos  $H_3PO_4$  en agua desionizada entre 0.10 y 0.25 y temperaturas entre 250 y 335 °C presentaron una mayor tendencia a la formación de capas de poros interconectados. Depósitos realizados a temperaturas mayores o iguales a 300 °C dan lugar a recubrimientos con mayor cantidad de defectos superficiales.
- Las imágenes transversales de algunos de los recubrimientos permitieron demostrar que éstos se obtienen de manera regular a uniforme sobre la superficie. Los espesores de los recubrimientos resultaron del orden de 10 o más  $\mu m$ .
- El análisis de nanoindentación realizado en un par de recubrimientos depositados con un porcentaje de  $H_3PO_4$  igual a 0.10 y 0.25 y una temperatura de 300 °C mostraron valores de dureza del orden de 448 y 694 MPa, así como módulo de elasticidad del orden de 17 y 28 GPa.
- De los resultados se encontró que la corrida 11 (%  $H_3PO_4=0.10$ ,  $T=300^\circ C$ ) mostró una razón Ca/P de 1.95, mientras que el modelo estadístico propuesto para la determinación de la composición de los recubrimientos arroja que la composición cercana a la ideal se puede conseguir con combinaciones de porcentaje de  $H_3PO_4$  y temperatura que se encuentran en un rango de 0.10 a 0.12 y 290 a 330 °C respectivamente.

- El fosfato de hidróxido de calcio ( $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ ) fue el compuesto más presente en los recubrimientos depositados, pues se presentó en 7 condiciones distintas y en algunos casos acompañados por otro(s) compuesto(s) basados en calcio.

#### Sugerencias:

- Llevar a cabo una prueba in vitro con los recubrimientos que presentaron las respuestas más cercanas a aquellas propuestas por el ISO con la finalidad de determinar su respuesta biológica en forma cualitativa o cuantitativa.
- Montar la técnica de rocío pirolítico ultrasónico de manera que esta permita recubrir una prótesis metálica real. Recubrir esta prótesis con las condiciones que permitan tener las respuestas más cercanas a aquellas propuestas por la ISO y llevar a cabo una prueba in vivo con ayuda de algún animal indicado con la finalidad de determinar su respuesta biológica en forma cualitativa o cuantitativa.
- Diseñar un pre-experimento que permita conocer los efectos que tiene cada uno de los factores involucrados en el experimento (temperatura, concentración de ácido fosfórico en agua desionizada, concentración de acetilacetato de calcio en dimetilformamida, flujo del gas de arrastre, distancia de la boquilla al sustrato y tiempo de depósito) con ayuda de análisis estadístico para poder diseñar el experimento con los efectos relevantes.
- Aplicar la técnica de nanoindentación a todos los recubrimientos obtenidos en el experimento para obtener el módulo de elasticidad promedio de cada uno de ellos. Además, hacer un análisis estadístico con las respuestas para obtener una curva de respuesta y un modelo matemático ajustado que prediga el módulo de elasticidad de las películas en función de los factores involucrados y las condiciones que permiten tener el módulo de elasticidad del hueso.

- Diseñar un experimento central compuesto con los mismos factores de este trabajo, pero con las corridas centrales dentro del rango de condiciones que según el modelo matemático obtenido en este trabajo darán como respuesta una razón Ca/P dentro del rango propuesto por la ISO. Verificar que las corridas experimentales que se encuentran dentro del rango propuesto por el modelo matemático permitan tener recubrimientos con la razón Ca/P predicha.
- Aplicar la técnica de difracción de rayos-X a todos los recubrimientos en el experimento. Identificar los compuesto presentes en cada uno de los recubrimientos con ayuda de sus difractogramas y el programa MATCH. Cuantificar cada una de las fases presentes en cada uno de los recubrimientos con ayuda del programa FULLPROF basado en el método de Rietveld.

## CAPÍTULO 6. PRODUCTOS DEL TRABAJO

### 6.1 Asistencia a Eventos

- XIV REUNIÓN NACIONAL ACADÉMICA DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS. Realizada del 9 al 13 de noviembre del 2009 en la Escuela Superior de Física y Matemáticas, México D.F.
- SARX 2010. Realizada del 15 al 19 de noviembre del 2010 en Puebla, México.
- CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE POLICRISTALES. Realizada el 22 de marzo del 2011 en la Escuela Superior de Física y Matemáticas, México D.F.
- DAAD DE INTERCAMBIO. Realizada del 30 de noviembre al 2 de diciembre del 2011 en la Escuela Superior de Física y Matemáticas, México D.F.
- XIV REUNIÓN NACIONAL ACADÉMICA DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS. Realizada del 9 al 11 de noviembre del 2009 en la Escuela Superior de Física y Matemáticas, México D.F.

### 6.2 Participación en Eventos

- XIV REUNIÓN NACIONAL ACADÉMICA DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS. Presentación del trabajo titulado: **“Fotoluminiscencia de hidroxiapatita depositada sobre titanio mediante la técnica de spray pirolisis”**. Realizada del 9 al 13 de noviembre del 2009 en la Escuela Superior de Física y Matemáticas, México D.F.
- SARX 2010. Presentación del trabajo titulado: **“Espectroscopia de Recubrimientos de Fosfato de Calcio Depositados sobre Acero 316L”**. Realizada del 15 al 19 de noviembre del 2010 en Puebla, México.
- XVI REUNIÓN NACIONAL ACADÉMICA DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS. Presentación del trabajo titulado: **“Estudio Microestructural de Recubrimientos basados en Calcio depositados sobre Ti6Al4V, mediante Rocío Pirolítico Ultrasónico”**. Realizada del 9 al 11 de noviembre del 2009 en la Escuela Superior de Física y Matemáticas, México D.F.