

INFLUENCIA DE LOS PARAMETROS DE DEPOSICION EN LA POROSIDAD Y ADHERENCIA DE RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIOS DEL SISTEMA $31\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-}51\text{CaO}-7\text{MgO}$ ELABORADOS MEDIANTE PROYECCION TERMICA POR COMBUSTIÓN OXIACATILÉNICA

R. Correa⁽¹⁾, M. Monsalve⁽¹⁾, M.E. López⁽¹⁾, F. Bolívar⁽¹⁾, F. Vargas⁽¹⁾, T. Ríos⁽²⁾ y A. Muñoz⁽²⁾.

(1) Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales. Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales. Universidad de Antioquia. Colombia

(2) Industrias Médicas Sampetro. Colombia

E-mail de contacto: emjma886@udea.edu.co

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto de la distancia de proyección y de la entalpía de la llama sobre la adherencia, la rugosidad superficial, la porosidad y la microdureza de recubrimientos de biovidrio del sistema $31\text{SiO}_2\text{-}11\text{P}_2\text{O}_5\text{-}51\text{CaO}-7\text{MgO}$ depositados sobre acero AISI 316L mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica, utilizando una antorcha Terodyn 2000[®] de la casa comercial Eutectic Castolin. Como material de partida se utilizaron polvos micrométricos ($45\text{-}75\ \mu\text{m}$) procesados exclusivamente para este trabajo por fusión y molienda. La distancia entre la antorcha y el sustrato fue de 8 y 10 cm y la entalpía de la llama utilizada fue variada a partir de mezclas de acetileno:oxígeno de 1:1,5 y de 1:2 en volumen, Los recubrimientos obtenidos con la relación de gases 1:2 mostraron mejores propiedades físicas y mecánicas que los depositados con la relación 1:1,5, ya que con esta relación se generan splats homogéneos que se empaquetan más eficientemente formando una capa menos porosa. Con la relación acetileno: oxígeno de 1:1,5 la entalpía de la llama es mayor, por lo que las partículas proyectadas alcanzan una mayor temperatura y al momento de impactar con el sustrato se producen salpicaduras que afectan considerablemente la estructura y por consiguiente las propiedades de los recubrimientos. En lo que respecta a la distancia de proyección dos efectos contrarios fueron detectados: cuando se utiliza la relación $\text{C}_2\text{H}_2\text{:O}_2$ igual a 1,5 la reducción de la distancia aumenta las salpicaduras producidas, por efecto de la excesiva temperatura de las partículas al momento del impacto con el sustrato, mientras que con la relación de gases de 2,0 estas partículas llegan al sustrato a una temperatura adecuada.

Tópico 4: Materiales Cerámicos

Palabras clave: Biovidrio, Proyección Térmica por Llama, Recubrimientos Bioactivos

1. INTRODUCCIÓN

Los daños en el cuerpo humano, especialmente en tejidos duros como los huesos, cadera, rodillas, dientes y tendones entre otros son cada vez más frecuentes en los seres humanos. El incremento en la necesidad de reemplazar partes del cuerpo enfermas o dañadas ha motivado numerosas investigaciones tendientes a desarrollar materiales que puedan dar respuesta a estas necesidades. Los biocerámicos han sido los más estudiados, estos se dividen en bioinertes, absorbibles, bioactivos y porosos. Las áreas de investigación incluyen cerámicos, vidrios bioactivos, biovidrios cerámicos, compuestos bioactivos, recubrimientos porosos y bioactivos[1]. Siendo los vidrios

bioactivos los que han mostrado excelente biocompatibilidad gracias a que pueden enlazarse directa y firmemente a los alrededores del hueso sin la formación de tejido fibroso entre el hueso y el implante[2].

A pesar de la gran flexibilidad en la composición y el excelente comportamiento biológico de los biovidrios, su utilización es limitada debido a que estos poseen unas bajas propiedades mecánicas, lo que restringe su uso a aplicaciones en las que no soporten grandes cargas o son utilizados como recubrimiento de aleaciones metálicas las cuales son responsables de soportar el esfuerzo mecánico[3]. Los metales recubiertos con materiales bioactivos han sido ampliamente usados como implantes, dentro de los cuales, los recubrimientos de biovidrio toman cada vez más importancia, ya que estos exhiben un aumento sustancial en las primeras etapas de crecimiento interfacial, comparados con metales sin recubrimiento. La velocidad de crecimiento del hueso en la capa porosa del recubrimiento es acelerada por el cerámico bioactivo y la fuerza de la interfase hueso-implante también se mejora[1].

La composición seleccionada para este estudio fue desarrollada por Kokubo et al. y generalmente es conocida como A/W. Esta composición permite una gran flexibilidad en el desarrollo de las características estructurales del recubrimiento. De hecho, con esta composición se puede formar un vidrio cerámico que contiene apatita y wollastonita cuando se trata a una temperatura adecuada, tanto el vidrio amorfo como la vitrocerámica apatita-wollastonita son bioactivos. Es de esperar que el recubrimiento después de depositado tenga una estructura vítrea pero realizándole un tratamiento térmico posterior, el recubrimiento podría tornarse en un vidrio cerámico y sus características funcionales serían modificadas[4]. La rugosidad superficial y la porosidad estructural son otros de los factores a tener en cuenta al momento de producir materiales biocompatibles, pues el aumento de estas características físicas y estructurales mejora el contacto con los tejidos adyacentes. En este trabajo se establece el efecto de algunas de las condiciones de la proyección térmica por combustión oxiacetilénica utilizada para elaborar recubrimientos de biovidrio A/W, sobre la rugosidad superficial y la porosidad y sobre algunas características funcionales como la adherencia y la microdureza.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACION DE LOS POLVOS

El polvo utilizado como materia prima para depositar los recubrimientos fue preparado mezclando SiO₂ (99.8% en peso), CaO (99.95% en peso), MgO (99.95% en peso) y P₂O₅ (99.99% en peso), con etanol en un beaker, la mezcla obtenida fue secada a 120 °C por 14 horas. Todos los óxidos utilizados son marca Alfa Aesar. Después de tener todos los reactivos mezclados y homogenizados, se vertieron en un crisol de platino, para luego ser llevados al horno a 1600 °C. El material fundido se vació directamente en un recipiente con agua a temperatura ambiente con el fin de vitrificar el líquido fundido, posteriormente se sometió a molienda en un molino planetario y se tamizó para obtener un tamaño de partícula entre 45 y 75 micras.

Al material particulado se le realizó un tratamiento térmico a 1100°C por una hora, con una velocidad de calentamiento de 4°C/minuto y se dejó enfriar en el horno, con el objetivo de obtener las fases apatita y diopside. La distribución de tamaño de partícula se determinó mediante difracción por láser en un equipo Master Sizer 2000. Las fases contenidas en los polvos fueron determinadas mediante Difracción de Rayos X utilizando un difractómetro marca Rigaku Miniflex con una fuente de radiación de cobre (CuK α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operado a 40kV y 30 mA. Los picos detectados en el ángulo 2 θ comprendido entre 5° y 70° fueron analizados utilizando el software X'Pert HighScore. La morfología de los polvos fue analizada con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV.

2.2 PROYECCIÓN TÉRMICA POR LLAMA

Los polvos fueron depositados mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica utilizando la cámara Areste 1, provista de una antorcha Terodyn 2000, la cual permite controlar todos los parámetros del proceso de deposición. Como sustato se utilizaron láminas circulares de acero AISI 316L de 17 mm de diámetro y 6 mm de espesor. Previo al proceso de proyección térmica, los sustratos fueron tratados con un chorro abrasivo de corindón ($Al_2O_3-\alpha$), con el fin de aumentar su rugosidad superficial y con ello mejorar la adherencia con el recubrimiento. Posteriormente, estos sustratos fueron limpiados en un baño ultrasónico de Etanol durante 5 minutos. La rugosidad obtenida en los sustratos fue cercana a $4,0 \mu m$.

Para la elaboración de los recubrimientos se variaron 2 de los parámetros del proceso de proyección térmica, ellos fueron la distancia de proyección y la relación en volumen del acetileno y del oxígeno, utilizados como gases de combustión. La presión de oxígeno y la del acetileno utilizadas para producir la llama fueron respectivamente 50 y 12 psi. La presión del aire utilizado para acelerar las partículas fundidas hacia el sustrato fue de 30 Psi. En la Tabla 1 se presentan los principales parámetros de la proyección térmica utilizada para la elaboración de los recubrimientos y el código asignado a cada una de las muestras.

Tabla 1. Parámetros utilizados para la elaboración de los recubrimientos de vidrio bioactivo A/W mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica.

Código de las muestras	Flujo de Gases (pie^3/h)*		Distancia de Proyección [cm]	Relación en volumen de $C_2H_2: O_2$
	Acetileno	Oxígeno		
M1	34	69	8	2,0
M2			10	
M3	42	63	8	1,5
M4			10	

* Flujo en condiciones estándar (presión de 50 psi para el oxígeno y de 12 psi para el acetileno).

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

La estructura de los recubrimientos depositados fue analizada utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV. La adhesión se midió mediante la técnica pull off siguiendo la norma ASTM D4541 – 09. Como pegante se utilizó Loctite SuperBonder que tiene una resistencia a la fractura por tracción entre 17.2 y 27.6 Mpa (2500 y 4000 Psi).

Para medir la dureza se usó un microdurómetro marca Shimadzu Seisakusho con punta piramidal de diamante, aplicando una carga de 1 N durante 15 segundos sobre la sección transversal del recubrimiento. La porosidad del recubrimiento se determinó utilizando el software de análisis de imagen Scion y la rugosidad superficial se midió con un rugosímetro Mitutoyo SJ 201M.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS

El polvo de biovidrio corresponde al sistema $31SiO_2-11P_2O_5- 51 CaO -7MgO$ (Porcentaje en moles). Las partículas que constituyen el polvo utilizado como materia prima para la elaboración del los recubrimientos tienen formas angulares causadas por la fractura de estos materiales durante su molienda. Ver Figura 1.

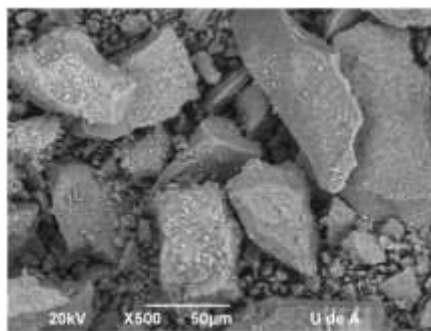


Figura 1. Morfología de las partículas de biovidrio utilizado como materia prima de los recubrimientos.

El Biovidrio obtenido es completamente amorfo, sin embargo después del tratamiento térmico a 1100°C se transformó en un material cristalino constituido por Witlockite, Hidroxiapatita y Diopside. Ver Figura 2. Estudios previamente realizados han reportado que la fase cristalina diopside aumenta la resistencia de las vitrocerámicas basadas en wollastonita[5].

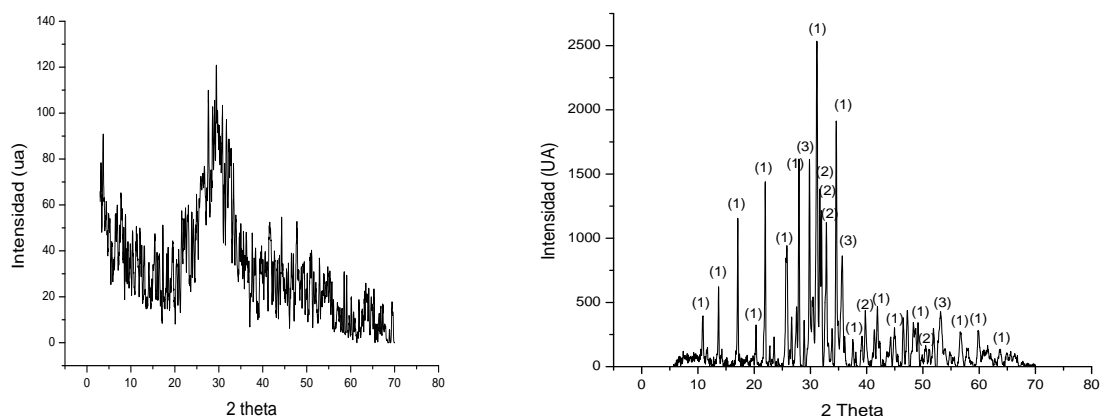


Figura 2. Espectros de difracción del biovidrio: a) Antes del tratamiento térmico b) Después del tratamiento térmico a 1100°C. (1) Witlockite, (2) Hidroxiapatita, (3) Diopside

3.3 CARACTERIZACION DEL RECUBRIMIENTO

3.3.1 ESTRUCTURA

La estructura de los recubrimientos obtenidos está constituida por lamelles (laminas producidas por el impacto de partículas fundidas con el sustrato o con una capa de recubrimiento ya formada), por partículas parcialmente fundidas y por poros. En la Figura 3 y en la Tabla 2 se presenta respectivamente la estructura característica de estos recubrimientos y su porcentaje de porosidad.

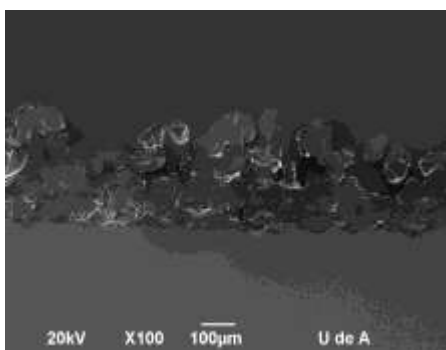
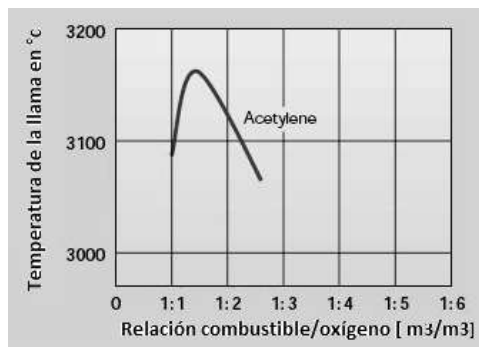


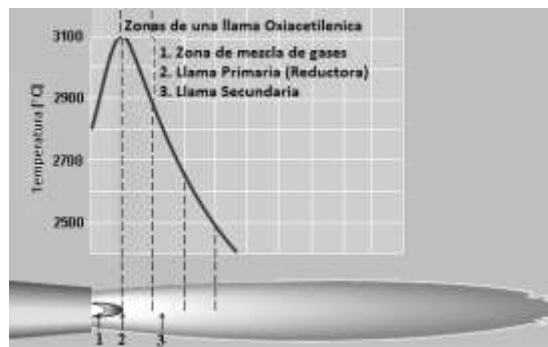
Figura 3. Estructura del recubrimientos depositado utilizando una relación en volumen de $C_2H_2:O_2$ de 1,5 y una distancia de proyección de 8 cm.

La mayor porosidad de las muestras M3 y M4 (elaboradas con la relación $C_2H_2:O_2$ de 1,5) está asociada a la mayor temperatura de la llama producida con esta relación de gases, lo cual hace que las partículas al impactar con el sustrato o con una capa previamente depositada experimenten una especie de salpicadura conocida como splash, que hace que las lamelles producidas sean más irregulares y que se generen más espacios vacíos o poros durante el apilamiento de ellas. Esto adicionalmente produce una mayor rugosidad superficial del recubrimiento. Por el contrario, en las muestras M1 y M2 la estructura es más homogénea debido a la menor temperatura de la llama producida con una relación $C_2H_2:O_2$ de 2. La Figura 4a ilustra el comportamiento de la temperatura de la llama oxiacetilénica en función de la relación en volumen de $C_2H_2:O_2$.

Entre los recubrimientos elaborados con la llama oxiacetilénica más caliente (muestras M3 y M4), la mayor distancia de proyección produce una menor porosidad debido a que durante el vuelo de las partículas en la llama, inicialmente estas se calientan al pasar por su zona primaria y a medida que se alejan de ella se van enfriando (Ver Figura 4 b), lo que permite que a medida que aumenta la distancia de proyección, las partículas lleguen más frías al sustrato y las salpicaduras producidas sean menores.



a)



b)

Figura 4. a) Temperatura de la llama obtenida con diferentes relaciones de Acetileno:Oxígeno b) Distribución de la temperatura en cada zona de la llama. [6].

Cuando la temperatura de la llama utilizada para elaborar los recubrimientos es baja (relación $C_2H_2:O_2$ de 2), el aumento de la distancia de proyección puede hacer que las partículas lleguen muy frías al sustrato y en consecuencia, quedarán partículas parcialmente fundidas en la estructura, las cuales tienen una forma irregular que interrumpe el apilamiento homogéneo de las lamelles y por

consiguiente se producen más espacios vacíos. Esta es la razón por la cual la porosidad en la muestra M2 es mayor que la de M1.

Los defectos estructurales no están relacionados solo con la técnica de depósito sino también con los polvos de partida[7], ya que polvos de geometría muy irregular o de bajo punto de fusión, como es el caso del biovidrio depositado, la aplicación de alto contenido de calor a las partículas puede ser contraproducente. Sin embargo un efecto contrario se produce cuando el material proyectado es de alto punto de fusión.

3.3.2 ANALISIS DE FASES

Los resultados de la difracción de rayos X indican que a las condiciones a las que fueron depositados cada uno de los recubrimientos, se produce una pérdida de la cristalinidad que se había obtenido en los polvos de partida después del tratamiento térmico a 1100 °C. Los espectros de difracción de los recubrimientos presentados en la Figura 5 muestran que en el ángulo 2θ comprendido entre 20 y 35 grados se presenta un pico ensanchado el cual es característico de materiales amorfos. En este mismo rango se produce la mayor cantidad de fases cristalinas presentes en el polvo de biovidrio. Ver Figura 2 b

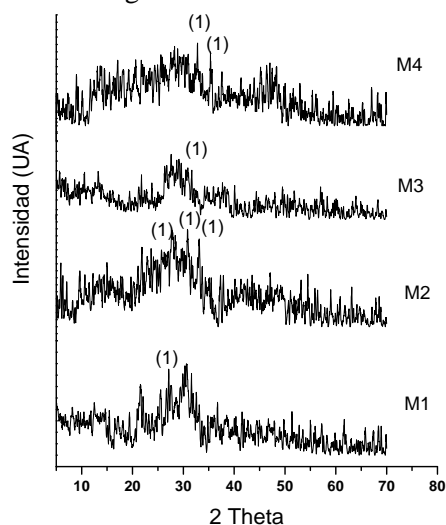


Figura 5. Espectros de difracción de los recubrimientos depositados. (1) Whitlockite

En la Figura 5 se puede observar que la distancia de proyección y la relación de gases juegan un papel muy importante en el grado de cristalinidad de los recubrimientos. En los recubrimientos M1 y M2 elaborados con una relación de $C_2H_2:O_2$ de 2, se produce una llama un poco más fría que la obtenida con la relación de 1,5 utilizada para depositar los recubrimientos M3 y M4. Las partículas depositadas con esta última relación de gases llegan al sustrato más fundidas y por lo tanto la velocidad de solidificación y enfriamiento de los recubrimientos M3 y M4 es superior que la producida en las muestras M1 y M2. Estas últimas muestras son un poco más cristalinas, lo que se ve reflejado en el número de picos y de la intensidad. de la fase whitlockite (que fue la única detectada).

En cuanto a los recubrimientos depositados con la misma entalpía de la llama, pero con diferente distancia de proyección es evidente que en el recubrimiento M1 depositados con una llama de baja temperatura y a una baja distancia de proyección (8 cm) la cristalinidad del recubrimiento obtenido es mayor que la del M2 depositado a mayor distancia (10 cm), lo cual se debe a que en el sustrato sobre el cual se depositó la muestra M1 se produce una mayor temperatura por estar más cerca de

la llama y por lo tanto, la velocidad de solidificación y el enfriamiento experimentado por las partículas al impactar con el sustrato es inferior que el generado en la muestra M2, favoreciendo la nucleación y crecimiento de algunos cristales. El mismo efecto se presentó entre los recubrimientos M3 y M4.

Los materiales amorfos se obtienen comúnmente por la solidificación y el enfriamiento rápido de las partículas fundidas. El enfriamiento rápido reduce la movilidad de los átomos antes de que ellos se puedan empaquetar en un estado cristalino más favorable termodinámicamente. La velocidad de enfriamiento de la primer lamella es controlada por la rápida disipación de calor del sustrato metálico. Cuando las capas consecutivas son depositadas la velocidad de enfriamiento llega a ser mucho más baja ya que la conductividad térmica del biovidrio es menor que la del acero. Esto resulta en una mayor cristalización cuando la partícula fundida impacta sobre recubrimiento depositado previamente[8].

3.3.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DEL RECUBRIMIENTO

Una de las propiedades más importantes que han de cumplir los recubrimientos es la adherirse al sustrato la cual depende de las características del recubrimiento como la porosidad, grado de deformación de la partícula y presencia de fisuras así como de esfuerzos residuales en la interfaz sustrato/recubrimiento[9]. Tras el ensayo de adherencia se encontró que la rotura del recubrimiento es adhesiva y que la adhesión es gobernada principalmente por los fenómenos físicos que ocurren en las partículas sobrefundidas cuando estas alcanzan la superficie del sustrato durante el proceso de proyección[10]. Los recubrimientos M1 y M2 depositados con una llama de baja temperatura (3120°C) obtenida a partir de una relación de $C_2H_2:O_2$ igual a 2 (Figura 4.a), tienen una mayor adherencia al sustrato que los recubrimientos M3 y M4 depositados con una llama de mayor temperatura (3170°C) obtenida con una relación $C_2H_2:O_2$ igual a 1,5. (ver Tabla 2). Las salpicaduras o splash producidas por el impacto de partículas muy calientes con el sustrato son las responsables de la disminución en la adherencia, ya que producto de estas salpicaduras, el contacto y el anclaje de las lamelles al sustrato es menor.

Tabla 2. Propiedades físicas y mecánicas de los recubrimientos de biovidrio depositados.

Código del recubrimiento	Relación en volumen de $C_2H_2: O_2$	Espesor Promedio μm	% Porosidad	Rugosidad μm	Adherencia MPa	Dureza HV
M1	2	327	26	21.51 \pm 2.39	5.51 \pm 0.43	143.60 \pm 3,09
M2		529	35	21.80 \pm 2.04		135.69 \pm 2,75
M3	1.5	304	44	23.00 \pm 3.12	4.59 \pm 0.28	123.86 \pm 1,78
M4		460	39	22.84 \pm 3.17		113.43 \pm 2,86

En lo que respecta a los resultados de microdureza reportados en la Tabla 2 se pudo establecer que las durezas más altas se obtuvieron en las muestras M1 y M2 proyectadas con una relación de gases de $C_2H_2:O_2$ igual a 2, lo cual está asociado a la estructura menos porosa y a la mayor cristalinidad de estos recubrimientos.

4. CONCLUSIONES

- Se elaboraron recubrimientos de biovidrio de composición A/W mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica, variando la entalpía de la llama a partir de dos

relaciones en volumen de $C_2H_2:O_2$ (1,5 y 2) y con dos distancias de proyección (8 y 10 cm). Los recubrimientos depositados con la relación de gases de 2 poseen mejores propiedades físicas y mecánicas que aquellos elaborados con una relación de 1,5, ya que en estos últimos la llama por ser más caliente transfiere mayor energía a las partículas sobre-fundiéndolas, lo que favorece la formación de salpicaduras cuando estas partículas impactan con el sustrato, lo cual se ve reflejado en una mayor porosidad estructural, en un aumento de la rugosidad superficial y en una reducción de la adherencia con el sustrato. Así mismo, la alta temperatura alcanzada por las partículas proyectadas con la relación de $C_2H_2:O_2$ de 1,5 genera alta velocidad de solidificación y de enfriamiento lo que inhibe la formación de fases cristalinas. Todo lo anterior reduce la microdureza de las capas proyectadas con la llama de mayor temperatura.

- En los recubrimientos elaborados con la relación en volumen de $C_2H_2:O_2$ igual a 2, la reducción de la distancia de proyección favorece las propiedades mecánicas y físicas de los recubrimientos, puesto que, la mayor velocidad y temperatura con la que arriban las partículas al sustrato reduce la porosidad, así mismo la mayor temperatura del sustrato por su cercanía con la llama reduce el choque térmico de las partículas favoreciendo la formación de fases cristalinas, lo que se ve reflejado en un aumento de su microdureza. Por el contrario, en los recubrimientos elaborados con una relación de $C_2H_2:O_2$ de 1,5 la reducción de la distancia de proyección hace que las partículas arriben al sustrato aún más calientes, agudizando las salpicaduras y por lo tanto, haciendo que los recubrimientos sean más porosos y con una superficie más rugosa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Fundación para la promoción de la investigación y la Tecnología BANCO DE LA REPUBLICA por la financiación del proyecto “Obtención y caracterización de polvos de biovidrios pertenecientes al sistema $SiO_2-P_2O_5-(58-X) CaO -X MgO$ para ser aplicados mediante proyección térmica” (Proyecto 2.563) y a la Universidad de Antioquia por la financiación del proyecto CODI Mediana cuantía “Obtención y caracterización de los polvos y de los recubrimientos en el sistema: $SiO_2-P_2O_5-(58-X) CaO -X MgO$ sobre aleaciones de Ti-6Al-4V y acero AISI 316L elaborados mediante proyección térmica por llama”. Código MDC09-1-02

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Y.-P. Zeng, D.-I. Jiang, J.-P. Werner, and P. Greil, “Fabrication of Al_2O_3 -A/W bioglass bioactivity tapes by tape casting,” *Materials Letters*, vol. 57, no. 2, (2002), pp. 463-468. (Paper)
2. T.M. Lee, E. Chang, B.C. Wang, and C.Y. Yang, “Characteristics of plasma-sprayed bioactive glass coatings on Ti-6Al-4V alloy: an in vitro study,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 79, no. 1-3, (1996), pp. 170-177. (Paper)
3. J.A. Helsen, J. Proost, J. Schrooten, G. Timmermans, E. Brauns, and J. Vanderstraeten, “Glasses and bioglasses: Synthesis and coatings,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 17, no. 2-3, (1997), pp. 147-152. (Paper)
4. G. Bolelli, V. Cannillo, R. Gadow, A. Killinger, L. Lusvarghi, and J. Rauch, “Microstructural and in vitro characterisation of high-velocity suspension flame sprayed (HVSFS) bioactive glass coatings,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 11, (2009), pp. 2249-2257. (Paper)
5. S.M. Salman, S.N. Salama, H. Darwish, and E.A. Mahdy, “The role of MgO on the structural properties of $CaO-Na_2O(MgO)-P_2O_5-CaF_2-SiO_2$ derived glass ceramics,” *Ceramics International*, vol. 36, no. 1, (2010), pp. 55-61. (Paper)

6. F.V. Galvis, "Elaboration des couches ceramiques epaisses a structures micrometriques et nanometriques par projections thermiques pour des applications tribologiques.," FACULTE des Sciences et Techniques, Université de Limoges et Université d'Antioquia, Limoges, 2010. (Tesis)
7. V. Cannillo, J. Colmenares-Angulo, L. Lusvarghi, F. Pierli, and S. Sampath, "In vitro characterisation of plasma-sprayed apatite/wollastonite glass-ceramic biocoatings on titanium alloys," Journal of the European Ceramic Society, vol. 29, no. 9, (2009), pp. 1665-1677. (Paper)
8. J. Fernández, M. Gaona, and J. Guilemany, "Effect of Heat Treatments on HVOF Hydroxyapatite Coatings," Journal of Thermal Spray Technology, vol. 16, no. 2, (2007), pp. 220-228. (Paper)
9. M.G. Latorre, "Recubrimientos biocompatibles obtenidos por proyección térmica y estudio in vitro de la función osteoblástica," Facultat de Química. Departament de ciència dels materials i enginyeria Metal·lúrgica, Universitat de Barcelona, Barcelona, 2007. (Tesis)
10. M.G.a.J.M.G. . Fernández, "Tribological Study of Plasma Hydroxyapatite Coatings" Key Engineering Material, vol. 254-256, (2003), pp. 383-386(Paper)