



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA



MÁSTER EN INGENIERÍA MECÁNICA Y MATERIALES
Universidad Politécnica de Valencia

Tesis de Máster

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS DE
TITANIO PARA USO BIOMÉDICO OBTENIDAS POR EL
MÉTODO DE ESPACIADORES**

Autor:

Silvia Rial Domínguez

Director:

Vicente Amigó Borrás

Valencia, 12 de Septiembre de 2011

Resumen

El desarrollo de espumas de titanio se basa en la necesidad de búsqueda de materiales que tengan estructuras y propiedades lo más parecidas posible a las del material natural a substituir, además de garantizar otros aspectos tales como la biocompatibilidad o la resistencia a la corrosión, tan importantes en sistemas in vivo. En base a esto, el titanio resulta ser el metal que más posibilidades de éxito ofrece.

El principal problema con el que lidian los investigadores es la gran diferencia entre la rigidez del titanio, unos 105 GPa, y la del hueso humano, tanto cortical como esponjoso que es inferior a 30 GPa. Estas diferencias provocan que el elemento protésico absorba toda la carga y el hueso resulte descargado. A su vez, esto causa el reabsorbimiento del hueso y finalmente el aflojamiento de la prótesis, de acuerdo al fenómeno denominado “stress shielding” o apantallamiento de tensiones.

Lo que se espera es poder reducir estas diferencias creando materiales porosos mediante técnicas pulvimetalúrgicas. Además, si esta porosidad es controlada, se pueden conseguir materiales que faciliten la osteointegración y que al mismo tiempo puedan llegar a ser vascularizables.

La técnica pulvimetalúrgica resulta muy conveniente para el trabajo con titanio debido a que es un elemento muy reactivo y por lo tanto debe ser procesado en atmósfera controlada, preferentemente en vacío. El trabajo con espaciadores es un buen complemento a la pulvimetalurgia ya que permite obtener componentes altamente porosos.

En la presente tesis de máster se crearon materiales altamente porosos de CP-Ti y Ti6Al4V a través de técnicas de pulvimetalurgia utilizando NaCl como espaciador. Se estudió la influencia del tipo de metal base (CP-Ti y Ti6Al4V), el contenido en espaciador (60, 70 y 80%v de NaCl) y la presión de compactación (300, 400 y 500 MPa) sobre las propiedades mecánicas, morfología, distribución y tamaño de la porosidad, tipo de fractura y microestructura.

Los resultados obtenidos muestran que mediante esta técnica se puede llegar a producir materiales altamente porosos con propiedades mecánicas similares a las de los materiales naturales además de que la porosidad resulta bien distribuida, abierta e interconectada.

Resum

El desenvolupament d'escumes de Titani es basa en la necessitat de trobar nous materials que tinguin estructures i propietats el més semblants possibles a les del material natural a substituir, a més a més, cal que aquestes afavoreixin altres aspectes com la biocompatibilitat o la resistència a la corrosió, que són vertaderament importants en sistemes "in vivo". En base a aquest fet, el titani resulta ser el metall que més possibilitats d'èxit ofereix.

El principal problema amb el que s'enfronten els investigadors és la gran diferència entre la rigidesa del titani, que s'hi troba sobre uns 105 GPa, i la de l'os humà, tant l'esponjós com el cortical, ja que ambdós tenen una rigidesa que és inferior als 30 GPa. Aquestes diferències provoquen que l'element protèsic absorbeix-hi tota la càrrega y que per una altra banda, l'os quedi casi sense càrrega. Al mateix temps, aquest fet causa la reabsorció de l'os y finalment es produeix una folgança entre la pròtesis i l'os. Aquest fenomen s'anomena "stress shielding" o apantallament de tensions.

El fet que s'espera és poder reduir aquestes diferències creant materials porosos mitjançant tècniques pulvimetalurgiques. A més a més, si aquesta porositat és controlada s'hi poden aconseguir materials que faciliten l'osteointegració i que addicionalment pugen ser vascularitzades.

La tècnica pulvimetalurgica resulta ser la més adient per a treballar amb titani ja que aquest es un element molt reactiu que cal que sigui processat en una atmosfera controlada, preferentment en absència d'oxigen o d'alt buit. El treball amb espaiadors es un bon complement quan s'utilitza la tècnica pulvimetalurgica ja que permet obtenir components altament porosos.

En aquest projecte d'investigació es van crear materials altament porosos mitjançant les tècniques pulvimetalurgiques utilitzant NaCl com a espaiador. Per una altra banda es va estudiar l'influència del tipus de metall base (CP-Ti i Ti6Al4V), el contingut d'espaiador (60, 70 i 80% en volum de NaCl) i la pressió de compactació (300, 400 y 500 MPa) sobre les propietats mecàniques, morfologia, distribució i mida de la porositat, tipus de fractura i microestructura.

Els resultats que s'han obtingut mostren que mitjançant aquesta tècnica es poden produir materials altament porosos amb propietats mecàniques semblants a les dels materials naturals a més de que la porositat resulta ben distribuïda, oberta i interconnectada.

Abstract

The development of new titanium scaffolds is based on the need of looking for materials with structures and properties close to natural ones, and, at the same time, guarantee biocompatibility and corrosion resistance which are really important on in vivo systems. Because of that, titanium results the most suitable metal.

The main problem that the investigators deal with is the big difference between titanium and cortical bone stiffness (105 GPa for titanium and less than 30 GPa for the natural bone). These differences produce that the prosthetic component support all loading and the bone results unload. At the same time, this is the cause of the reabsorption of the bone and consequently is the cause of the bone losing. This phenomenon is known as “stress shielding”.

It is expected to reduce this difference creating porous materials by means of powder metallurgy techniques. Moreover, controlling porosity it could be achieved the production of materials which could make osseointegration easier and could let vascularization happen.

Powder metallurgy is presented as a really convenient technique when the material to work with is titanium as this is a very reactive element and therefore it should be processed into controlled atmosphere, preferably into vacuum. Working with space-holders is a good complement to the powder metallurgy as it let obtain highly porous components.

On this investigation thesis it was developed the obtaining process of highly porous materials based on titanium and Ti6Al4V processed by powder metallurgy using NaCl as space holder. It was studied the effect of the space-holder content (60, 70 and 80%v of NaCl) and compaction pressure (300, 400 and 500 MPa) on the mechanical properties, morphology, distribution and size of porosity, type of fracture and microstructure.

Results show with this technique it is possible to produce highly porous materials with mechanical properties similar to the ones offered by the natural materials and, in addition seems well distributed, opened and interconnected.

Índice

Antecedentes.....	3
Justificación del trabajo	7
Objetivos	11
Objetivo general	11
Objetivos particulares	11
Estado del arte	15
Definición de implante	15
Introducción histórica a los materiales biomédicos e implantes.....	15
Interacción entre los biomateriales y las células.....	17
Mecanismos de adhesión celular´	18
Adhesión intra-celular y construcción.....	18
Adhesión al material extraño	18
Sustitutos óseos y reabsorción por apantallamiento de tensiones	19
Cementación de prótesis ortopédicas	22
Causas de corrosión en implantes.....	23
Corrosión galvánica	23
Fatiga y corrosión por desgaste	23
Corrosión microbiológica	24
Degradación por tensiones y corrosión	24
Propiedades exigibles a un implante.....	25
Titanio y aleaciones	27
Porosidad	34
La porosidad como elemento potenciador de la osteointegración	35
La porosidad como elemento reductor de la rigidez	35
Pulvimetalurgia.....	36
Obtención del polvo	37
Compactación	38
Sinterizado	38
Acabado	39
Ventajas de la pulvimetalurgia	40
Pulvimetalurgia de materiales porosos.....	41

Método de espaciadores	41
<i>Aportaciones de estudios previos</i>	47
Método de fabricación	47
Matriz de compactación	47
Influencia de la presión de compactación	48
Ti6Al4V	48
CP-Ti	49
Ti15Mo	51
Ti6Al7Nb	53
Tabla resumen	54
Sinterización	56
Forma y material de los moldes de sinterizado	57
Eliminación del NaCl como espaciador	57
<i>Planificación de la investigación</i>	65
Mezcla y compactación	67
Obtención de los materiales de partida	68
Compactación	70
Eliminación del espaciador y sinterización	71
Eliminación de la sal	72
Proceso de sinterizado	72
Caracterización mecánica	73
Caracterización microestructural	74
Determinación de la porosidad	76
Preparación metalográfica	77
Microscopía	78
<i>Desarrollo experimental</i>	83
Mezcla y compactación	83
Obtención los materiales de partida	83
Compactación	88
Eliminación del espaciador y sinterización	91
Eliminación del espaciador	91
Proceso de sinterizado	93
Caracterización mecánica	94
Flexión a tres puntos	94
Compresión uniaxial	97

Caracterización microestructural	99
Determinación de la porosidad	99
Preparación metalográfica	101
Microscopía	104
Resultados	111
Mezcla y compactación	111
Eliminación del espaciador y sinterización	112
Caracterización mecánica	113
Flexión a tres puntos	113
Compresión uniaxial	120
Caracterización microestructural	123
Determinación de la porosidad y densidad	123
Microscopía	127
Discusión	153
Mezcla y compactación	153
Eliminación del espaciador y sinterización	155
Caracterización mecánica	156
Flexión a tres puntos	156
Compresión uniaxial	160
Caracterización microestructural	163
Determinación de la porosidad y densidad	163
Microscopía	166
Conclusiones	171
Investigaciones futuras	177
Bibliografía	181

Antecedentes

Antecedentes

Uno de los problemas actuales más importantes en la Cirugía Ortopédica y Traumatológica es la sustitución ósea estructural. En estas circunstancias, los cementos óseos basados en fosfatos de calcio o acrílicos no presentan las propiedades mecánicas adecuadas, ni las cerámicas, ni biovidrios ni materiales híbridos ofrecen la tenacidad suficiente para tales aplicaciones. Las aleaciones metálicas, tales como acero inoxidable austenítico, Cromo-Cobalto-Molibdeno o Ti6Al4V presentan propiedades mecánicas suficientes para responder a las sollicitaciones estructurales pero presentan el grave inconveniente respecto a la compatibilidad biomecánica. Este problema es debido a que el hueso cortical presenta un módulo de elasticidad de 10-20 GPa, mientras que los aceros, CoCrMo y Ti6Al4V presentan elevados valores de 210, 240 y 110 GPa, respectivamente. Esta elevada diferencia provoca que las transferencias de cargas mecánicas al hueso no sea la adecuada y el hueso esté poco cargado, lo que causa la reabsorción ósea y por tanto el aflojamiento de las prótesis sea cuestión de tiempo.

El proyecto TRACE titulado “Espumas metálicas base titanio para reconstrucciones óseas” PET2008_0158_02, que ha sido el germen de la presente tesina, ha sido desarrollado a través de la colaboración de la Universidad Politécnica de Valencia, la Universidad Politécnica de Cataluña y la empresa española Ames con el objetivo de obtener material con una porosidad óptima para la adhesión, diferenciación y proliferación de células osteoblásticas humanas, para que el tejido óseo colonice esta porosidad y fije la prótesis. Además, el material poroso disminuye su módulo de elasticidad a valores muy semejantes al hueso cortical y por tanto hay una buena compatibilidad biomecánica. El material metálico ha de ofrecer la resistencia y tenacidad para soportar las tensiones mecánicas a largo plazo y además provocará la formación de hueso debido a la porosidad interconectada del biomaterial.

Este proyecto ha estudiado un nuevo proceso de obtención de materiales metálicos porosos basados en la sinterización de microesferas de Ti6Al4V ELI, con el objetivo de obtener una porosidad interconectada, controlada y homogénea. La metodología de la sinterización de polvo metálico de base titanio es un método que permite obtener materiales con una porosidad que se pueden controlar para las aplicaciones que se deseen y además es más económico que los actuales. Uno de los más utilizados para la obtención de espumas metálicas o materiales porosos es la proyección sobre sustratos poliméricos porosos mediante PVD de carbono y tántalo. Otro método utilizado es el Self Combustion Process, en el que se aprovecha una reacción química muy exotérmica entre dos metales para obtener las espumas metálicas. Un ejemplo son las espumas de NiTi, que se obtienen a partir de Ni y Ti puros y la conexión de un

catalizador de Osmio a una cierta temperatura. La reacción provoca una excelente difusión y la salida de gases causa la porosidad interconectada. Estos tratamientos son muy caros por lo que los cirujanos disponen de este material poroso a unos precios muy elevados y en consecuencia son colocados de manera restringida por la Sanidad Pública.

Justificación del trabajo

Justificación del trabajo

Aunque en el proyecto TRACE se habían alcanzado los objetivos propuestos de desarrollar piezas de titanio en ausencia de reactividad, menos rígidas, con aptitud para osteointegración y propiedades mecánicas suficientes para permitir su empleo en el cuerpo humano se ha considerado necesario profundizar en ciertos aspectos que podrían introducir mejoras en el proceso:

-Obtención de materiales con mayor grado de porosidad con el objetivo de mejorar la osteointegración, a la vez que desarrollo de un proceso de producción asociado que minimice la manipulación de las piezas en verde.

-Uso de la técnica de espaciadores con materiales que permitan generar macroporos con interconexiones mayores que las ofrecidas por las microesferas de tamaño micrométrico. Todo ello sin contaminar el titanio en su eliminación, evitando así su fragilización por reacción con elementos intersticiales.

-Estudio del comportamiento del titanio comercialmente puro como alternativa al Ti6Al4V ya que pese a que pertenece al grupo de titanio con menor resistencia mecánica y dureza posee la máxima ductilidad, soldabilidad y resistencia a la corrosión y mejor aptitud ante la sinterización.

El presente estudio combina la reducción de la rigidez y la mejora de la aptitud a la osteointegración a través de la creación de macroporos interconectados por el método de espaciadores.

Objetivos

Objetivos

Objetivo general

El objetivo general de la presente tesina es el desarrollo de materiales de titanio con buena biocompatibilidad, capacidad de osteointegración y que respeten y se aproximen a las propiedades mecánicas del material óseo natural, de modo que puedan ser usadas para reconstrucciones óseas.

Objetivos particulares

Para alcanzar el desarrollo de estos materiales de titanio será necesario conseguir ciertos objetivos particulares:

- Desarrollo de piezas de titanio porosas mediante la técnica de espaciadores controlando los parámetros del proceso: Naturaleza del polvo de titanio, tamaño y cantidad de espaciador, método de eliminación de espaciador, temperatura y tiempo de sinterización.
- Controlar la capacidad para la osteointegración y la rigidez de los materiales sinterizados a través de la evaluación de la presión de compactación, porosidad, forma, tamaño y distribución e interconexión de los poros.
- Estudiar la influencia de la presión de compactación, porosidad, forma, tamaño y distribución de poros en las propiedades mecánicas de los materiales sinterizados y en sus superficies de fractura.
- Analizar la influencia del material base en la rigidez, propiedades mecánicas y microestructura.

Estado del arte

Estado del arte

Definición de implante

Un implante biomédico se puede definir como un componente artificial usado para restaurar la funcionalidad de un órgano o tejido natural dañado, es decir, se espera que realice las funciones del órgano natural sin producir ningún efecto adverso a cualquier otra parte del cuerpo. Además de ser un sustituto funcional, el implante debe cumplir con exigencias de biocompatibilidad o biodegradabilidad de modo que el tejido que lo rodea se pueda acomodar sin que por ello aparezca ninguna respuesta de rechazo inmune o inflamatoria.

Introducción histórica a los materiales biomédicos e implantes

El desarrollo de materiales biomédicos está intrínsecamente ligado a la aparición de la cirugía. En el antiguo Egipto ya se recurría al uso de prótesis como medio de sustitución de miembros amputados. Aproximadamente, en el 1000 A.C. a una mujer adulta que probablemente había perdido su dedo gordo del pie debido a la gangrena se le implantó una prótesis de madera para reemplazar el dedo perdido [Nerhlich et al]. La prótesis fue tallada con la forma del dedo y la mujer consiguió cierta movilidad. Esta es la primera noticia conocida de implante a un paciente que se encontraba vivo en el momento de la operación. También se encontraron vestigios que demuestran que por la misma época se practicaba el implante de prótesis a cuerpos antes de su momificación [Nerhlich et al]. La madera fue escogida como material para uso en prótesis debido a su alta resistencia específica y dureza. Además, se menciona el uso de piernas, ojos y dientes artificiales en periodo de Veda de la antigua literatura India (del 1500 al 1800 D.C) [Goh].

Gracias a la aparición de la anestesia fue posible fijar implantes dentro del cuerpo humano. Las placas de metal podían ser fijadas con tornillos cerca de las zonas de los huesos fracturados, llegándose a reparar así fracturas más complejas. A mediados del Siglo XX la atención se centró en los problemas de artritis, cuando Philip Wiles, estando trabajando en Londres desarrolló una unión metálica articulada que podía ser implantada dentro de la cadera [Amsutz et al]. Este implante totalmente metálico fue mejorado en 1962 por John Charnley que lo transformó en un conjunto que combina piezas poliméricas y metálicas. Estas prótesis intentaban simular la articulación original de la cadera, usando para ello una cavidad esférica denominada acetábulo y una bola unida a un pie largo que se introduce dentro del fémur para dar firmeza a la prótesis (Figura 1). El conjunto del implante era capaz de ofrecer casi la misma movilidad que la articulación natural. La prótesis de Charnley tuvo especial

éxito en la época, siendo capaz de mejorar la movilidad de miles de personas. Este éxito de Charnley junto con otras propuestas permitieron dar rienda suelta a la aparición de nuevos diseños de articulaciones artificiales con menor número de dificultades post-operatorias [Amstutz et al].

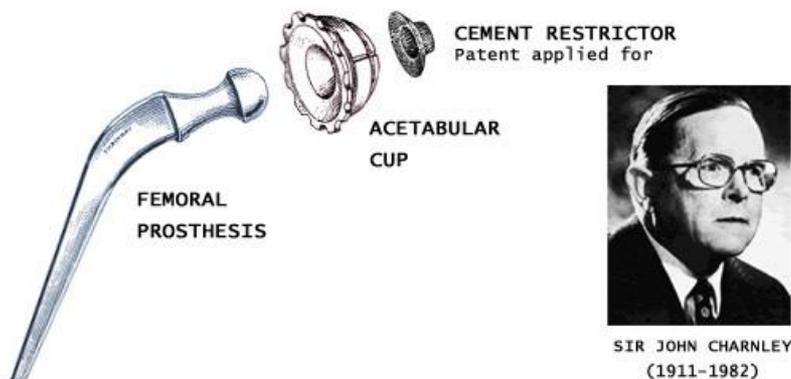


Figura 1. Prótesis de cadera diseñada por John Charnley.

Sin embargo, no todos los implantes fueron desarrollados para mejorar la salud de los pacientes sino que la necesidad humana de parecer joven y atractivo ha inferido motivación suficiente como para desarrollar otros muchos tipos de implantes. Fue en la segunda mitad del Siglo XX cuando las mujeres se decantaron masivamente por el uso de materiales biomédicos con fines estéticos.

A medida que la esperanza de vida fue aumentado también lo hizo el interés de los investigadores por estudiar qué otro tipo de implantes podrían ayudar a paliar diversos problemas de salud. Muchos problemas comunes como la artritis o los infartos cardiacos se han convertido en tratables a través del uso de implantes. Insertando un tubo a través de la arteria los conductos bloqueados en el infarto cardiaco pueden ser reabiertos. En posiciones fuera del corazón el tubo puede ser usado para la realización de un "bypass" de un vaso sanguíneo. Dicho canal suele ser de material polimérico no degradable.

El envejecimiento de la población en sociedades avanzadas ha dado lugar a un incremento rápido en la demanda de implantes biomédicos realizada por pacientes que desean mantener un estilo de vida activo hasta el final de sus vidas. También muchos gobernadores están interesados en los implantes ya que ayudan a la gente a mantenerse productiva durante una mayor parte de sus vidas. La existencia de muchos demandantes de implantes con una larga vida futura obliga a la búsqueda de materiales biomédicos que puedan soportar largas vidas en servicio.

Interacción entre los biomateriales y las células

Existe un alto nivel de interacción entre la mayoría de los biomateriales y los tejidos circundantes, la cual puede resultar peligrosa en muchos casos tanto para los tejidos como para los organismos. Los biomateriales pueden liberar toxinas en forma de iones metálicos o especies orgánicas, pero en la mayoría de los casos esto puede ser controlado mediante una cuidadosa selección de materiales no tóxicos para usos biomédicos. Un problema más perjudicial es la colonización por bacterias de los biomateriales. Mientras el cuerpo desarrolla un amplio rango de defensas tanto físicas, químicas o biológicas contra las bacterias, la novedosa naturaleza de la superficie artificial puede convertirse en la oportunidad para las bacterias de evadir las defensas. La superficie lisa de muchos implantes se presenta como un sitio favorable para la colonización de las bacterias, pudiéndose convertir en extremadamente resistente contra los ataques de los tejidos adyacentes o del cuerpo que recibe el implante. Las consecuencias de la colonización son principalmente dos: infección crónica o grave del paciente o degradación del biomaterial por procesos como biocorrosión.

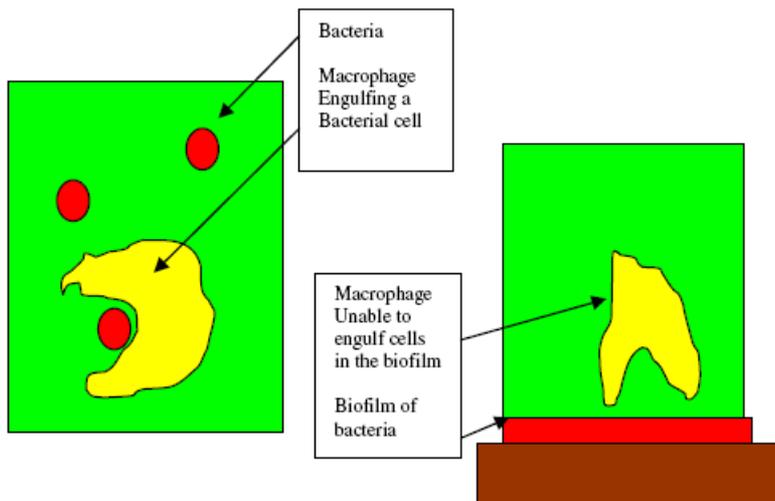


Figura 2. Aumento de la resistencia a la fagocitosis mostrada por una bacteria sobre una superficie lisa.

Las células humanas, siendo activas y con movilidad, interaccionan pronto tras la implantación y la absorción inicial de proteínas. Las células no humanas, como por ejemplo células bacterianas, podrían interactuar con los biomateriales antes de la operación de implantación, lo cual generalmente crea problemas al

paciente. El correcto manejo de la interacción entre células y biomaterial es esencial para el éxito del funcionamiento del implante. Ejemplos de interacción positiva entre células y biomaterial son el crecimiento de células óseas en los implantes ortopédicos, mientras que las interacciones negativas se pueden detectar por la presencia de gran cantidad de glóbulos blancos en el tejido circundante al implante ortopédico.

Mecanismos de adhesión celular

Muchos componentes de los tejidos humanos, como por ejemplo las grasas, muestran una adhesión a materiales artificiales comunes como el vidrio [Wang et al]. Esta unión quizás incluya fuerzas de Van de Waals o uniones electrostáticas en las proteínas, las cuales son sensibles a la carga [Sittig et al., ambos artículos]. La unión entre células adyacentes en un tejido está controlada por formas más desarrolladas de adhesión incluyendo proteínas tales como integrinas.

Adhesión intra-celular y construcción

Las células humanas muestran una tendencia a la adhesión entre ellas y con matrices extracelulares. Existen moléculas especializadas embebidas en membranas celulares que tienen el propósito de generar la adhesión entre células. La adhesión es específica de combinaciones particulares de células y está basada en parte en la interconexión entre las proteínas de las células que están en contacto. La adhesión entre las células y la matriz extracelular permite la formación de tejidos. Hay cuatro tipos básicos de proteínas necesarias para la adhesión intercelular que son las laminina, inmunoglobulinas, caderinas e integrinas. Las inmunoglobulinas son parte del sistema inmune y permiten a los glóbulos blancos realizar su función. En los casos donde los biomateriales son los causantes de la respuesta hostil del sistema inmune esta adhesión celular de proteínas juega un papel muy importante pero todavía incomprendido por la ciencia. Las proteínas causantes de la unión intercelular también transmiten señales entre las células, condición que se ha encontrado como necesaria para el funcionamiento normal de las células humanas.

Adhesión al material extraño

La adhesión de las células humanas con el biomaterial implantado varía profundamente en función del material. Muchos metales son tóxicos y las células son incapaces de permanecer en contacto íntimo con los materiales pudiéndose llegar a formar una capa necrosada o inactiva de pocos micrómetros de

espesor entre las células y el implante. El aluminio es un claro ejemplo de necrosis localizada, siendo el catión de Al^{3+} perjudicial para el metabolismo humano alcanzándose para estos materiales una débil adhesión [Larsson et al].

El titanio es en principio no tóxico para los tejidos y normalmente la adhesión tiene lugar sobre su superficie. Es ampliamente usado en implantes ortopédicos o dentales gracias a que las células humanas como los osteoblastos se adhieren fuertemente sobre este metal [Sitting et al.]. La capa protectora de óxido que habitualmente muestra el titanio sobre su superficie hace que las proteínas se adhieran a ella rápidamente. Si el titanio no estuviese cubierto por esta capa de óxido, como por ejemplo después del corte, el metal superficial sería muy reactivo y probablemente descompondría las proteínas u otros compuestos bioquímicos. También se ha descubierto que la composición de la capa de óxido se ve modificada tras la adsorción de las proteínas. La adhesión de las proteínas y de las células sobre el titanio está todavía en investigación [Spencer, Kenausis et al., Huang et al.].

Sustitutos óseos y reabsorción por apantallamiento de tensiones

El hueso es modelado como un conjunto entrelazado de células óseas, osteoblastos, que tienen una matriz extracelular de colágeno que actúa como base para la adhesión de los cristales de hidroxiapatita los cuales confieren dureza al hueso. Las proteínas de colágeno forman largas moléculas lineares o ligeramente helicoidales que encajan dentro de las microfibrillas creando así fibrillas y estructuras largas [Hartgerink et al.].

El estado actual de las investigaciones que pretenden crear material óseo de manera artificial usando los mismos compuestos que los naturales se encuentran simulando los niveles más primarios de la estructura ósea. Uno de los avances en este campo es que se ha conseguido simular la síntesis del complejo péptido-apatita. Hartgerink y sus colaboradores han sinterizado un péptido con parte hidrofóbica e hidrofílica. Los grupos funcionales necesarios para crear enlaces entre péptidos e iniciar la cristalización de la hidroxiapatita están también situados en la zona central de la cadena molecular péptida. El final de la cadena también contiene una secuencia de los amino arginina, glicina y asparagina que son conocidos por promover la adhesión con membranas celulares. La fuerte adhesión entre las células óseas y las matrices extracelulares es un componente importante en la resistencia y durabilidad del hueso [Hartgerink et al].

Para sintetizar las fibras péptidas ha de disolverse el péptido en agua ligeramente alcalina que seguidamente se acidifica para provocar la unión espontánea de las moléculas de péptidos y así formar fibras de aproximadamente 7 nm

de diámetro y 5 μm de largo. La cristalización de la hidroxiapatita con las fibras de péptidos se consiguió finalmente por irrigación con una mezcla de cloruro de calcio acuoso e hidrofosfato sódico acuoso. Se cree que el pequeño tamaño de las fibras es el óptimo para actuar como punto de nucleación de los cristales de hidroxiapatita.

Aunque esta línea de investigación presenta ciertos avances y sería el modo ideal de creación del hueso por similitud al natural, sólo una pequeña parte de los componentes de la estructura ósea han sido simulados con éxito. El hueso completo tiene una estructura muy heterogénea que no es estática y puede desarrollarse o atrofiarse en función de la respuesta a las cargas aplicadas y a la salud del paciente.

Un rasgo característico del comportamiento óseo es la respuesta dinámica a la carga que lo singulariza respecto a otros materiales como podría ser la madera. La mayoría de los metales estructurales, tienen un módulo elástico significativamente mayor que el del hueso, que se sitúa entre los 12 y 18 GPa, en función de los diferentes miembros que componen el esqueleto y en función de la orientación dentro del hueso, Tabla 1 [C. Tojal et al]. Los metales habitualmente usados, como el acero inoxidable o las aleaciones de cobalto, tienen un módulo elástico de aproximadamente 200 GPa, lo cual es 10 veces más que lo esperado en un hueso. Esto significa que las tensiones se concentran en la caña del implante ortopédico en lugar de estar distribuidas como sucedería en un material más flexible. Su alta rigidez provoca que las zonas óseas próximas al implante no trabajen, no soporten carga, es decir, están "apantalladas". De manera natural, cuando el hueso soporta altas tensiones se vuelve más fuerte mientras que el hueso no cargado se vuelve más débil ya que a menos que estén sujetas a esfuerzos mecánicos las células óseas se atrofian y el hueso que rodea al implante termina siendo reabsorbido. A este fenómeno se le conoce como reabsorción ósea.

Tal y como se muestra en la Figura 3 la reabsorción progresa lentamente desde la parte alta del fémur hacia zonas inferiores viéndose en las radiografías como cada vez la densidad ósea es menor (mayor transparencia del hueso) hasta que provoca el fallo de la prótesis después de pocos años en servicio. Es necesario llegar a un consenso entre la rigidez adecuada para el implante de modo que ayude a curar la unión con el hueso y la transferencia de cierta carga al hueso para mantener la función de las células óseas existentes [Seeram et al, Wen et al].

Están siendo desarrollados compuestos poliméricos con alta resistencia pero con un módulo elástico similar al del hueso humano, comprendido entre los 10 y los 20 GPa. Esta línea de investigación se basa en el uso de materiales poliméricos compuestos ya que los polímeros puros presentan un módulo elástico

demasiado bajo (de 1 a 10 GPa) que resulta muy flexible para ayudar a completar la fijación ósea [Seeram et al], además de ser necesario que los materiales soporten una vida en servicio de por lo menos 20 años.

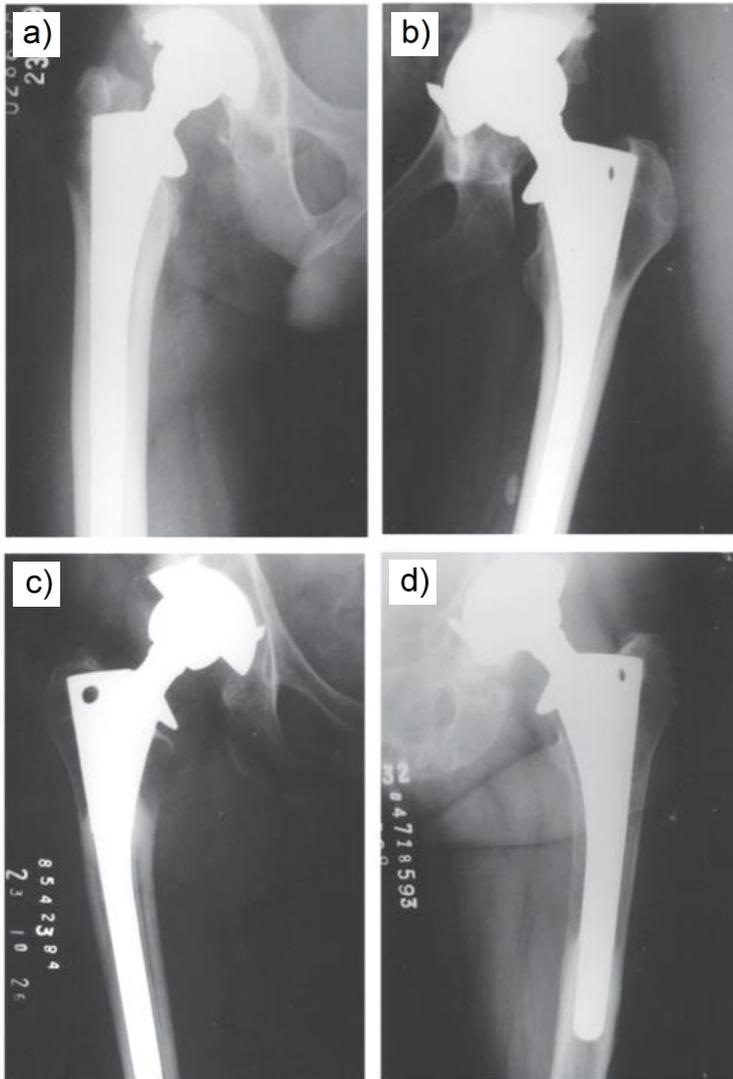


Figura 3. Efecto del stress shielding: a) Ausencia de reabsorción ósea; b) Reabsorción ósea leve; c) Reabsorción ósea moderada; d) Reabsorción ósea grave.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de diferentes huesos del cuerpo humano.

Tipo de hueso	Hueso	E (GPa)	σ_{RC} (MPa)	σ_{RF} (MPa)
Cortical	Fémur	12 - 27,4	167 - 206	100
	Tibia	14 - 18,1	130 - 201	
	Radio	12 - 18,6	114 - 200	
	Húmero	17,2	132	
Esponjoso	Cabeza femoral	2,9	-	-
	Vértebras	0,23-1,5	4,1-10	-

Cementación de prótesis ortopédicas

Los cementos óseos son muy usados para unir la caña de las prótesis de cadera o rodilla con el hueso en el que se implanta. El cemento óseo se trata normalmente de resina de poli metil metacrilato (PMMA) que se aplica como una pasta durante la operación quirúrgica y que posteriormente polimeriza convirtiéndose en un material sólido de buena resistencia.

El PMMA no se considera la solución ideal como cemento óseo, por ello han aparecido otros compuestos [Higgs et al] como el cemento ionómero vítreo (GIG). Además del inconveniente operacional del curado del PMMA durante la cirugía, este polímero posee una rigidez a flexión relativamente alta, de aproximadamente 70 MPa, que queda todavía más en evidencia cuando se compara con los 30-35 MPa ofrecidos por GIC. Se espera que la integración del hueso cercano a la prótesis se pueda unir mejor con el uso de estos nuevos materiales como el GIC u otros materiales bioactivos como pueden ser las esferas bioactivas de vidrio propuestas por Shinzato et al.

Los mayores problemas en servicio mostrados por el PMMA son:

- Reacción alérgica del paciente al PMMA líquido antes de curado que puede provocar una peligrosa caída de la presión sanguínea.
- Las reacciones exotérmicas que se producen durante el curado (hasta 60°C) que pueden dar lugar a daños en los tejidos.
- Pérdida progresiva de resistencia mecánica con posible fractura debida a la fatiga a la que está sometida y/o al envejecimiento del polímero.

- Libración sobre los tejidos de partículas provenientes del desgaste.
- Pérdida de la unión entre el hueso y el cemento provocada por necrosis de las células óseas tras un prolongado contacto con el PMMA.

Si los problemas iniciales de respuesta alérgica y exceso en la producción de calor fuesen superados, entonces los factores limitantes de la vida de la unión serían el desgaste y la pérdida de unión.

Causas de corrosión en implantes

Existen distintos mecanismos por los que la combinación del medio biológico y las cargas aplicadas pueden causar fallo a través de la corrosión incluyendo la galvánica, fatiga, desgaste, degradación por cargas aplicadas, degradación microbiológica y corrosión. El efecto combinado del medio y las tensiones es mucho más grande que ambos por separado.

Corrosión galvánica

Un tubo o chapa metálica doblada tendrá diferentes potenciales electroquímicos en los lados opuestos del doblado. El lado que sufra tracción será anódico con respecto al lado comprimido, permitiendo que la corrosión galvánica se incremente. Este mismo fenómeno ocurre cuando la tensión aumenta en los componentes cargados incluyendo errores de diseño como puntas angulosas, imperfecciones superficiales como cortes, muescas o ralladuras, e imperfecciones internas del material. La zona más cargada del material se corroerá o se degradará a mayor velocidad que las áreas próximas menos cargadas.

La corrosión galvánica puede verse favorecida por la presencia de tensiones residuales en las partes metálicas causadas por el procesado. Por ello, en caso de que no sean necesarios materiales con alta dureza o resistencia obtenida por trabajo en frío, las partes manufacturadas pueden ser recocidas para aliviar las tensiones.

Fatiga y corrosión por desgaste

Sobre la superficie de metales biológicamente estables se puede llegar a formar una capa pasiva e insoluble que los hace más resistentes a la corrosión. El doblado, la fatiga, abrasión o desgaste pueden provocar de modo continuado la ruptura de esta capa pasiva, exponiendo al metal al medio. Cuando esto sucede el material pierde gran parte de su resistencia a la corrosión. Asociado a esta pérdida de la capa pasiva se presenta la disolución anódica en el caso de

que existan algún tipo de grietas. En el caso de que en el ambiente se presente fatiga a esta corrosión se le conoce como corrosión por fatiga. Las cargas estáticas aplicadas pueden causar un similar aumento de la corrosión y creación de grietas. Estos efectos se incrementan a elevadas temperaturas.

El efecto de cargas dinámicas sobre la corrosión de aleaciones usadas en implantes fue estudiado por Luedemann y Bundy (1989) encontrando que incluso a cargas relativamente bajas típicas de un paseo normal tienen marcados efectos sobre las características de corrosión de aleaciones de implantes testeados en solución Ringer. La cantidad de iones liberados de la superficie de la aleación de cromo-cobalto y del acero inoxidable 316L fue entre 36 y 38 veces mayor que la cantidad liberada por una la misma superficie no cargada. Cuando se trata de fatiga en metales bajo la presencia de un ambiente agresivo que causa corrosión no existe límite de fatiga por debajo del cual no aparezca corrosión y grietas asociadas [Williams].

Corrosión microbiológica

Los microorganismos pueden influir en la corrosión de algunos metales mediante diversos mecanismos, de los cuales la mayoría pueden ser favorecidos por la presencia de cargas aplicadas [Williams]. Esto puede alterar el pH y el contenido en oxígeno del medio, puede liberar productos de corrosión metabólica y puede causar fenómenos de despolarización. Aunque no está considerado como algo importante respecto a los implantes, algunos implantes dentales pueden estar influenciados por fenómenos de corrosión microbiológica.

Degradación por tensiones y corrosión

Tensionar un material puede llevarlo a un estado de energía alto que lo hace fácil de degradar y corroer. Esto es cierto para metales, polímeros y cerámicas. Por ejemplo, el material cercano a vacantes, bandas de deslizamiento, dislocaciones y bordes de grano en metales pueden ser cargados soportando mayor tensión que el material homogéneo del interior de los granos. Si las muestras metálicas están marcadas por alguna imperfección las mayores tensiones se encontrarán en esas zonas imperfectas creándose allí puntos de corrosión que pueden ser vistos a simple vista. Algunas dislocaciones pueden ser movidas bajo tensiones y este movimiento puede ser seguido de picaduras de corrosión que aparecerán en las zonas de las dislocaciones [Hayden et al]. Este tipo de fenómeno es el equivalente al agrietamiento que muestran los polímeros.

Además de la obvia pérdida de resistencia de los implantes causados por la corrosión, los productos de corrosión pueden tener ciertos efectos psicológicos

adversos. La sensibilidad a los metales, las reacciones alérgicas debidas a productos de corrosión y desgaste son aspectos importantes particularmente con metales que contengan níquel y cromo [Bruner et al]. Cuando la respuesta alérgica se hace visible es posible localizar problemas como dermatitis. Ambas condiciones normalmente requieren la extracción del implante. Existe cierta inquietud por la liberación de ciertos iones metálicos que podrían causar cáncer [Sharkness et al]. Sin embargo, los relativamente pocos cánceres encontrados asociados a implantes metálicos comparados con la gran cantidad de implantes llevados por los pacientes durante largos periodos de tiempo sugieren que este efecto, si existe, es pequeño. La corrosión metálica y el desgaste pueden causar sin embargo otros efectos.

Propiedades exigibles a un implante

Cuando es necesario introducir algún tipo de dispositivo artificial en el organismo son las propiedades del material a sustituir las que fijan las propiedades deseadas en los biomateriales. Estos requerimientos pueden ser divididos en tres categorías: comportamiento mecánico, durabilidad y propiedades físicas. Por ejemplo, teniendo en cuenta el comportamiento mecánico una prótesis de cadera debe ser fuerte y rígida mientras que un tendón debe ser fuerte pero flexible o una válvula del corazón que debe comportarse de manera flexible y resistente. A esto hay que añadir la durabilidad, pues un catéter debe funcionar durante 3 días mientras que una prótesis de cadera no debe fallar bajo cargas pesadas durante al menos 10 años. Finalmente, las propiedades físicas deben ajustar el comportamiento como en el caso de una membrana de diálisis que tiene una permeabilidad específica o las zonas de unión de las articulaciones que deben tener cierta lubricidad. Para encontrar estos requerimientos es necesario aunar los principios de diseño con conocimientos de ingeniería mecánica, química y ciencias de los materiales.

En el caso de materiales que pretenden formar parte de componentes de sustitución ósea deben poder resistir un período de tiempo prolongado en el interior del cuerpo. Se han usado metales como recambios articulares en artroplastias desde 1936. Desde entonces, sólo se han encontrado tres grupos de aleaciones que satisfacen todos los criterios: las aleaciones de cromo-cobalto, titanio y acero inoxidable.

En el caso de materiales que pretenden favorecer la osteointegración existen una serie de propiedades explícitas que deben cumplir para desempeñar su función sin perjudicar al cuerpo del huésped. Estas necesidades se encuentran recogidas en la Tabla 2. Ha de tenerse en cuenta que las propiedades de componente no se determinan sólo por su composición, sino también por el método de fabricación y por las características superficiales, por lo que la selección del

material base es sólo el primer paso hacia la consecución del objetivo de crear un componente biomédico.

Tabla 2. Propiedades exigibles a un material para osteointegración.

Propiedad	Ensayo para su determinación	Valor buscado
Rigidez	Ensayo de flexión a 3 puntos	<30GPa
Porosidad	Medida de densidad geométrica	>20%
	Medida de densidad Arquímedes	
	Medida de densidad en mercurio	
	Análisis de imágenes microscopía	
Tamaño de poro	Análisis de imágenes microscopía	> 100 micras
Resistencia a flexión	Ensayo de flexión 3 puntos	> 100 MPa
	Ensayo de torsión	
Resistencia a compresión	Ensayo de compresión	> 150 MPa
Resistencia a fatiga	Ensayo de aplicación de carga cíclica	Aceptable
Resistencia a corrosión	Ensayo electroquímico de polarización	E_{corr} (V) prox. a forja (2,5E-1)
		I_{corr} (A) prox. a forja (6,3E-7)
	Ensayo Electroquímico EIS	R_{sol} (Ω) prox. a forja (186,42)
	Ensayo al ruido electroquímico	R_{ct} (Ω) prox. a forja (3,2E+5)
		R_n (Ω) prox. a forja (62278)

Propiedad	Ensayo para su determinación	Valor buscado
Toxicidad	Análisis de la composición química superficial	C < 0,08%
		N ₂ < 0,05%
		O ₂ < 0,2%
	Análisis de liberación de iones	Aceptable
Ensayos de citotoxicidad		
Resistencia al desgaste	Ensayos tribológicos	Aceptable
Aptitud para el desarrollo de células óseas	Adhesión, proliferación y diferenciación de osteoblastos humanos	Aceptable
	Caracterización biológica in vivo: implantación en animales	

Titanio y aleaciones

El titanio y sus aleaciones son utilizadas habitualmente como material de implante gracias a sus buenas propiedades mecánicas, baja densidad, excelente biocompatibilidad y resistencia a la corrosión.

Sus propiedades mecánicas no son tan elevadas como las de otros metales también usados en biomedicina, como pueden ser el acero inoxidable o el cromo-cobalto, Tabla 3. Sin embargo, para la mayoría de las aplicaciones estructurales dentro del cuerpo humano las propiedades mecánicas del titanio se parecen más a las reales dado que aunque tiene un módulo elástico 5 veces superior al del hueso cortical es entre $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{3}$ del módulo elástico del acero inoxidable y de las aleaciones de cromo-cobalto. Esto ayuda a reducir la osteoporosis producida por efectos de apantallamiento de tensiones y rotura por fatiga, pero todavía se aleja mucho de los valores del material humano. En su contra, el titanio posee escasa resistencia a la fricción y al desgaste que le impide ser utilizado en las cabezas femorales y en los cóndilos femorales de

las prótesis de rodilla. Respecto a la densidad, el titanio también presenta una densidad más cercana a la del hueso que el resto de metales.

Tabla 3. Módulo de elasticidad de distintas aleaciones metálicas de uso biomédico.

Aleación	Módulo de elasticidad (GPa)
Acero inoxidable 316L	200
Aleaciones de Cromo-Cobalto	220-234
Ti 6Al 4V	110-140

La biocompatibilidad y resistencia a la corrosión del titanio están basadas en la formación de una fina capa de dióxido de titanio de unos 5 a 29 nm de espesor sobre su superficie. Las aleaciones de titanio son las de mayor biocompatibilidad y no generan respuesta inmunitaria. A su vez presentan menor riesgo de infección que el cromo-cobalto o el acero inoxidable [L. F. Portal].

Algunas aplicaciones biomédicas de estos materiales son los vástagos de prótesis de cadera, articulaciones y uso en material de osteosíntesis como tornillos, placas y clavos. Los cotilos con bandeja metálica fabricada en aleaciones de titanio parecen presentar mayor superficie osteointegrada, mejor fijación secundaria, menor tasa de aflojamientos y, por lo tanto, mejor supervivencia que los cotilos fabricados en aleaciones de cromo-cobalto. La mayor biocompatibilidad del titanio y la citotoxicidad del níquel y del cobalto explicarían estos resultados en vástagos y cotilos [J. Cordero].

El titanio muestra una serie de características que lo hacen diferente respecto a otros metales ligeros. Presenta un cambio alotrópico que se produce a la temperatura de 882°C [ASM Volumen 9]. A dicha temperatura el titanio se transforma de hexagonal compacto (α) a cúbico centrado en cuerpo (β). Esta propiedad ofrece la posibilidad de realización de tratamientos térmicos.

Al tratarse de un metal de transición con la capa d de su estructura electrónica incompleta permite la formación de soluciones sólidas con la mayoría de los elementos sustitucionales que tienen un factor de tamaño de aproximadamente un $\pm 20\%$. El proceso de aleación del titanio está dominado por la capacidad de los elementos para estabilizar las fases α o β . El titanio y sus aleaciones reaccionan con un gran número de elementos intersticiales incluyendo el oxígeno, nitrógeno y gases de hidrógeno. Estas reacciones podrían ocurrir incluso por debajo de los respectivos puntos de fusión.

En base a las fases descritas, el titanio y sus aleaciones se pueden subdividir en tres grandes grupos designados α , $\alpha+\beta$ y las β , de acuerdo a la Figura 4. Los elementos que se disuelven preferencialmente en la fase α expanden este campo, aumentando la región α a través del desplazamiento hacia temperaturas superiores de la línea de α/β transus. Los elementos que deprimen la zona $\alpha+\beta$ y estabilizan la fase β pueden ser clasificados en dos grupos: el tipo isomorfo β que forma los sistemas binarios ($\alpha+\beta$) y los que favorecen la formación del eutectoide β . Sin embargo, las reacciones del eutectoide en un gran número de aleaciones son tan lentas que en la práctica esta reacción tiende a no ocurrir.

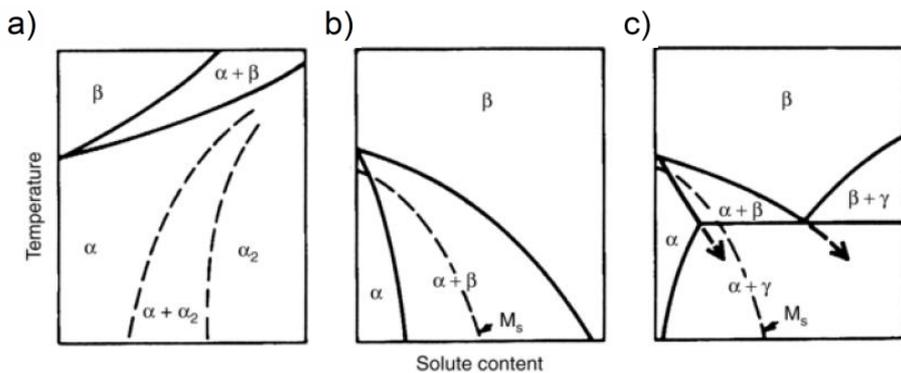


Figura 4: Tipos básicos de diagramas de fases para las aleaciones de titanio a) Tipo α , para elementos tales como Al, O, N, C o Ga. Las líneas punteadas se refieren específicamente al sistema Ti-Al; b) Tipo $\alpha+\beta$, para Mo, V o Ta. La línea punteada muestra el comienzo de la temperatura de transformación martensítica; c) Tipo β . El soluto es Cu, Mg, Cr, Fe, Ni, Co o H. La línea punteada muestra el comienzo de la temperatura de transformación martensítica.

La única aleación tipo α comúnmente usada son los distintos grados del titanio comercialmente puro (CP-Ti) que en realidad son aleaciones de titanio-oxígeno (Tabla 4). El oxígeno actúa como un elemento aleante intersticial incrementando drásticamente la resistencia a la vez que reduce en la ductilidad. Sólo este elemento se considera un elemento aleante añadido intencionadamente, siendo estimados elementos tales como el carbón o el hierro, impurezas provenientes del proceso de manufactura. El CP-Ti posee una excelente resistencia a la corrosión y mecánica, tenacidad y soldabilidad pero su resistencia específica no es la más alta comparado con otros compuestos de titanio [Leyens et al]. Se consideran estabilizadores de la fase α elementos tales como el aluminio o el estaño.

En contra de lo mostrado por las aleaciones tipo β , las aleaciones alfa no pueden ser endurecidas por tratamientos térmicos. Normalmente son usadas en estado de recristalización o recocido para eliminar tensiones residuales. La microestructura típica de titanio está formada por granos equiaxiales de fase α tal y como se muestra en la Figura 5.

Los cuatro tipos de titanio comercialmente puros, desde el Grado 1 al 4, cubren una resistencia a tracción desde 240 a 740 MPa, de los cuales el Grado 1 tiene el nivel de resistencia más bajo y mejor conformabilidad en frío y el Grado 4 muestra la mayor resistencia (ver Tabla 5).

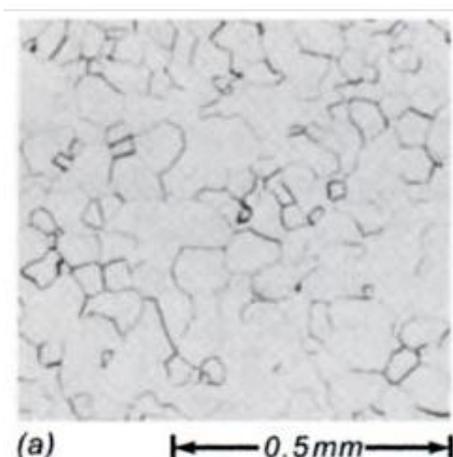


Figura 5: Estructura de granos equiaxiales de fase α en el titanio no aleado [ASM Volumen 3].

Tabla 4. Composición química de ciertas aleaciones de titanio.

-	N	C	H	Fe	O	Al	V	Residuos
Grado 1	≤0,03	≤0,10	≤0,015	≤0,20	≤0,18	-	-	≤0,4
Grado 2	≤0,03	≤0,10	≤0,015	≤0,30	≤0,25	-	-	≤0,4
Grado 3	≤0,03	≤0,10	≤0,015	≤0,30	≤0,35	-	-	≤0,4
Grado 4	≤0,03	≤0,10	≤0,015	≤0,50	≤0,40	-	-	≤0,4
Ti6Al4V	≤0,05	≤0,08	≤0,015	≤0,40	≤0,20	5,5-6,75	3,5-4,5	≤0,4

Tabla 5. Propiedades mecánicas de ciertas aleaciones de titanio.

Aleación	Dureza (HV)	E (GPa)	Límite elástico (MPa)	Tensión de rotura (MPa)	Elongación (%)
Grado 1	120	100-120	170-310	>240	24
Grado 2	145	100-120	275-410	>344	20
Grado 3		100-120	377-520	>440	18
Grado 4	280	100-120	480-552	>550	15
Ti6Al4V	349	110-140	800-1100	>900	14

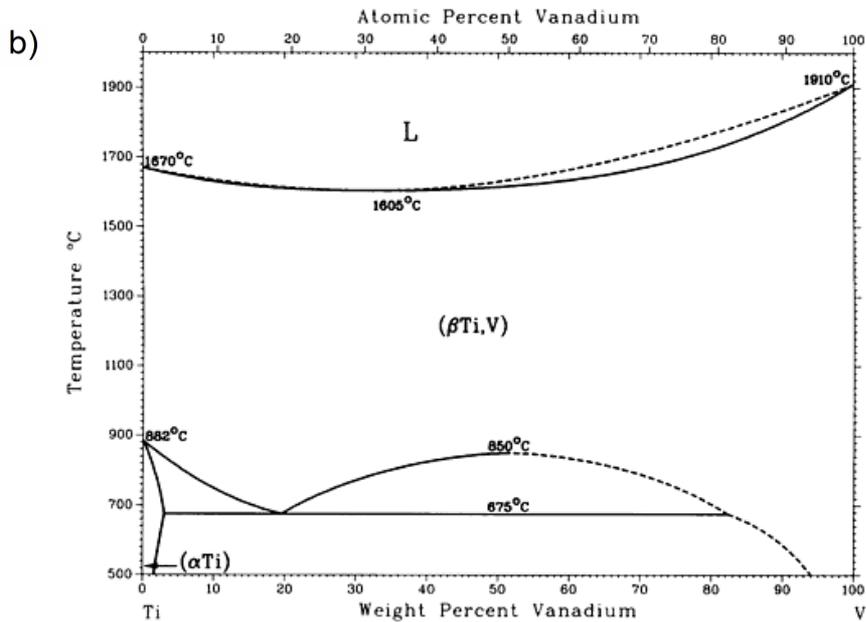
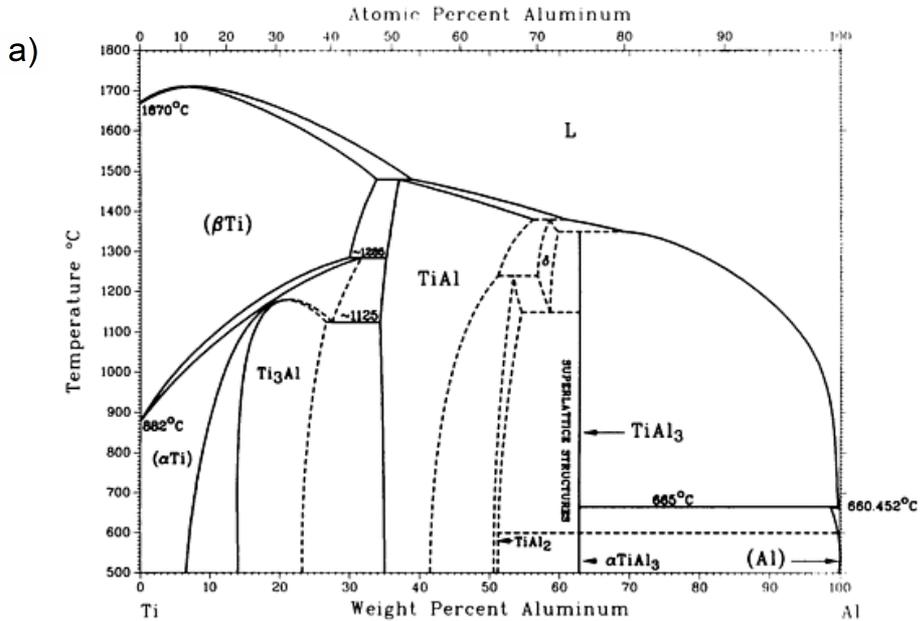
La mayoría de las aleaciones tipo $\alpha+\beta$ contienen elementos que estabilizan y fortalecen la fase α junto con un 4 al 6% de elementos β estabilizadores, los cuales permiten que una cantidad significativa de dicha fase quede retenida tras un temple desde la fase β hasta la zona de $\alpha+\beta$. Estas aleaciones pueden contener entre el 10 y el 50% de fase β a temperatura ambiente. Normalmente, las aleaciones del tipo $\alpha+\beta$ son fáciles de formar, aunque este no es el caso del Ti6Al4V.

Las propiedades de estas aleaciones pueden ser controladas con tratamientos térmicos que son usados para ajustar la cantidad y tipos de fase β presente. Un tratamiento de solución de homogenización seguido de un envejecimiento a 480-650 °C hace que la fase α precipite creándose así una fina mezcla de α y β en una matriz de fase β retenida o transformada.

Las aleaciones $\alpha+\beta$ tienen la mayor importancia comercial debido a la aleación Ti6Al4V que supone más de la mitad de las ventas de aleaciones de titanio en Europa y Estados Unidos. Esta aleación fue creada en la década de los 50 en el Instituto de Tecnología de Illinois y se trata de una de las primeras aleaciones de titanio creadas. Existen dos razones que justifican el éxito de esta aleación: la primera es su buena combinación de propiedades, como puede verse en la Tabla 5, y la segunda es que se trata de la aleación de titanio más experimentada, de la que mejor se conoce el comportamiento.

El Ti6Al4V está compuesto por un estabilizador de la fase α , el aluminio, y un estabilizador de la fase β , el vanadio, de acuerdo a lo mostrado en los diagramas de fases de Figura 6 para sendos aleantes, donde se comprueba que para los porcentajes de la aleación el Ti6Al4V solidificaría en fase α y el Ti4V lo haría en fase β . El diagrama tridimensional para la composición Ti6Al4V mues-

tra que para un enfriamiento no muy rápido la estructura obtenida para la composición de la aleación Ti6Al4V será tipo $\alpha+\beta$



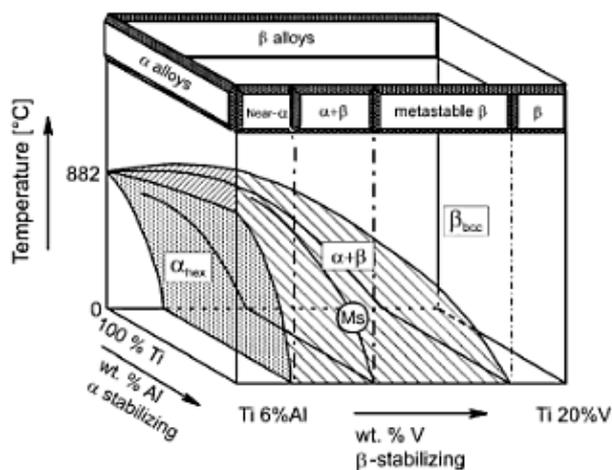


Figura 6: Diagramas de equilibrio para a) Ti-Al; b) Ti-V; c) Ti-Al-V tridimensional para clasificar las aleaciones de Ti esquemáticamente [ASM Volumen 3, Leyens et al].

La estructura típica del Ti6Al4V se presenta en la Figura 7a y 7b. Los granos de β , típicamente de tamaños comprendidos entre 0,5 y 5 mm se generan durante el enfriamiento desde la región de fase β que junto con un enfriamiento lento hace que los granos tengan gran tamaño. Las placas de fase α se comienzan generando a lo largo de los bordes de los granos tipo β durante el enfriamiento por debajo de la temperatura de β transus. Cuando el enfriamiento es lento estas placas se distribuyen formando colonias o paquetes que se alinean de acuerdo a una misma orientación cristalina.

Las placas de α tienen un espesor que ronda los 1-3 μm y los paquetes tienen un tamaño típico de 50 a 500 μm . Como regla general, un enfriamiento lento a través de la región de $\alpha+\beta$ promueve la aparición de paquetes de mayor tamaño con placas de α más finas. Por esta razón la solidificación lenta de fundiciones con poco espesor genera granos grandes de β , placas de α más finas y paquetes con placas de α de mayor tamaño. Bajo ciertas condiciones el Ti6Al4V enfriado lentamente desde la fase β forma estructura de placas α tipo Widmanstätten en una matriz de β , tal y como se muestra en la Figura 7. Para enfriamientos más rápidos la microestructura del Ti6Al4V retiene las dendritas primarias de α , tal y como se muestra en la Figura 7.

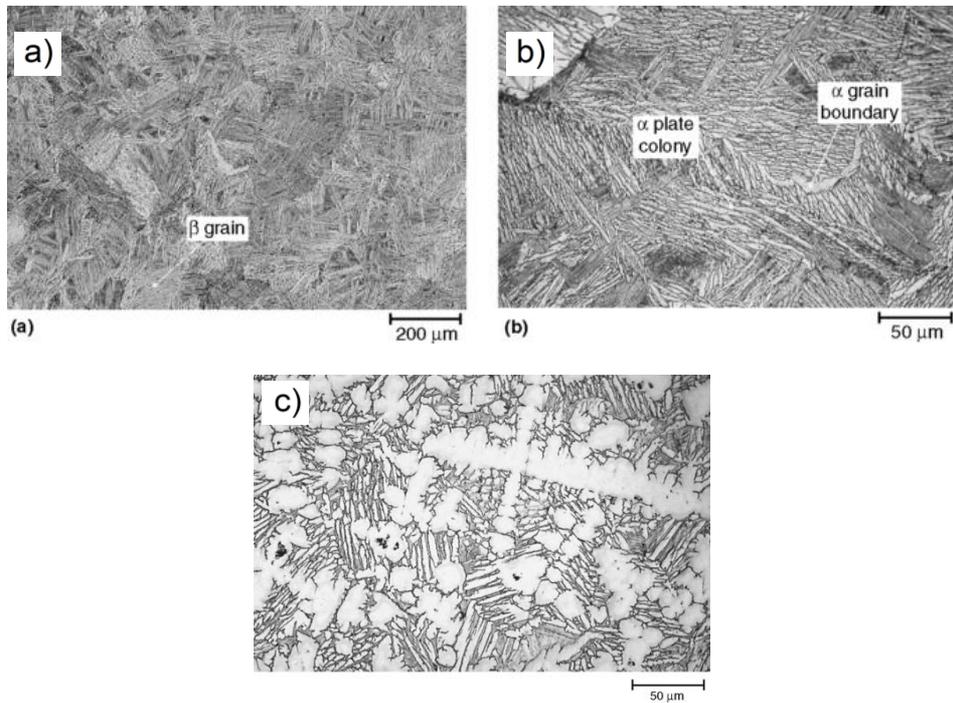


Figura 7: Microestructuras de Ti6Al4V a) con granos de β ; b) con granos y bordes de granos de α ; c) con dendritas de α . [ASM Volumen 9]

Comparando el CP-Ti con la aleación Ti6Al4V, esta última destaca por su superioridad en propiedades mecánicas, mientras que el CP-Ti se considera todavía más resistente a la corrosión.

Porosidad

En estos últimos años los implantes de titanio han crecido en interés como alternativa para la mejora de la unión entre el implante y el hueso humano. Con el fin de generar osteointegración el componente debe tener una porosidad mínima del 60%, siendo esta porosidad interconectada y con un tamaño de poro comprendido entre 100 y 400 micrómetros [Wen et al]. Para conseguir la adhesión de las células óseas es conveniente la creación de componentes con cierta rugosidad superficial.

La porosidad como elemento potenciador de la osteointegración

La creación de superficies porosas consigue una fijación biológica de los materiales mediante crecimiento de hueso en el interior de los poros, lo cual ancla el implante y aumenta la superficie de transmisión de cargas entre el implante y el hueso. Las cerámicas y los polímeros no han dado buenos resultados en este ámbito. El diámetro mínimo de los poros ha de ser de 100 μm para conseguir el adecuado crecimiento hacia su interior de yemas vasculares y frentes osteoblásticos. El tamaño comercial habitual varía entre 100 y 400 μm .

Experimentos de crecimiento celular desarrollados por Bram et al sobre superficies de titanio obtenidas por pulvimetalurgia usando el método de espaciadores con bicarbonato demostraron la capacidad de estas superficies para generar crecimiento osteoblástico. Los materiales constaban de un 70%vol de porosidad y fueron desarrollados de acuerdo a dos tipos de tamaño de poro, de 125 a 250 μm y de 355 a 500 μm . Una suspensión de leucocitos junto con células madre mesenquimales (MSC, tienen la capacidad de poder diferenciarse en distintos tejidos, incluido el hueso) fue puesto en contacto con el material de titanio poroso para estudiar la adherencia celular a través de microscopía de fluorescencia. Tanto los leucocitos como las células madre mesenquimales (ambos observados tras un periodo de 24h) mostraron adherencia a la superficie porosa del titanio, lo cual forma parte fundamental de los requisitos para la osteointegración. Transcurridos 20 días se observa una profunda proliferación celular de las MSCs, lo cual demuestra el potencial interés del uso de materiales de titanio poroso para actuar como estructura promotora de la osteointegración implante-hueso.

Estos experimentos son adecuados para investigar la biocompatibilidad del material considerando los parámetros de viabilidad, adherencia celular y probablemente factores influenciados por el proceso de manufactura, como por ejemplo impurezas de oxígeno o carbono o la rugosidad superficial y la microporosidad de los materiales sinterizados.

La porosidad como elemento reductor de la rigidez

Por otra parte, la porosidad se presenta como una buena alternativa para reducir el módulo elástico del titanio, que inicialmente es 5 veces superior al del hueso cortical. Esta reducción en la rigidez del implante ayudará a evitar la aparición del “stress shielding” o apantallamiento de tensiones.

En el caso de Bram et al llevaron a cabo experimentos de carga a compresión para medir propiedades tales como el módulo de Young o la resistencia. Se encontró, para dos rangos de porosidades, de 125 a 250 μm y de 355 a

500 μm que el módulo elástico había sido de 3 GPa para ambos tipos de porosidad (valor similar a la del hueso cancelar) y que la resistencia era de 452 MPa para los materiales con porosidad de menor tamaño y de 363 MPa para los materiales con poros más grandes. Para ambos tamaños de poros no se encontró desfragmentación del material tras someterlo a ensayos de compresión, incluso con la aplicación de altas deformaciones. Esta estabilidad resulta de gran valor para la aplicación de este material en implantes biomédicos.

Por su parte, Esen et al estudió el comportamiento mecánico de espumas de titanio con un tamaño de poro de aproximadamente 425 μm generadas por el método de espaciadores usando magnesio cantidades comprendidas entre el 45 y 70% y microesferas de titanio e 45 a 150 μm de diámetro como matriz. El módulo elástico obtenido para estos materiales fue de entre 0,42 y 8,8 GPa y de 15 a 116 MPa la resistencia. Para la obtención de las propiedades mecánicas se realizaron ensayos de compresión.

Kotan et al. en su estudio de producción y caracterización de espumas de Ti6Al4V muestran la relación obtenida para el módulo elástico y la resistencia en función de la porosidad contenida en los materiales, viéndose claramente como ésta influencia ambas propiedades mecánicas, haciendo que disminuyan exponencialmente con la porosidad.

Pulvimetalurgia

La técnica pulvimetalúrgica se caracteriza por en la obtención de piezas mediante el prensado de polvo metálico en moldes adecuados y su posterior calentamiento por debajo de su temperatura de fusión. Las etapas necesarias para llevar a cabo el proceso se muestran en la Figura 8.

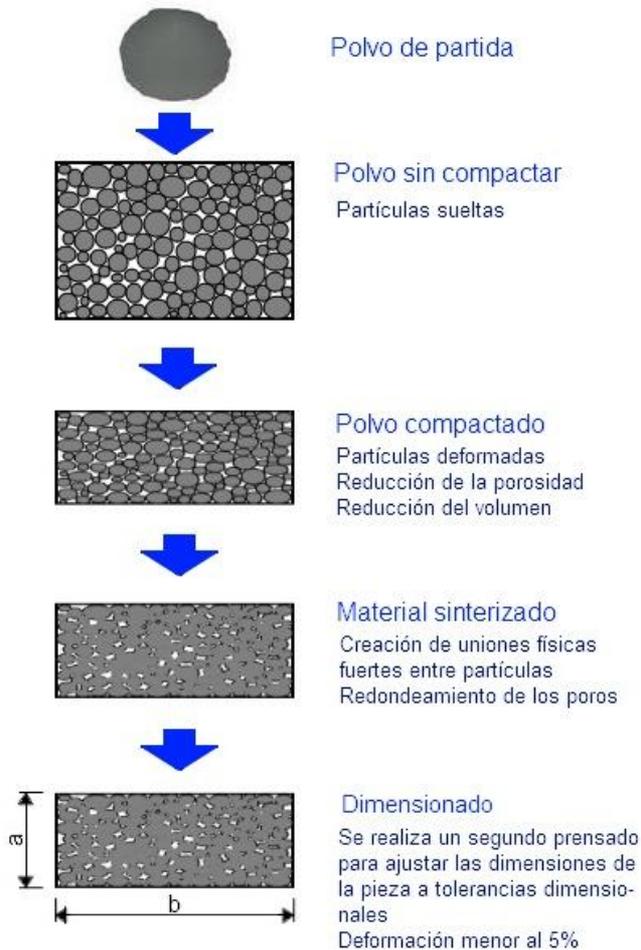


Figura 8: Etapas del proceso de pulvimetalurgia.

Obtención del polvo

En primer lugar, el metal se funde con el fin de obtener la materia prima necesaria para el proceso pulvimetalúrgico que son partículas metálicas pequeñas. Existen diferentes técnicas utilizadas para obtener partículas a partir de metal fundido tales como atomización en agua, gas, melt spinning, etc. En función de la técnica utilizada variarán las características de las partículas obtenidas (forma, tamaño, pureza).

Los polvos metálicos pueden ser de metales puros, en cuyo caso si se desea obtener una aleación se podrían mezclar las cantidades de polvo adecuadas de cada metal, o bien puede ser un polvo "prealeado", obtenido a partir de la fundición de la aleación correspondiente.

Una vez obtenido el polvo metálico pueden ser añadidos algunos elementos acondicionadores para que se pueda trabajar correctamente. Los principales acondicionadores son:

- Lubricantes: tienen como función reducir la fricción entre las partículas de polvo y de estas con las paredes de la matriz durante la fase de compactado.
- Los aglutinantes: Se agregan para mejorar la unión de las partículas después del compactado, mejorando la resistencia a la manipulación de la "pieza en verde".

Compactación

El polvo metálico se introduce en un molde con la forma de la pieza deseada y se procede a su compactación, mediante una prensa que en función de su naturaleza puede ejercer una presión uniaxial o biaxial. La compresión en frío de los polvos se realiza en matrices (molde) de acero templado por medio de prensas hidráulicas o mecánicas. A su vez, las prensas pueden ser de simple o doble efecto de acuerdo a si tienen uno u dos pistones que comprimen el polvo en uno o dos sentidos respectivamente.

Las presiones empleadas dependen de la plasticidad del metal y de la densidad que se quiera obtener. Se suelen añadir lubricantes sólidos para que durante la compresión se produzca una soldadura de los granos de polvo.

Una vez compactado el polvo, se obtiene una "pieza en verde" o "cruda", con una forma y unas dimensiones muy próximas a las finales. Esta pieza en verde, posee cierta resistencia mecánica que permite su manipulación debido a la deformación de las partículas de polvo durante el prensado. Pese a ello, esas no serán aún las propiedades mecánicas adecuadas para su puesta en servicio.

Sinterizado

Una vez obtenida la pieza en verde se somete al proceso de sinterizado. Este consiste en un calentamiento por debajo del punto de fusión del metal con el fin de que se produzca la total recristalización de la masa pero nunca debe su-

perar a la de fusión. De este modo las partículas de polvo se sueldan entre sí quedando así unidas de forma física.

En primer lugar se produce un aumento del área de contacto entre partículas, ganando así consistencia el compacto y disminuyendo progresivamente sus dimensiones. Este aumento del área de contacto sigue creciendo, al igual que la densidad, de modo que poco a poco las partículas individuales empiezan a formar parte de un conjunto del que ya no se pueden independizar fácilmente. Mediante procesos de difusión y tendiendo a superficies de mínima energía se produce una coalescencia de poros y su forma tiende desde la original irregular hacia la final esférica. Esto produce a su vez ligeros cambios de densidad y dimensionales.

Las temperaturas de sinterizado se encuentran en un rango de 0.5 a 0.8 veces la temperatura de fusión. A partir de temperaturas que rondan el 30% de la temperatura de fusión del material comienzan los fenómenos de difusión superficial, donde se produce el movimiento de átomos de zonas convexas a zonas cóncavas, consiguiendo así un aumento de las uniones entre partículas pero sin por ello acercar sus núcleos o producir cambios dimensionales.

A temperaturas superiores tiene lugar tienen lugar los fenómenos de evaporación y condensación del metal que produce el redondeo de los poros a partir de la disminución de las zonas convexas y aumento de las cóncavas.

Temperaturas por encima del 50% de la temperatura de fusión dan lugar a la aparición de mecanismos de difusión de la red a partir de imperfecciones tales como dislocaciones y vacantes. Se consigue un aumento de los puentes de enlace entre partículas y se redondean los poros.

La atmósfera dentro del horno debe de impedir la oxidación superficial y la eliminación de la capa de óxido superficial de las partículas de polvo que darían lugar a una incorrecta unión de estas. Por esta razón se utilizan hornos de vacío (como en el caso del titanio) o de atmósfera controlada. Tras el sinterizado las piezas obtenidas pueden ser sometidas a tratamientos térmicos y superficiales.

Se obtiene así una pieza ya terminada con unas tolerancias dimensionales de alrededor del 1% de la dimensión total, con unas propiedades mecánicas adecuadas, y con la porosidad deseada inicialmente.

Acabado

En algunos casos es necesario realizar diferentes operaciones de acabado en función del uso que se le va a dar a la pieza terminada. Algunas de estas operaciones de acabado son:

- Dimensionado: En ocasiones se desean obtener piezas metálicas con una tolerancia dimensional muy estrecha (del orden de 0,025 mm, como por ejemplo en el caso de cojinetes autolubricantes). Por esta razón se somete a la pieza ya terminada a un reprensado para ajustar dimensiones.
- Impregnación: Una de las ventajas de la pulvimetalurgia es la posibilidad de tener un control muy estrecho sobre el porcentaje de porosidad de la pieza terminada. En el caso de los cojinetes autolubricados esta ventaja se aprovecha sometiendo a la pieza a un proceso de impregnación en un aceite lubricante.
- Infiltración: en muy similar a la operación de impregnación, salvo que en este caso, se utiliza un metal fundido o un polímetro para rellenar los poros. Algunos de los metales más comúnmente usados son el cobre y el plomo.

Ventajas de la pulvimetalurgia

El proceso de pulvimetalurgia y sinterizado presenta una serie de ventajas frente a otros procesos de producción que lo hacen económico, limpio y muy competitivo. En la tabla 6, se pueden ver algunas de estas ventajas de forma comparativa frente a otros métodos de fabricación.

Tabla 6. Comparativa entre diferentes métodos de fabricación.

Proceso	Utilización del material (%)	Energía por quilo de partes (KJ)	Resistencia mecánica	Posibilidad realización geometrías complicadas	Volumen de piezas para amortizar inversión
Fundición	90	30-38	Baja	No	Bajo
Forja en caliente	75-80	46-49	Excelente	No	Medio
Extrusión	85	41	Buena	No	Medio
Procesos maquinado	40-45	66-82	Excelente	Sí	Alto
Sinterizado	97	29	Buena	Sí	Medio

Pulvimetalurgia de materiales porosos

Las técnicas tradicionales de pulvimetalurgia son una alternativa a nuevos métodos de procesado como pueden ser la formación de espumas en estado sólido mediante expansión superelástica. La sinterización pulvimetalúrgica por el método de espaciadores proporciona un método eficaz para obtener un alto nivel de porosidad. Las propiedades mecánicas pueden ser mejoradas mediante la compactación del polvo antes de la sinterización, pero al mismo tiempo la compactación produce un efecto indeseado, disminuyendo la porosidad. Este problema puede ser solucionado mezclando el material a sinterizar con una cantidad específica material formador de poros.

El mecanizado de las piezas en verde resulta más atractivo que el mecanizado después de la sinterización ya que el mecanizado sobre piezas sinterizadas conlleva el cierre de parte de los poros superficiales debido a la deformación plástica y pueden quedar retenidos residuos de los lubricantes o virutas de mecanizado que deteriorarían la biocompatibilidad del implante. También el mecanizado por aplicación de cargas eléctricas está restringido ya que en los poros podrían quedar restos contenidos de fluido dieléctrico. Por estas razones se prefiere el mecanizado de las piezas en verde frente a las sinterizadas.

Tras la compactación de la mezcla debe ser eliminado el espaciador, dejando en su lugar poros bien definidos. A continuación, la sinterización en vacío confiere resistencia mecánica al material que queda.

Método de espaciadores

Tradicionalmente, las artroplastias (reconstrucciones o sustituciones quirúrgicas de una articulación dolorosa o degenerada) han sido implantadas utilizando cementos óseos de poli-metil-metacrilato. Aunque tal fijación tiene éxito, a largo plazo se puede ver comprometida por la fractura de la capa de cemento o aflojamiento entre el cemento y el hueso.

Un recubrimiento poroso puede proporcionar fijación al implante mediante el crecimiento del hueso dentro de la superficie porosa. Los recubrimientos por sinterizado, los polvos metálicos depuestos por plasma y los suplementos metálicos reticulados, son algunos ejemplos de superficies porosas que han sido aplicadas a implantes ortopédicos. Las aleaciones de cromo-cobalto y titanio son metales que se usan normalmente en las superficies porosas.

Las superficies porosas pueden ser fabricadas añadiendo dos o tres capas de granúlos a un sustrato metálico, utilizando un aglomerante apropiado y sometiendo todo esto a temperaturas que oscilan entre el 90 y el 95% del punto de fusión del sustrato. A estas temperaturas, el aglomerante se vaporiza y los

gránulos se sinterizan con el sustrato. Los gránulos se unen entre sí y con el sustrato a través de los cuellos, es decir, el área donde se produce la fusión entre las partículas durante el proceso de sinterización.

El tamaño de poro en dichas superficies está en función del diámetro del gránulo, y es aproximadamente un tercio de dicho diámetro. La forma de estos poros depende de cómo los gránulos se aglomeran y de la unión que se establece entre ellos después de la sinterización. La porosidad de estas superficies es aproximadamente del 35%.

Los suplementos reticulados de titanio poroso están compuestos de una malla aleatoria de alambres de titanio compactada, para dar integridad mecánica, antes de ser unidos por difusión a la superficie de la aleación de titanio del implante. El proceso de unión supone la aplicación de presión y calor al vacío, a una temperatura en la que ocurre la unión por difusión, es decir, la unión se produce en cada punto de contacto entre los alambres o entre los alambres y el sustrato. La porosidad del suplemento se puede adaptar controlando los parámetros durante el proceso de compactación. Los reticulados normales proporcionan un 50% de recubrimiento poroso, el cual tiene un espesor de 1600 micras. El tamaño del poro suele variar, pero la media es de 400 μm .

Para la creación de materiales totalmente porosos el método de espaciadores se presenta como una alternativa altamente viable debido a la posibilidad del control directo del tamaño de y el porcentaje de porosidad.

Esta técnica está basada en la mezcla de los polvos metálicos a sinterizar junto con un material denominado espaciador, de acuerdo a la Figura 9. Este material sólido debe ser eliminable a baja temperatura sin contaminación excesiva de los polvos metálicos, dando así forma a los futuros poros. La mezcla entre los polvos metálicos y el elemento espaciador se debe compactar bajo una presión que confiera a los polvos metálicos suficiente resistencia en verde para evitar su desmoronamiento una vez eliminado el espaciador.

La extracción del espaciador se hará después de la compactación y antes del sinterizado. En función de la naturaleza del espaciador el proceso de eliminación variará, pudiéndose descomponer a cierta temperatura, disolverse en algún líquido, etc. Algunos ejemplos de elementos espaciadores que se descomponen al elevar la temperatura son los polvos de magnesio (a 1000 °C), polvos de urea (200°C) o los de bicarbonato de amonio (100°C). En el caso del NaCl basta con disolverla en agua. Tras este proceso el material ya se encuentra listo para sinterizar y obtener así su forma y propiedades finales.

La selección del espaciador determinará la forma final y distribución de la porosidad en el material. Comparado con otros, el cloruro sódico ofrece algunas ventajas que lo convierten en un espaciador muy popular en la actualidad como

es por ejemplo su gran capacidad de disolución en agua a temperatura ambiental y, además, la forma de las partículas semejantes a cubos aleja las posibilidades de creación de grandes problemas de creación de concentradores de tensiones que se podrían presentar en caso de que las partículas fuesen alargadas. Otra ventaja del NaCl es su comportamiento inerte frente al titanio.

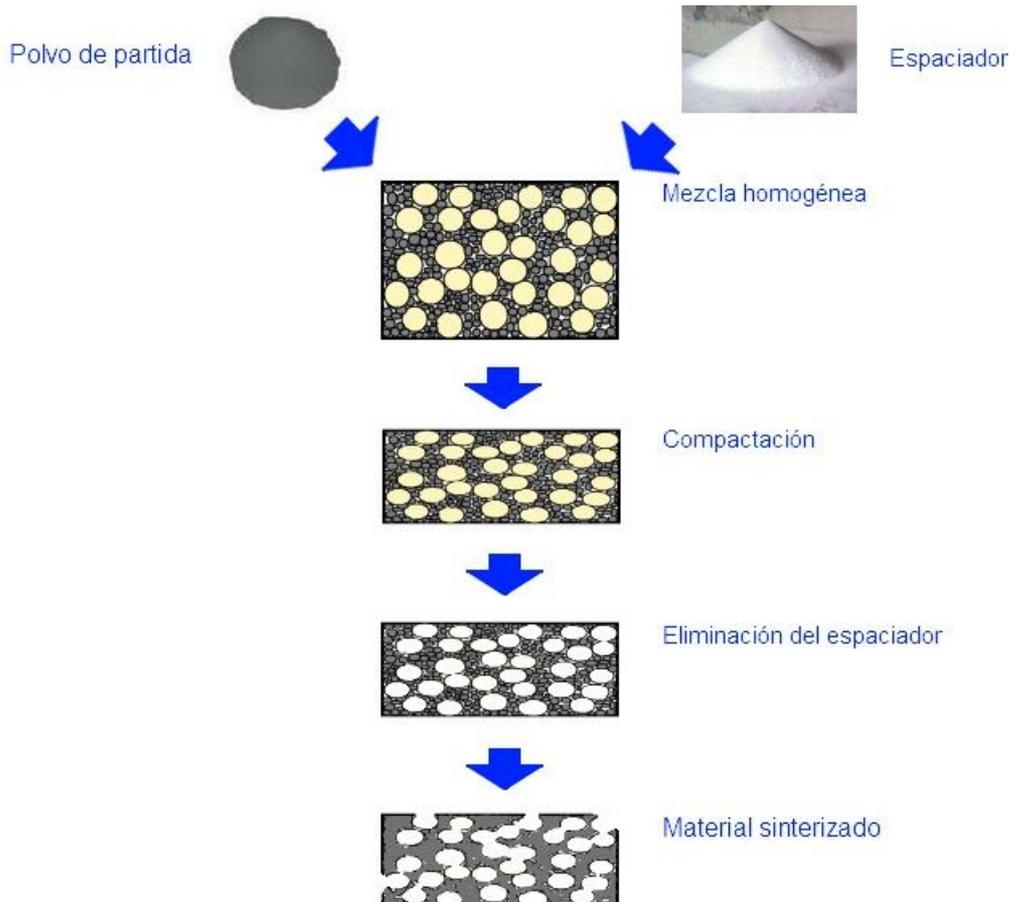


Figura 9: Etapas del método de espaciadores.

Xingke Zhao et al ha preparado aleaciones de Ni-Ti con alta porosidad (hasta el 90%) para producir componentes impregnados de líquido a partir del método de espaciadores con partículas de NaCl de tamaños comprendidos entre las 500 y 800 μm . A través del estudio de la distribución de la porosidad han con-

cluido que existen dos tipos de porosidad que se pueden distinguir en función del tamaño de poro, siendo una la porosidad creada por el espaciador y otra la porosidad intrínseca a los procesos de pulvimetalurgia, donde la densificación del material no es total, creándose pequeños poros en el material conocidos como porosidad Kirkendall.

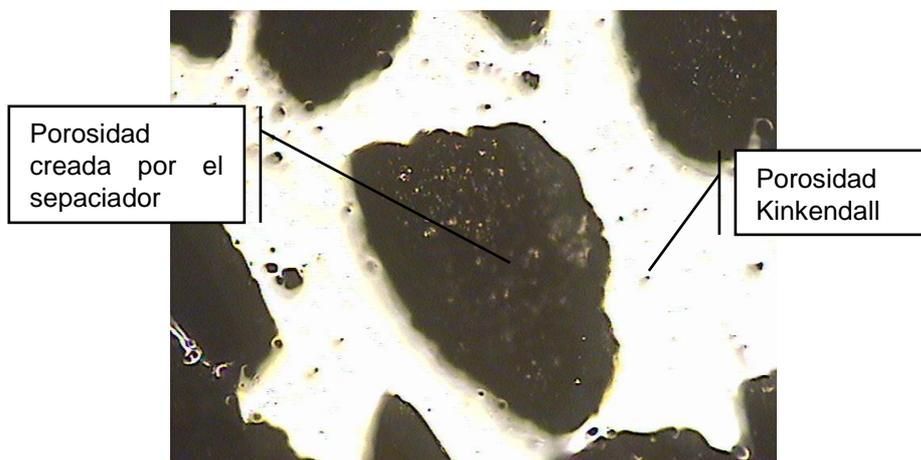


Figura 10: Porosidad obtenida en una muestra de Ti con 60%v NaCl como espaciador.

Materiales similares a los comentados anteriormente (aleaciones Ni-Ti con memoria de forma) han sido también preparados utilizando la técnica de espaciadores por A. Bansiddhi et al con la finalidad de utilizarlos como implantes óseos. Los polvos fueron densificados por presión isostática en caliente y el NaCl fue eliminado en agua. Los materiales sinterizados fueron formados por poros interconectados que seguían la forma de las partículas de NaCl que ocupaban cada posición. Mediante esta técnica los autores encontraron ventajas del uso del NaCl frente a NaF debido a su mejor resistencia a la corrosión, menor toxicidad y coste, además de su fácil disolución en agua.

Bing Ye et al ha producido espumas de titanio también por el método de espaciadores utilizando sal como elemento de preforma y aplicando prensado isostático en caliente con el fin de alcanzar la máxima densificación posible para la presión de compactación aplicada y fracción de espaciador.

**Aportaciones de
estudios previos**

Aportaciones de estudios previos

El contexto investigacional en que se enmarca esta tesina hace necesaria la mención de las aportaciones hechas por los componentes del Instituto de Tecnología de Materiales en el ámbito del desarrollo de materiales porosos de titanio por el método de espaciadores.

Esta información será tenida en cuenta y será utilizada para tomar decisiones base para el desarrollo de la investigación.

Método de fabricación

En anteriores estudios se optó por la utilización de materiales creados a partir de la técnica de hidruración/deshidruración (HDH). Pese a que el proceso de electrodo rotatorio de plasma (PREP) permite obtener partículas de titanio de aparentemente mejor calidad (más esféricas), no se puede utilizar porque el polvo obtenido por PREP impide obtener piezas en verde mediante técnicas convencionales de prensado.

Con el proceso HDH se obtiene un polvo de morfología final similar al obtenido por reducción química. La irregularidad de sus partículas provoca que la fluidez y densidad de empaquetamiento resulten reducidas aunque, por el contrario, permiten manipular las piezas en verde para su posterior sinterización.

Matriz de compactación

Los primeros ensayos se realizaron con una matriz uniaxial. Con el fin de obtener una precisión más grande se pensó que sería preferible utilizar una matriz flotante que permitiese densificar de una mejor manera las muestras. Esta prensa ayuda a aplicar presión por ambos lados.

El resto de las compactaciones fueron realizadas utilizando una matriz flotante para compactar muestras de flexión. Las matrices flotantes están unidas a la base por un muelle. La presión se aplica por el punzón superior, de manera que la fuerza de fricción de la masa de polvo con las paredes de la matriz obliga al desplazamiento vertical de ésta. Una vez se ha alcanzado la forma indicada por el molde, y la altura h prefijada por la prensa, se extrae lo que constituye la pieza en verde. El proceso requiere que la pieza en verde tenga la suficiente resistencia para su extracción, aunque sea necesario hacerlo de manera cuidadosa.

Influencia de la presión de compactación

Además del tipo de prensado fue necesario evaluar la relación entre la presión de compactación y la densidad en verde y en sinterizado alcanzadas, así como su influencia en la resistencia de los materiales con y sin espaciador. Para ello se llevaron a cabo estudios en distintos materiales, sinterizándolos todos ellos a 1250°C durante 2h.

Ti6Al4V

En la Figura 11 se muestra la curva de compactación para el Ti6Al4V. Se puede observar que la densificación aumenta muy rápidamente con el aumento de presión hasta llegar a los 600 MPa, punto a partir del cual se estabiliza alcanzando un plateau. La densidad máxima final registrada es de 3,26 g/cm³, lo que equivale a un 71% de su densidad teórica, que es de 4,5 g/cm³.

Los ensayos de flexión biaxial representados en la Figura 12 indican que los materiales con la densidad más cercana a 3,2 g/cm³, correspondientes a una presión de compactación de 500MPa, son los que muestran mejor resistencia. Asimismo, también se puede concluir que es necesaria una presión mínima de 300 MPa para obtener densidades interesantes. En esta parte del trabajo no se realizaron comparaciones con materiales a los que se les añadiesen espaciadores, siendo esto una de las bases de desarrollo de la presente tesis.

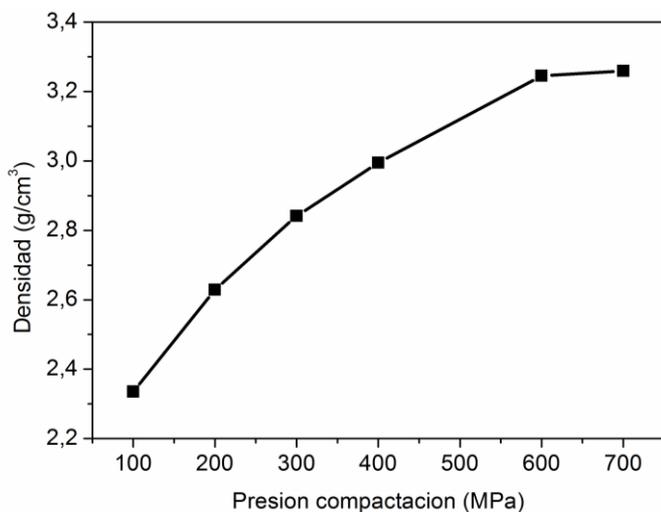


Figura 11: Curva de compactación de Ti6Al4V para probetas tipo UNE-EN ISO 3325

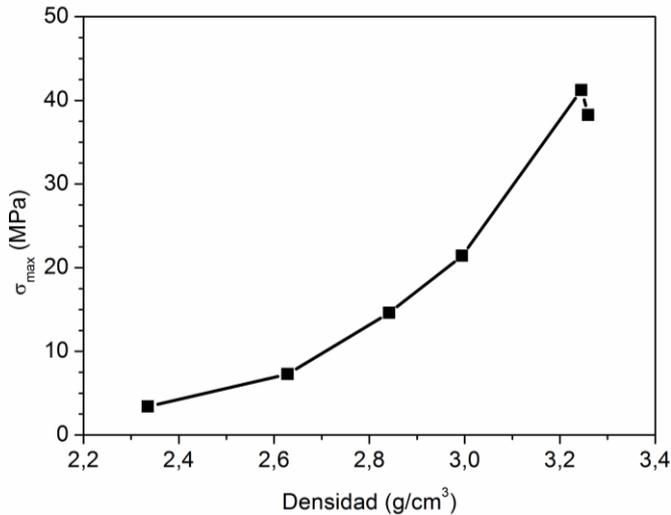


Figura 12: Resistencia máxima obtenida en flexión biaxial para Ti6Al4V en función de la densidad en verde, correspondiéndose los ensayos de izquierda a derecha con presiones de compactación de 100, 200, 300, 400, 600, y 700 MPa

CP-Ti

Se llevó a cabo la caracterización del titanio comercialmente puro de grado 2 en mezcla con distintos porcentajes de espaciador (10, 20, 24, 30, 40 y 65%v).

La representación de la curva de compactación (Figura 13) indica las similitudes en comportamiento frente al aumento de presión de compactación combinado con el efecto de la introducción de espaciador, siendo esta la causa de la variación de densidad total, ya que en este caso es necesario tener en cuenta la influencia de la densidad del espaciador.

La densidad final obtenida en sinterizado resumida en la Figura 14 muestra que la inicial falta de densificación de las muestras compactadas a 300 MPa es suplida durante el sinterizado, convirtiéndose en las muestras con mayor densidad. Esto implica que la contracción volumétrica tras el sinterizado es mayor cuanto mayor es el contenido en espaciador. Por otro lado, las diferencias de densidad entre los materiales en función de su contenido en espaciador se siguen manteniendo.

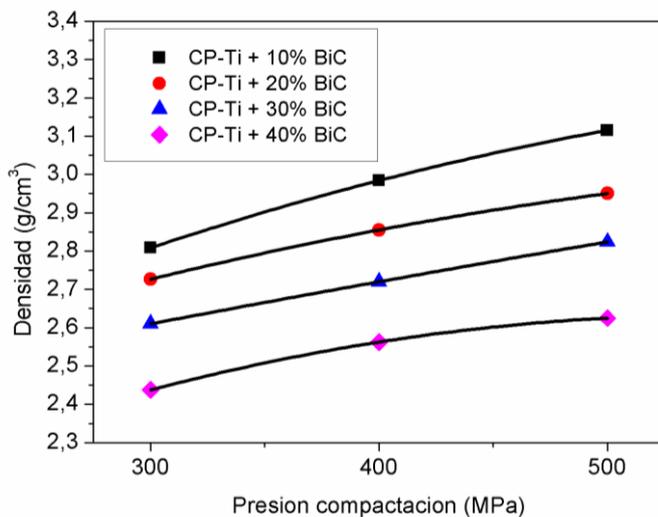


Figura 13: Curva de compactación para el CP-Ti con mezcla de espaciador en 10, 20, 30 y 40%v.

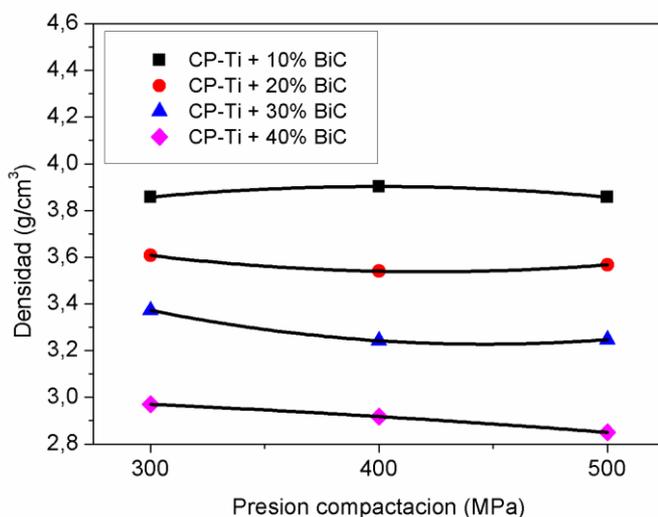


Figura 14: Densidad en sinterizado función de la presión de compactación para el CP-Ti con mezcla de espaciador en 10, 20, 30 y 40%v.

Para el CP-Ti con 24%v de urea, el material sinterizado muestra un buen comportamiento a flexión, alcanzándose la máxima resistencia cuando se compacta a 400 MPa, lo que a su vez indica que las presiones de compactación utilizadas han sido una buena elección.

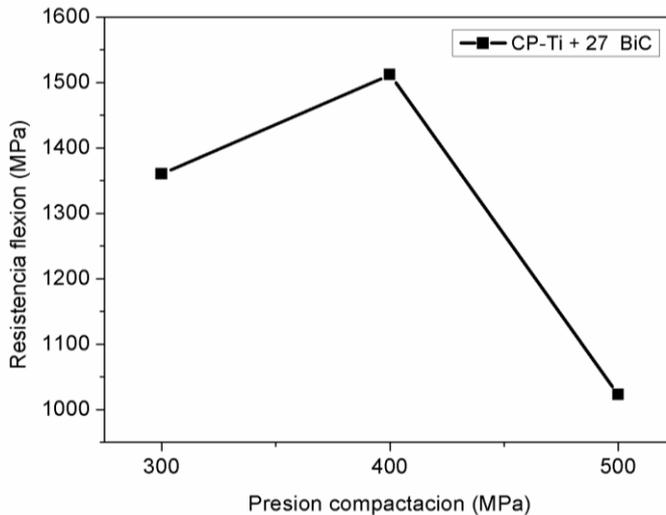


Figura 15: Resistencia a flexión en función de la presión de compactación para el CP-Ti con mezcla de bicarbonato de amonio de 100-200 μm en 24%v.

A priori, no se puede saber cuál será la presión de compactación ideal para un material con un contenido dado en espaciador. Normalmente las presiones utilizadas son de alrededor de 450 MPa para porcentajes de porosidad superiores al 50% [Kotan et al]. Teniendo en cuenta que la densidad máxima resulta un 30% inferior a la densidad teórica, si se toma como referencia los resultados mostrados en la Figura 15 se deberían utilizar 3 presiones: 300, 400 y 500 MPa.

Ti15Mo

Ese material parecía prometedor. Se obtuvieron buenos valores de densidades y esfuerzos (Figura 16), pero no se llegó a conseguir un buen aleado mecánico, produciéndose en su lugar una aleación heterogénea, tal y como se muestra en la Figura 17, además de apreciarse rotura frágil del Ti15Mo en la Figura 18. A esto hay que añadir que al ser los primeros ensayos de aleación mecánica realizados tras la sinterización sufrieron contaminación debida al oxígeno con-

tenido en la jarra del molino. Para resolver ese problema, se estudió la posibilidad de comprar una jarra de bajo vacío.

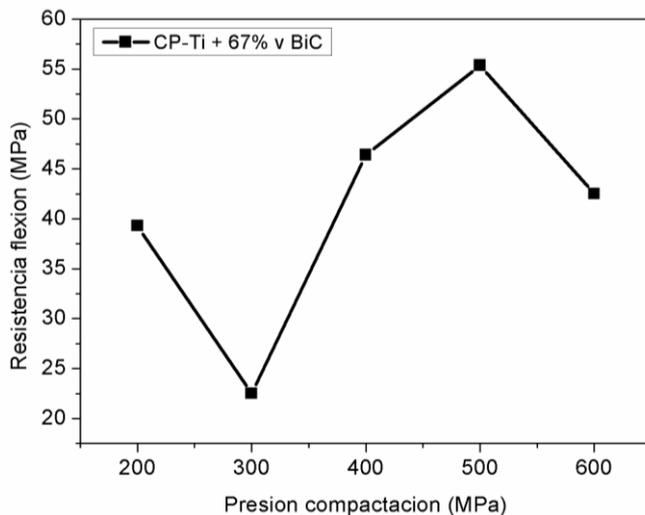


Figura 16: Resistencia a flexión en función de la presión de compactación para el CP-Ti con mezcla de espaciador en 67%v.

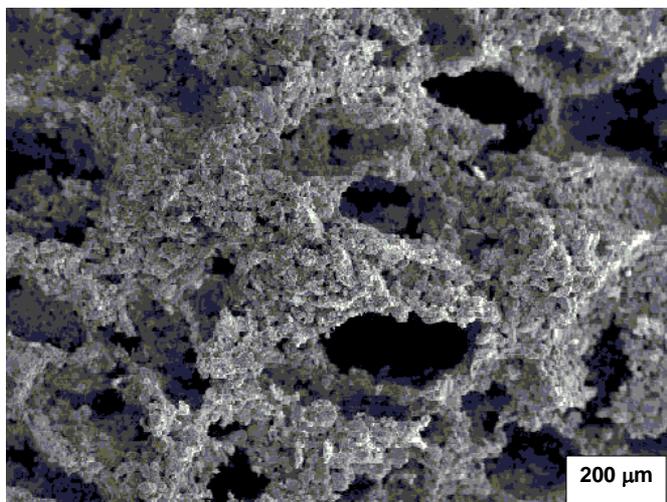


Figura 17: Rotura de Ti15Mo con un contenido de 26%v de bicarbonato de amonio compactado a 300 MPa vista en SEM.

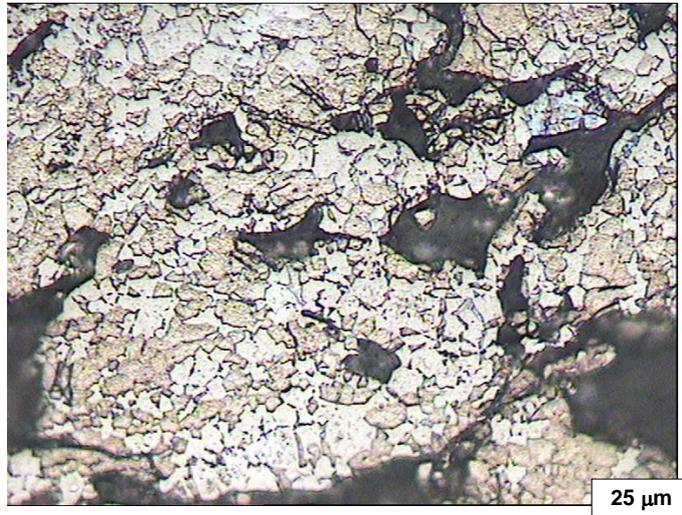


Figura 18: Micrografía de Ti15Mo con 26%v BiC compactado a 400MPa.

Ti6Al7Nb

La aleación Ti6Al7Nb tampoco dio buenos resultados debido a la falta de difusión de los aleantes durante el sinterizado. Por ello se consideró que sería necesario determinar la temperatura y tiempo de sinterización idóneos.

Los ensayos realizados en 3 bolas-1 bola biaxial no se llegaron a concluir debido a la poca densidad de las muestras. La peor configuración fue estudiada con 65%v de bicarbonato de amonio y granulometría de 500-800 μm .

La densidad en verde alcanzada (Figura 19) fue considerada satisfactoria (del nivel del CP-Ti), a pesar de que es menor que la del Ti15Mo. Así pues, la mezcla realizada permite pensar que el Ti6Al7Nb será una aleación de buena resistencia. Los primeros análisis mostraron una porosidad abierta. Habría que seguir investigando para encontrar el compromiso entre resistencia-modulo de Young-porosidad bajando el %v en espaciador y modificando la granulometría. También tamizando las partículas de titanio y controlando los parámetros del horno de vacío se podría ver la influencia sobre la difusión para poder escoger un tamaño de grano más fino y así definir un material más resistente.

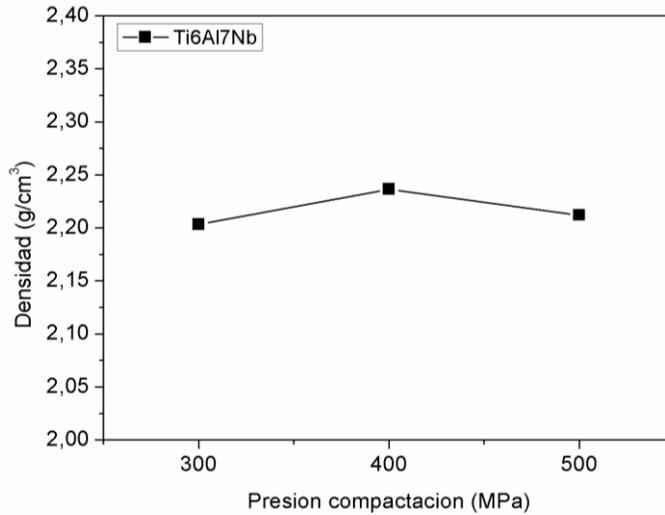


Figura 19: Curva de compactación para Ti6Al7Nb con 65%v de bicarbonato de amonio de 500 a 800 μ m.

Tabla resumen

Como resumen se muestra a continuación la Tabla 7 que recoge los datos más importantes respecto a las características de densificación de los distintos materiales creados como antecedentes a esta tesina.

Tabla 7. Propiedades de densificación para distintos materiales base titanio.

Densidad	Ti6Al4V Prealeado	Ti15Mo Aleación elementa	Ti15Mo Aleación mecánica	Ti15Mo Aleación mecánica	Ti6Al7Nb Aleación mecánica	CP-Ti						
Teórica	-	-	-	-	-	4,51	-	-	-	-	-	-
Teórica calculada	4,51	4,91	4,06	2,67	2,59	4,51	4,21	3,92	3,81	3,63	3,34	2,59
En verde	3,24	3,46	3,21	2,46	2,28	-	3,11	2,96	2,90	2,82	2,63	2,22
% Verde respecto a sinterizado	28,00	29,53	20,94	7,87	11,97	-	26,13	24,49	23,88	22,31	21,26	14,29
%v BiC	0	0	26	67	65	0	10	20	24	30	40	65
%m BiC	0	0	10	40	40	0	3,76	8,09	10	13,11	19	40
Sinterizado 1250°C, 2h	-	4,67	3,06	1,77	-	-	3,92	3,65	3,54	3,4	2,98	1,88

Sinterización

El titanio es un elemento que reacciona muy fácilmente con el ambiente. Por esta razón debe ser evitada la contaminación con oxígeno. El uso de un horno vacío es indispensable y permite evitar al máximo ese defecto si se aplica una depresión hasta 5 a 10 mbar [Bram et al, 2005].

En el caso de las probetas sinterizadas en este estudio la curva de sinterización utilizada se corresponde con la mostrada en la Figura 20. El primer parámetro a controlar es la velocidad de calentamiento, que debe ser bastante lenta (10-15 °C por minuto). Al llegar a los 800 °C se mantiene la temperatura durante 30 minutos con el objetivo de permitir la homogeneización de la temperatura ya que es próxima a ésta (a los 882°C, Figura 6a) cuando se produce la transformación de fase del titanio alfa (hexagonal compacto) en beta (cúbico centrado en el cuerpo). Tras esto se continúa con el calentamiento hasta alcanzar la temperatura máxima a la que se producirá la sinterización.

La temperatura de sinterización podría estar comprendida entre 1200°C y 1400°C [Bram et al, 2000, Oliveira et al, 2006 y 2008, Ryan et al]. No se debe sinterizar debajo de 1200°C ya que a esa temperatura las propiedades mecánicas alcanzadas no son suficientes [Kotan et al]. Para evitar un crecimiento de grano importante, no se debe superar la temperatura de 1400 °C.

El enfriamiento debe ser lento (10°C por minuto) para prevenir la aparición de fases frágiles. En estos estudios previos se mantuvo en todos los casos una temperatura de sinterizado de 1250°C durante 2h.

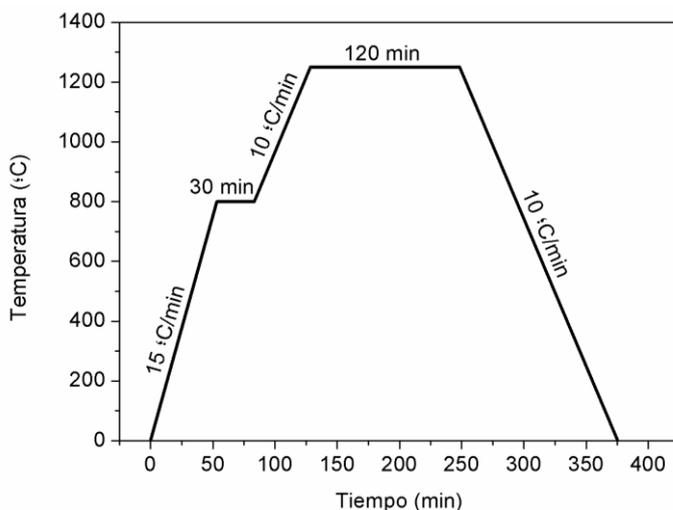


Figura 20: Curva de sinterización a 1250°C, 2h.

Forma y material de los moldes de sinterizado

Respecto a la forma, el problema que hay con los moldes es que no permiten una difusión de calor bien distribuida en toda la muestra. Así, un lado de la muestra estará en contacto con la atmósfera de “vacío” del horno mientras que el otro lado contactará con el molde. Esto puede dar lugar a problemas de contaminación por parte del molde respecto a la muestra. A la vista de estas apreciaciones, el objetivo es reducir el apoyo muestra/molde y hacer que la difusión de calor sea homogénea en ambos lados de la muestra.

En los ensayos previos con Ti6Al4V, las muestras fueron posicionadas en el molde de modo que sólo existían 2 puntos de contacto con el molde: en el borde y en el fondo. Esa manera de colocación de las probetas no es la idónea pero mejora las condiciones.

Otra manera de reducir la contaminación y obtener una difusión mejorada sería disponer de moldes taladrados del tamaño de las muestras para que la atmósfera de vacío estuviese en contacto lo máximo posible alrededor de la aleación de titanio.

Según los análisis realizados a distintos moldes, el parámetro que más influye sobre las propiedades mecánicas es la reactividad con el molde. En piezas sinterizadas en moldes recubiertos de ytria, siempre que se evite su absorción, las propiedades mecánicas aumentan con la temperatura y tiempo de sinterización. El molde ideal sería constituido solo de ytria para evitar al máximo una contaminación de las muestras, pero si se dispone de ello, se podría utilizar un molde en alúmina con un recubrimiento de ytria [Cerdá].

Eliminación del NaCl como espaciador

En un principio se optó por la eliminación de la sal a través de la disolución en agua caliente (Figura 21) con agitación, de acuerdo con lo establecido en la Tabla 8.

El efecto del % de espaciador insertado en las muestras es un parámetro claramente influyente de acuerdo a las Figuras 22, 23, 24, 25 y 26 haciendo que a mayor cantidad de NaCl mayor sea la rapidez con la que se inicia la eliminación de la sal en agua.

De las figuras también se puede deducir que el tamaño de partícula espaciadora tiene un ligero efecto en la capacidad de disolución del espaciador. Cuanto menor es el tamaño de partícula mayor es la velocidad con la que se produce la disolución ya que su área superficial en contacto con el agua aumenta.

Otra de las características de las gráficas recogidas en esta sección es que todas ellas indican el favorecimiento de los largos tiempos de secado de las probetas en el horno.

Estas pruebas previas realizadas con titanio comercial y sal comercial como espaciador indican que la correcta eliminación de la sal se puede alcanzar después de aproximadamente 4h en agua a 60°C y 18h de secado en estufa.

Tabla 8. Características de los materiales y del proceso de eliminación del NaCl en muestras de CP-Ti grado 2 con espaciador compactado a 400 MPa

Muestra	NaCl (%v)	Tamaño NaCl (μm)	Densidad verde (g/cm^3)	Tª agua (°C)	t en agua agitada (h)	Tª horno (°C)	t horno (h)	
1	15	100-250	3,05	60				
2	30		2,91					
3	45		2,80					
4	60		2,68					
5	75		2,52					
6	15	250-500	3,04		0,5	110	0,5	
7	30		2,86		1,0		1,0	
8	45		2,76		2,0		1,5	
9	60		2,60		3,0		2,0	
10	75		2,44		6,0		18,0	
11	15	500-1000	3,02					
12	30		2,85					
13	45		2,74					
14	60		2,59					
15	75		2,42					

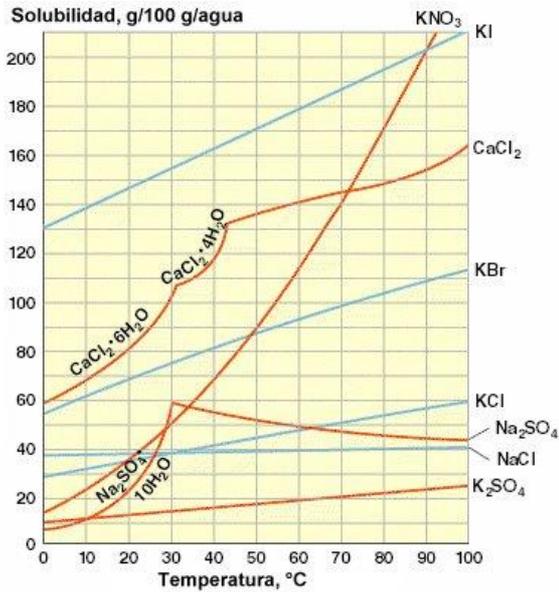


Figura 21: Diagrama de solubilidad del NaCl en agua.

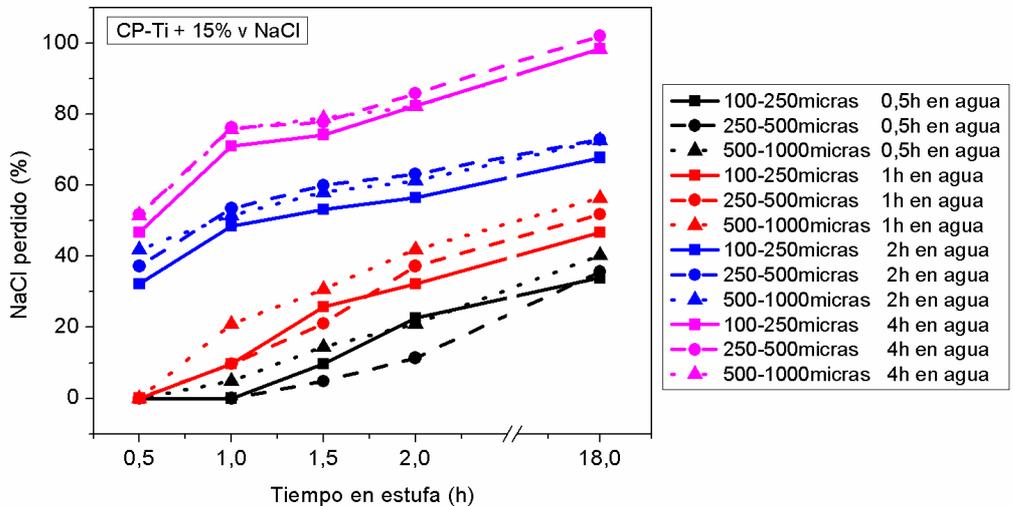


Figura 22: Eliminación del NaCl en muestras de CP-Ti con 15%v de espaciador.

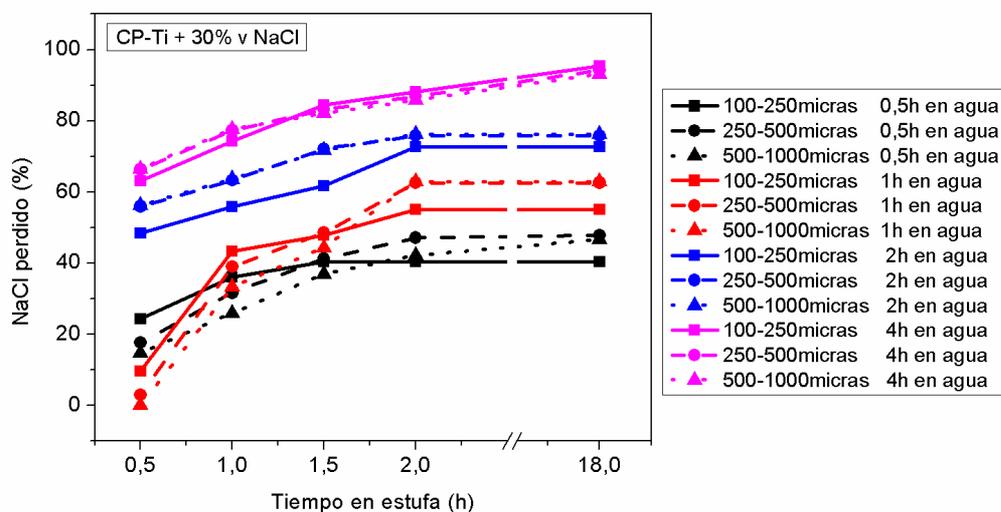


Figura 23: Eliminación del NaCl en muestras de CP-Ti con 30%v de espaciador.

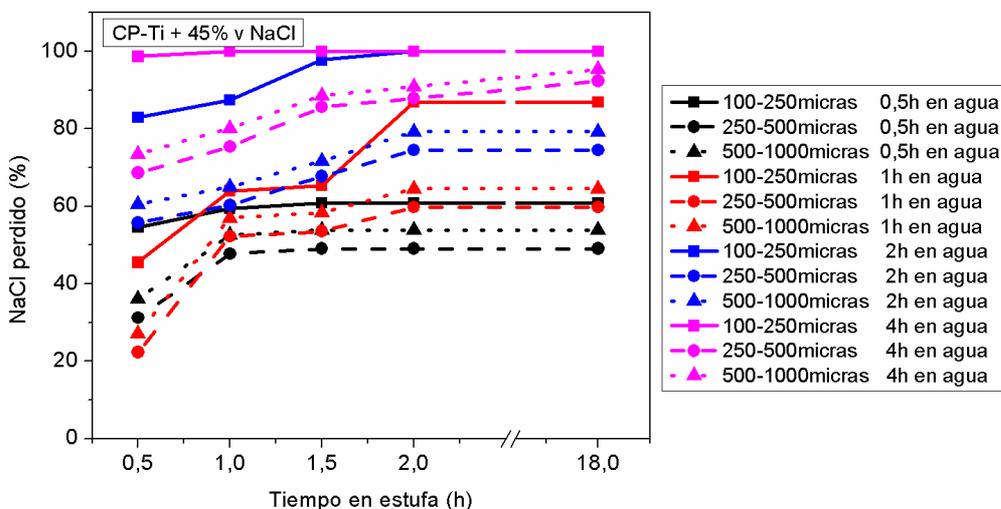


Figura 24: Eliminación del NaCl en muestras de CP-Ti con 45%v de espaciador.

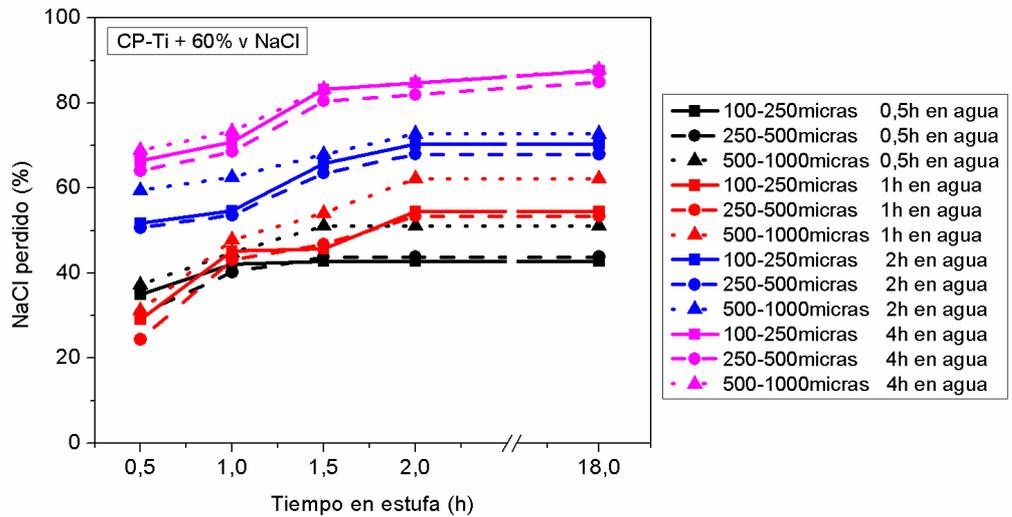


Figura 25: Eliminación del NaCl en muestras de CP-Ti con 60%v de espaciador.

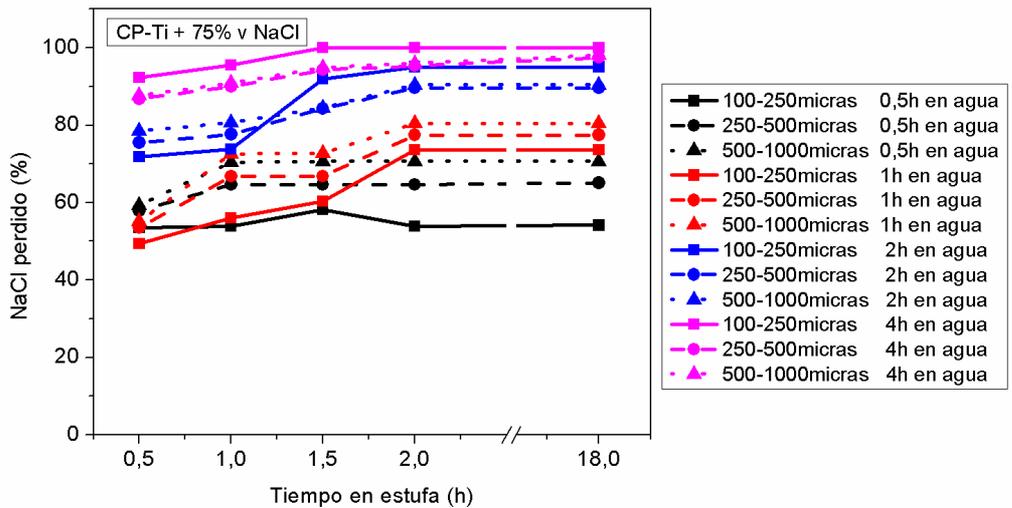


Figura 26: Eliminación del NaCl en muestras de CP-Ti con 75%v de espaciador.

Planificación de la investigación

Planificación de la investigación

La finalidad de este trabajo de investigación es el de la creación de materiales biocompatibles altamente porosos de bajo módulo elástico que ayuden en la reducción del efecto de stress shielding y aumenten la capacidad de osteointegración.

Tomando como base los antecedentes del Instituto de Tecnología de Materiales (Capítulo de Aportaciones de Estudios Previos) se considera interesante empezar a trabajar con el Ti6Al4V con espaciador ya que su comportamiento en modo denso resulta prometedor, además de ser un material fácil de conseguir en el mercado y estar ampliamente aceptado como biomaterial en usos ortopédicos y de osteosíntesis, pese a que recientemente se ponga en entredicho la biocompatibilidad del vanadio.

Para completar el estudio se propone además el trabajo con CP-Ti como material base, llevándose a cabo los mismos desarrollos experimentales que para el Ti6Al4V ya que muestra también un comportamiento mecánico prometedor y su comportamiento en sinterizado es bueno, alcanzando con este método de procesado buenas propiedades.

El uso del NaCl como espaciador se considera ventajoso frente a otros por su facilidad de eliminación y su nula interacción con el titanio, aunque la técnica ensayada hasta este momento para su eliminación no resulta totalmente satisfactoria para probetas con grandes volúmenes de espaciador ya que la agitación provoca un desprendimiento progresivo del polvo en muestras con elevada porosidad, las cuales son objeto de este estudio.

El volumen de espaciador a incluir en las muestras ha de ser tal que la porosidad generada sea interconectada para facilitar la osteointegración y que al mismo tiempo la cantidad de NaCl introducido consiga reducir el límite elástico del material hasta valores próximos a los del hueso humano (<30 GPa). En base a los estudios previos se trabajará con porcentajes en volumen de espaciador del 60, 70 y 80%.

En cuanto a la granulometría del espaciador se considera la utilización de partículas que permitan un correcto crecimiento hacia su interior de yemas basculantes y frentes osteoblásticos, por lo que es necesaria la creación de poros de diámetros mayores de 100 μm . Esto implica que los gránulos de espaciador han de ser ineludiblemente mayores para que el contacto entre partículas dé lugar a interconexiones de este tamaño. Se considera que partículas de NaCl de 425 a 500 μm pueden ser suficientes para lograr este propósito.

Será necesario para completar este estudio la realización de ensayos mecánicos combinados con la evaluación de la microestructura, superficies de fractura

y porosidad para evaluar si se han conseguido los objetivos en cuanto a garantizar una resistencia mecánica mínima (>150 MPa a compresión y >100MPa a flexión, Tabla 2), reducir el módulo de elasticidad hasta los límites previstos (<30 GPa) para evitar el fenómeno de apantallamiento de tensiones, ver la influencia de la microestructura, modo de fractura y morfología, cantidad y distribución de la porosidad en la capacidad resistente de los materiales creados.

En las Tablas 9 y 10 se muestra resumidamente los materiales a crear y las condiciones de procesado en función del tipo de ensayo al que van a ser sometidos. Se considera que el estudio no debe de abarcar más variables como podrían ser distintos tiempos o temperaturas de sinterizado porque con las variables actuales teniendo en cuenta que se han de producir al menos tres probetas de cada condición salen un total de $2 \times 1 \times 3 \times 3 \times 3 \times 1 \times 1 \times 3 = 54$ probetas de flexión y $2 \times 1 \times 3 \times 1 \times 1 \times 1 \times 3 = 18$ probetas de compresión. En total suman 74 compactos. Éste es un volumen de probetas considerable teniendo en cuenta que en cada ciclo de sinterizado se pueden introducir aproximadamente un máximo de 24 probetas.

Tabla 9. Resumen de las condiciones estudiadas a flexión.

Material base	Tipo espaciador	Cantidad espaciador (%v)	Presión de compactación (MPa)	Temperatura sinterizado (°C)	Tiempo sinterizado (h)
CP-Ti Ti6Al4V	NaCl	60	300	1250	2
		70	400		
		80	500		

Tabla 10. Resumen de las condiciones estudiadas a compresión.

Material base	Tipo espaciador	Cantidad espaciador (%v)	Presión de compactación (MPa)	Temperatura sinterizado (°C)	Tiempo sinterizado (h)
Ti Ti6Al4V	NaCl	60	400	1250	2
		70			
		80			

La investigación ha de dividirse en varias fases de acuerdo al modo de ejecución y caracterización de las muestras. La primera de ellas se denominará *mezcla y compactación* y abarca desde el acopio y adecuación del material hasta que se forman los compactos en verde. En ella se incluye la especificación del tipo de mezclado y factores influyentes en el compactado.

La segunda fase engloba el proceso de eliminación del espaciador y la sinterización que lo sigue. Ambos hitos están unidos en tiempo ya que deben de procederse uno detrás del otro en tiempo, sin dejar que se degrade el material en marrón. Se incluyen aquí los parámetros controlantes del modo en el que se procede a la disolución del NaCl en cuanto a tiempo en agua, temperatura del agua, tiempo en estufa, etc.

Una vez sinterizadas las probetas el siguiente paso es la caracterización mecánica, que supone de por sí la tercera fase de la investigación. Será necesario realizar los ensayos convenientes y proceder al tratamiento de los datos obtenidos para evaluar las propiedades mecánicas.

El último paso después de la caracterización mecánica es la caracterización microestructural, incluyendo en esta fase la determinación de la porosidad, densidad y observación de micrografías en las que además de la observación de la microestructura se observará la forma, morfología, distribución y cantidad de porosidad presente en los compactos así como su influencia en las propiedades finales.

Mezcla y compactación

En un primer estadio de la investigación es necesario el acopio de los materiales de partida y su adecuación a los parámetros especificados para su uso. Tras esto se procederá a la realización de las mezclas que posteriormente se compactarán.

En la Figura 27 se muestra un resumen de los pasos que incluye la fase de mezcla y compactación junto con los parámetros más influyentes en ella.

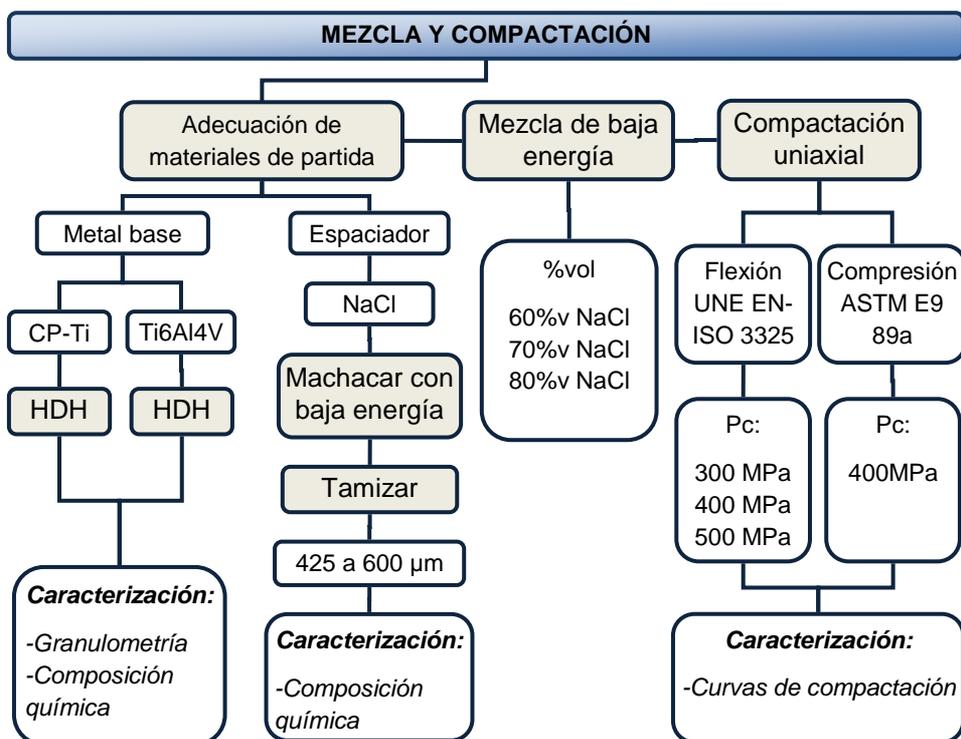


Figura 27: Resumen de la planificación de la investigación para la primera fase: Mezcla y compactación.

Obtención de los materiales de partida

Con el objetivo de adecuar la materia prima hasta la mezcla habrán de tenerse en cuenta las acciones descritas a continuación.

Las aportaciones previas indican que con el aumento del tamaño de las partículas de NaCl aumenta la dificultad para su eliminación. Los tamaños escogidos para esos estudios oscilaban entre 100 y 1000 μm . Asimismo ha de tenerse en cuenta que existe un tamaño mínimo de canal fijado en 100 μm para poder hacer posible la vascularización, es decir, no basta con que el diámetro del poro sea 100 μm sino que las interconexiones entre ellos han de tener como mínimo ese tamaño. Ésta es la razón que incita a trabajar con partículas espaciadoras de mayor tamaño que el mínimo: garantizar con posterioridad la creación de poros que fomenten el crecimiento osteoblástico. Se propone en este caso trabajar con espaciadores de tamaño aproximado de 500 μm , en concreto se tamizará entre 425 y 600 μm .

Para obtener partículas de tamaño dentro de los límites citados es necesario en primer lugar fragmentar los granos gruesos de NaCl. Este proceso ha de ser con baja aportación de energía para evitar crear polvo demasiado fino. Se propone el uso de un mortero manual frente a métodos de aporte de mayor energía tales como molino de bolas, etc. El posterior tamizado para separar las partículas de los tamaños convenientes no parece una etapa problemática por lo que el uso de cualquier tamizadora con los parámetros ajustados para el tamaño de polvo que se va a tamizar será correcto.

A su vez, los metales base han de tener un tamaño lo suficientemente pequeño para que permitan la correcta consecución de los procesos de difusión durante el sinterizado. Previo a su uso ha de conocerse por lo tanto su granulometría y composición.

Se tomarán como metales base el CP-Ti grado 2 ya estudiado y el Ti6Al4V ya que es la aleación con mayor salida en el mercado en la actualidad, resulta biocompatible, fácil de comprar y en los estudios previos mostró un buen comportamiento alcanzando buena difusión. Resulta interesante estudiar el comportamiento del CP-Ti ya que en los estudios previos ha demostrado tener buenas propiedades mecánicas y sinterabilidad.

Ambos metales base habrán de ser producidos por el método de Hidruración / Deshidruración ya que las partículas así obtenidas tienen una mayor facilidad para anclarse unas en las otras y por lo tanto mejoran la consistencia de los productos en verde. Otras técnicas como la de electrodo rotatorio de plasma (PREP) no resultan convenientes pese a que permiten obtener partículas de titanio de mejor calidad (más esféricas) porque no se pueden obtener piezas en verde mediante técnicas convencionales de prensado.

Una vez definidos los materiales de partida será necesario proceder a su mezcla en las proporciones adecuadas para así conseguir el material a compactar, que será CP-Ti y Ti6Al4V con 60, 70 y 80%v de NaCl.

Estos porcentajes de espaciador han sido escogidos en base a la búsqueda de reducción del límite elástico de los metales base así como por la intención de garantizar la creación de poros interconectados con conexiones lo más amplias posibles (mayores de 100 μm).

El mezclado ha de ser llevado a cabo mediante un proceso de baja energía (al igual que el machacado de las partículas de sal) para evitar que los gránulos de espaciador ya tamizados y por lo tanto con el tamaño deseado puedan sufrir procesos de fragmentación durante el mezclado. En este caso la solución podría ser el uso de una túbula controlando el nivel de agitación para que no sea muy alto o incluso se podría proceder con una agitación manual.

Compactación

Una vez preparadas las muestras se pasará a la etapa de compactación para así obtener las muestras en verde. Los tipos de probetas a compactar son función de los ensayos mecánicos a realizar y de los procesos de caracterización de porosidad, densidad, microestructura, etc.

En la presente investigación se considera que al tratarse de espumas metálicas el ensayo de tracción no resulta conveniente porque existe muy poca área resistente y además en uso los materiales protésicos no se caracterizan por trabajar a tracción. En cambio sí resulta interesante hacer ensayos de flexión y compresión que son aptos para este tipo de material y permiten tener conocimiento de la rigidez y resistencia mecánica. En cuanto al material necesario para la caracterización no mecánica (porosidad, micrografías, etc.) se considera que se puede obtener material a partir de las probetas ensayadas de flexión porque no sufren apenas deformación.

Por lo tanto se compactarán dos tipos de probetas: de flexión y compresión. Las probetas de flexión se obtendrán de acuerdo a la norma UNE-EN ISO-3325 y las de compresión se compactarán de acuerdo a la norma ASTM E9-89a.

El prensado se hará de modo uniaxial con matriz flotante ya que por una parte se dispone de dicho equipo en el laboratorio y además en principio parece interesante empezar con este método que es el más sencillo y rápido antes de pasar en un futuro si fuese necesario a un prensado isostático. Otros autores también utilizan esta técnica para producir materiales porosos [Torres et al, ambos artículos].

Como se desea trabajar con varias fracciones volumétricas de espaciador sería conveniente compactar con distintas presiones de compactación por lo menos las probetas de flexión para estudiar su influencia y ver cuál resulta más adecuada para el material creado a la hora de estudios posteriores en los que se evalúe la resistencia de las muestras en función de la presión de compactación.

Para las probetas de compresión se considera suficiente la evaluación de una única presión de compactación ya que su efecto sobre las propiedades mecánicas a compresión no es tan notable como en flexión.

Serán escogidas tres presiones de compactación para el análisis de las probetas de flexión, teniendo en cuenta que el óptimo hallado para materiales con elevada porosidad evaluados en los estudios previos estaba alrededor de los 400 MPa. Se tomarán por lo tanto presiones de ensayo de 300, 400 y 500 MPa. En el caso los ensayos a compresión se tomará únicamente la presión de 400MPa ya que la compresión resulta como un proceso de compactación, no

se espera por lo tanto una clara influencia de la presión de compactación en el comportamiento a compresión.

Se crearán curvas de compactación para ambos materiales, titanio comercialmente puro y Ti6Al4V con espaciador, en las que se evaluará la influencia de la presión de compactación sobre la densidad obtenida en verde en función del tipo de material base y, al mismo tiempo, para un mismo material la influencia del aumento en el contenido de NaCl.

Eliminación del espaciador y sinterización

Una vez realizada la compactación la siguiente fase es eliminar el espaciador evitando provocar daños en la estructura metálica compactada, de ahí la importancia de haber escogido un buen sistema de compactación y una presión correcta que ayude a mantener la integridad de las probetas en verde. La técnica para llevar a cabo esta etapa ha de ser evaluada y ser aceptada como válida.

Seguido al proceso de eliminación del espaciador tiene lugar la sinterización que se llevará a cabo en base a los parámetros experimentados en los estudios anteriores recogidos en el capítulo de Aportaciones de Estudios Previos.

Los pasos más significativos dentro de esta fase se recogen en la Figura 28 así como los parámetros a determinar.

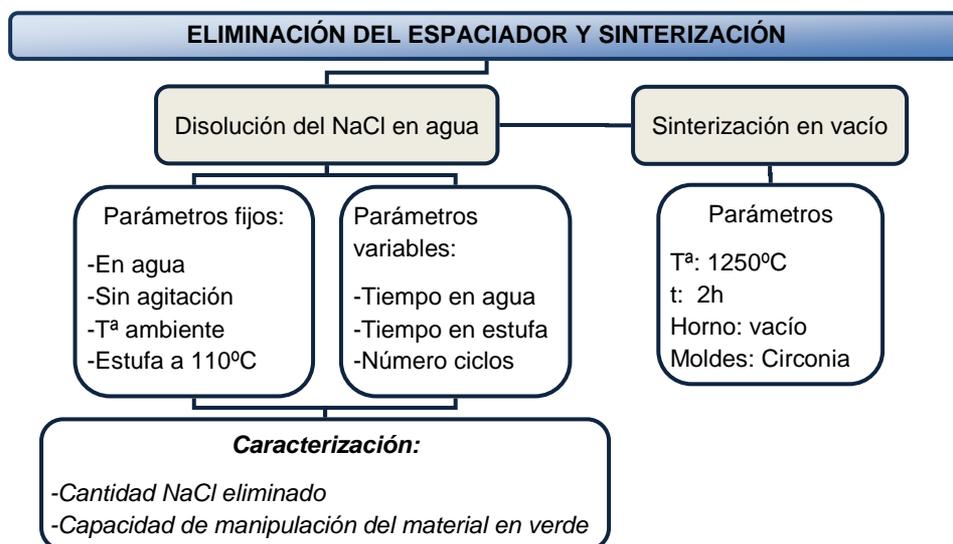


Figura 28: Resumen de la planificación de la investigación para la segunda fase: Eliminación de la sal y sinterización.

Eliminación de la sal

Tras la compactación, el siguiente paso consiste en la eliminación del espaciador. En este caso, al tratarse de NaCl, se llevará a cabo procediendo a su disolución en agua. Como los materiales a crear son muy porosos se considera necesario realizar la desalación en un medio sin agitación para evitar el desmoronamiento de las muestras, renovando el agua cada cierto tiempo para impedir que se sature y secando en estufa las muestras para eliminar la humedad.

Teniendo en cuenta las Figuras 25 y 26 de los estudios previos donde se muestra la eliminación de sal alcanzada para materiales de CP-Ti con 60 y 75%v de de espaciador respectivamente, se puede deducir que el tiempo en agua ha de ser mayor que el probado hasta este momento (4 horas) ya que para materiales con tamaños de partículas en torno a los 500 μm no se llega a alcanzar la completa desalación. Se propone por lo menos empezar por probar con 8 horas en agua y las horas en estufa habrán de ser por lo menos 8h también.

El proceso se realizará sin necesidad de calentamiento atendiendo al diagrama de disolución del NaCl en agua (Figura 21), ya que el aumento de solubilidad al elevar la temperatura es despreciable frente al beneficio de la sencillez en el proceso, que podría ser replicado en la industria, pudiendo introducir muchas más probetas en un recipiente de mayor capacidad.

Proceso de sinterizado

Una vez eliminada la sal ha de minimizarse la manipulación, transporte, etc. de las muestras en marrón ya que este es el momento más crítico, donde las muestras tienen menor resistencia. Habrán de introducirse en el horno con el mayor cuidado posible.

En el proceso de sinterizado no se espera eliminar espaciador, es decir, la totalidad de NaCl presente en la muestra ha de eliminarse previo a la entrada en el horno. En principio el NaCl no reacciona con el titanio pero como este es un elemento muy reactivo se prefiere por seguridad que las muestras en marrón estén libres de espaciador y por supuesto también de humedad o cualquier otro contaminante.

En cuanto a los parámetros del proceso de sinterización el uso combinado de temperatura 1250°C y tiempo 2h ha dado buenos resultados para materiales como el CP-Ti o el Ti6Al4V en los estudios previos y será el utilizado también en este caso. Ha de tenerse también en cuenta a la hora de fijar el ciclo térmico que existen ciertas limitaciones basadas en que por debajo de los 1200°C las propiedades mecánicas son muy bajas [Kotan et al] y por encima de 1400°C se

produce un crecimiento de grano considerable, al igual que sucede al aumentar el tiempo de sinterización demasiado. Para tiempos de sinterizado demasiado cortos (inferiores a 2h) se produciría una falta de difusión, que también resulta indeseable.

Las rampas de calentamiento y enfriamiento han de ser suaves para que la temperatura alcanzada en el tubo sea uniforme. Habrá de hacerse una parada de mantenimiento alrededor de los 800 °C precisamente para permitir que la temperatura sea homogénea justo antes del cambio alotrópico, de modo que se produzca una completa transformación de fase en el titanio (hexagonal compacto a cubico centrado en el cuerpo) a la temperatura de 882 °C y por lo tanto se expandan las piezas homogéneamente.

Es necesario sinterizar en un horno de vacío para reducir así las posibilidades de que la reactividad del titanio entre en juego, pudiendo combinarse con elementos presentes en la atmósfera del horno si no se realiza un correcto vacío.

Se puede decir que en general, el proceso de sinterización no supone ninguna introducción de nuevas variables ni parámetros a estudiar ya que tanto el tiempo, la temperatura y el tipo de horno serán los mismos que los utilizados en los estudios previos y que han dado buenos resultados.

Caracterización mecánica

Con el objetivo de evaluar la idoneidad de los materiales creados para su uso como material protésico será necesario llevar a cabo medidas de propiedades mecánicas que proporcionen información de la resistencia máxima soportada por el material.

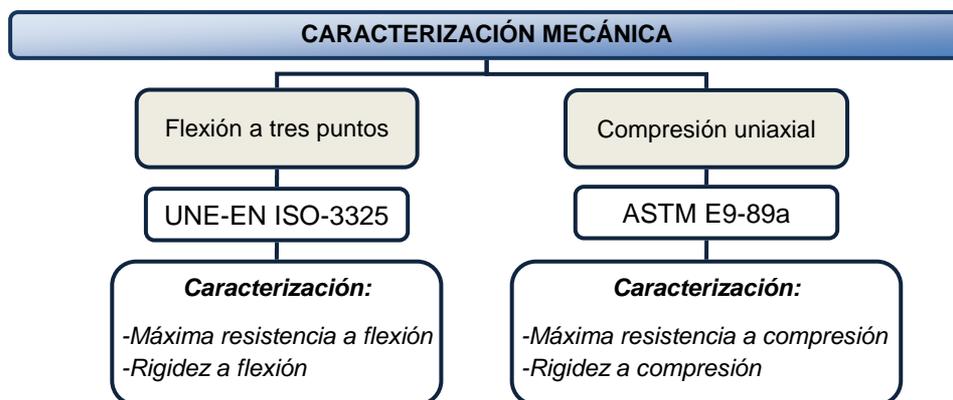


Figura 29: Resumen de la planificación de la investigación para la tercera fase: Caracterización mecánica.

Los ensayos de caracterización mecánica están limitados por el hecho de que se han de hacer en espumas metálicas. Por ejemplo, el ensayo de tracción no es una buena opción debido a que el área resistente de un material altamente poroso es muy pequeña y el ensayo no proporcionaría muchos datos teniendo en cuenta además que la rotura es de tipo frágil. El ensayo de dureza tampoco tiene mucho sentido porque no es representativo del material en conjunto, como espuma, sino que sólo se estaría midiendo la resistencia alcanzada tras el sinterizado en el material base denso. La medición del módulo de elasticidad mediante ultrasonidos tampoco resulta posible. Se escogen como viables el ensayo de flexión a tres puntos del que se podría obtener la máxima resistencia y la rigidez a flexión, y el de compresión del que se podrían obtener parámetros similares a los del anterior ensayo pero para compresión. Ambos ensayos son a su vez representativos de comportamientos que se pueden dar en el material en uso como prótesis.

Los ensayos de flexión a tres puntos y compresión estarán regidos por las normas UNE-EN ISO-3325 y ASTM E9-89a respectivamente. Se estudiará la influencia de la cantidad de espaciador, tipo de material base y presión de compactación sobre las propiedades mecánicas para así determinar con exactitud las variables idóneas a la hora de la creación de biomateriales con fines osteointegradores.

Se comparará los resultados obtenidos con los parámetros exigibles a un implante expuestos en Tabla 2 y con las propiedades reales del hueso.

Caracterización microestructural

Complementando la caracterización mecánica es necesario hacer una caracterización microestructural para evaluar la consolidación entre el polvo que forma el material así como la microestructura que presenta para ver el tamaño de grano y fases formadas. Esto a su vez requiere una preparación metalográfica previa

Por otro lado resulta interesante tener conocimiento de la porosidad y densidad real del material tras el sinterizado.

En la Figura 30 se presenta de manera esquemática las etapas que incluye esta fase así como los parámetros influyentes en cada una de ellas.

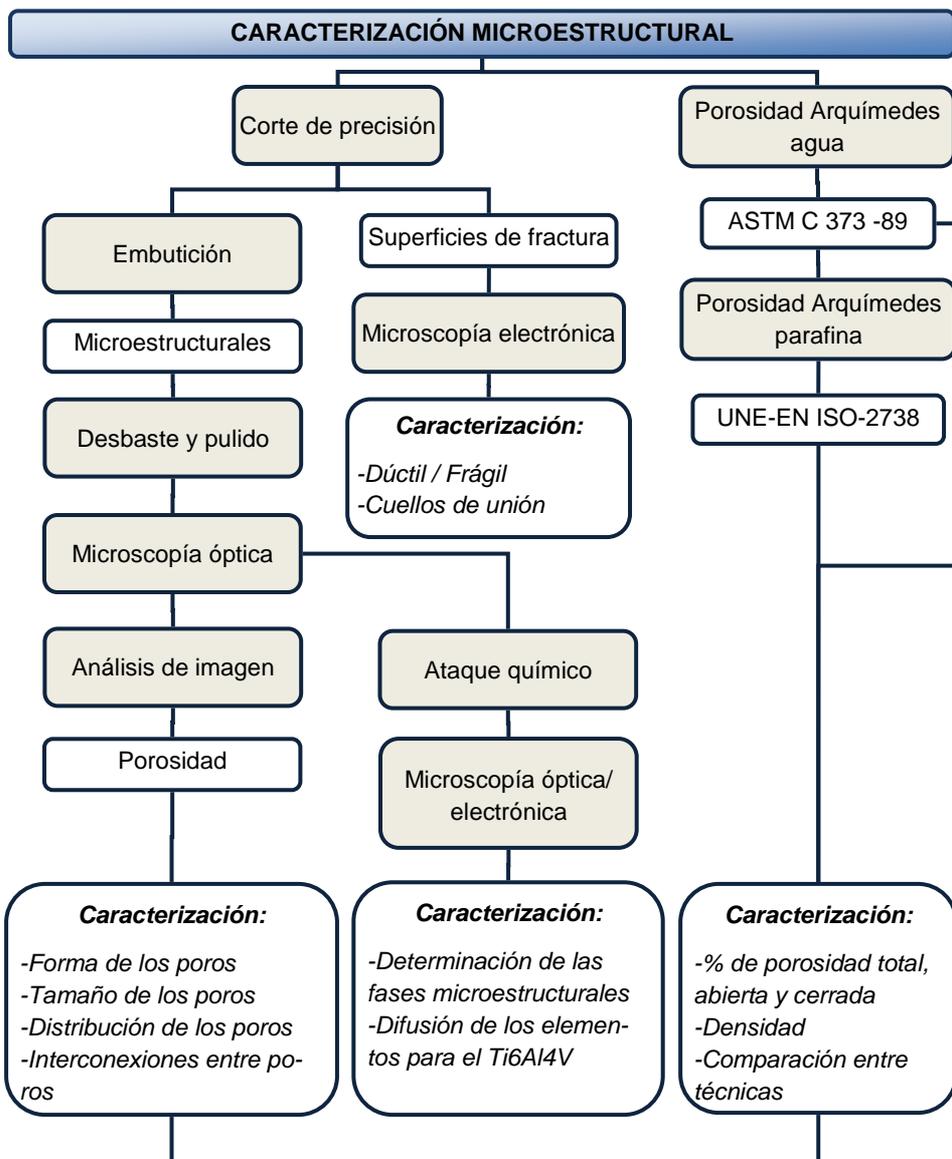


Figura 30: Resumen de la planificación de la investigación para la cuarta fase: Caracterización microestructural.

Determinación de la porosidad

Resultaría interesante tener un conocimiento más profundo de la porosidad en cuanto a su proporción, forma y distribución para relacionar su efecto con las propiedades mecánicas. Una primera aproximación al cálculo de la porosidad se puede realizar por el método geométrico que simplemente relaciona el peso con el volumen de la probeta. Mediante el método de Arquímedes en parafina se podrá evaluar la densidad y porosidad total por comparación con una densidad de referencia, de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 2738. El método de Arquímedes en agua llevado a cabo en concordancia con la norma ASTM C 373 – 88 permitirá conocer la porosidad total además de la interconectada y, por último, la utilización de un software de análisis de imagen proporcionará datos de la porosidad total que podrán ser contrastados con los obtenidos mediante el uso del método anterior.

El método de análisis de imagen no da lugar a una medida de la porosidad demasiado fiable en comparación con el método de Arquímedes ya que para la preparación metalográfica los poros pueden ser cortados por planos que no sean representativos del diámetro real de los poros de modo que se trata de una medida aproximada. A esto se le conoce como “problema de la sección aleatoria” [Gregorová et al, Pabst et al]. Pese a eso resulta conveniente realizar el análisis de imagen porque además de la determinación de la porosidad también permite evaluar la forma y distribución y tamaño de los poros que no puede ser determinado de otra manera.

Todas las técnicas de determinación de la porosidad y densidad se basan en la Ecuación 1, donde ρ_0 es la densidad del material sin poros y ρ es la densidad correspondiente a dicho material conteniendo porosidad.

$$P = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\rho_{0\text{Ti}} = 4,507 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{0\text{Ti6Al4V}} = 4,420 \text{ g/cm}^3$$

La diferencia entre las distintas técnicas se basa en el método de cálculo de la densidad de los materiales porosos. La densidad geométrica relaciona las dimensiones de la probeta con su peso tanto para los materiales porosos como para los compactos densos de modo que se puede establecer una relación porcentual que los relaciona y permite conocer el grado de porosidad en la espuma de un modo rápido y sencillo. Se trata de un método apropiado para probetas con forma sencilla para poder determinar con facilidad el volumen de la probeta.

En cuanto a la densidad medida de acuerdo al método de Arquímedes se expresa de un modo bastante diferente, tal y como se describe en la Ecuación 2. En esta ecuación se encuentran conceptos tales como W_0 que es el peso inicial del material poroso en estado seco, ρ_{H_2O} que es la densidad del agua a la temperatura a la que está cuando se realizan los ensayos, W_{sat} es el peso de la muestra saturada en agua o parafina, de acuerdo con el tipo de ensayo que se esté realizando, y W_{sum} que es el peso de la muestra saturada sumergida en agua. Relacionando esta densidad con la teórica para los metales base de acuerdo a la Ecuación 1 se obtiene la porosidad total de la muestra.

$$\rho = \frac{W_0 \cdot \rho_{H_2O}}{W_{sat} - W_{sum}} \quad (2)$$

La porosidad interconectada puede ser medida de acuerdo al método de Arquímedes en agua, tal y como se muestra en la Ecuación 3.

$$P_{int} = \frac{(W_{sat} - W_0) \cdot \rho_{H_2O}}{W_{sat} - W_{sum}} \cdot 100 \quad (3)$$

Preparación metalográfica

El conocimiento de la cantidad, forma y distribución de la porosidad deberá proporcionar un mayor conocimiento del comportamiento mecánico de los materiales, evaluar el efecto de concentrador de tensiones creado por las partículas de espaciador y además crear una opinión sobre la idoneidad del material para facilitar el crecimiento de los osteoblastos en su interior.

La preparación metalográfica se convierte en un paso imprescindible para la posterior observación microscópica de los materiales sinterizados.

Los materiales a utilizar son los provenientes de las probetas de flexión (Figura 27) una vez ensayadas. Se escogen las probetas de flexión porque la deformación que sufren durante el ensayo es mínima y sólo afecta a las cercanías de la superficie de fractura. Separando esa parte, se puede tomar una muestra de la zona central de una mitad para su uso en observación de la microestructura. No es conveniente en cambio el uso de las probetas de compresión una vez ensayadas porque la deformación es generalizada en toda la probeta, no localizada.

Será necesario en primer lugar proceder al corte de la probeta de flexión para extraer por una parte la superficie de fractura y por otra un segundo corte que permita ser preparado metalográficamente para observación de la porosidad y/o microestructura. Se considera conveniente que el corte sea de precisión

para proporcionar una superficie lisa sobre la que posteriormente realizar el desbaste y pulido de una manera más ágil.

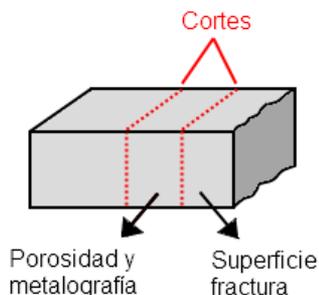


Figura 31: Cortes sobre probeta de flexión para observación microscópica.

Microscopía

El análisis de la microestructura resulta conveniente para evaluar la difusión ocurrida entre las partículas de polvo durante el sinterizado, así como estudiar la presencia y distribución de fases. Las superficies de fractura pueden contribuir al estudio del comportamiento del material para evaluar si se trata de una fractura dúctil o frágil así como evaluar los cuellos de unión entre la espuma creada.

En la Figura 32 se muestra la problemática de la mala elección del ciclo de sinterizado puesto que se presenta un material con falta de difusión entre partículas lo que hará que las propiedades mecánicas sean menores de lo que cabría esperar si se hubiera sinterizado bien ya que las uniones entre polvo son débiles. Esto es especialmente incidente en los cuellos de unión por ser donde menos material hay y si las uniones entre partículas no son buenas en esa zona el material fallará rápidamente.

Otro ejemplo de problemática observable mediante microscopía es la falta de uniformidad en la distribución de la porosidad para piezas obtenidas por el método de espaciadores. Dicha uniformidad es importante para que las propiedades del material sean lo más homogéneas posibles en todo él. En la Figura 33a se puede ver que la porosidad está distribuida uniformemente mientras que en la Figura 33b se aprecian zonas más ricas en poros mientras que en otras abunda más el material base.

Dentro de la Figura 33b también se distinguen poros abiertos (aquellos que están interconexionados con otros) y cerrados (los que están aislados).

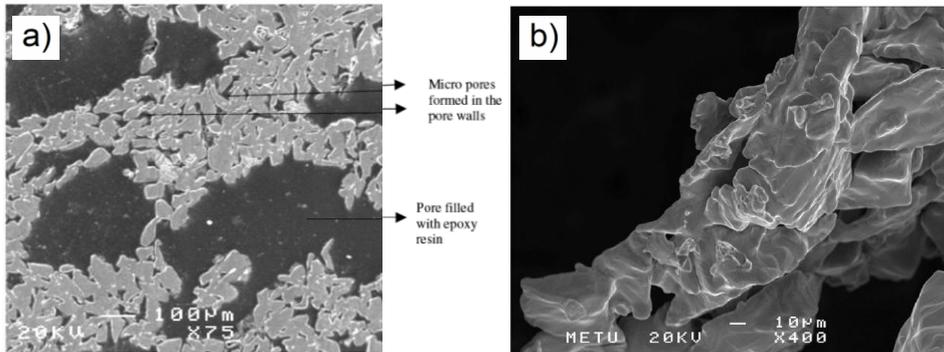


Figura 32: Imágenes SEM a distintos aumentos de polvo de Ti6Al4V y paredes de poros mostrando sinterización incompleta ya que las partículas de polvo pueden ser fácilmente distinguidas unas de otras. [Kotan et al]

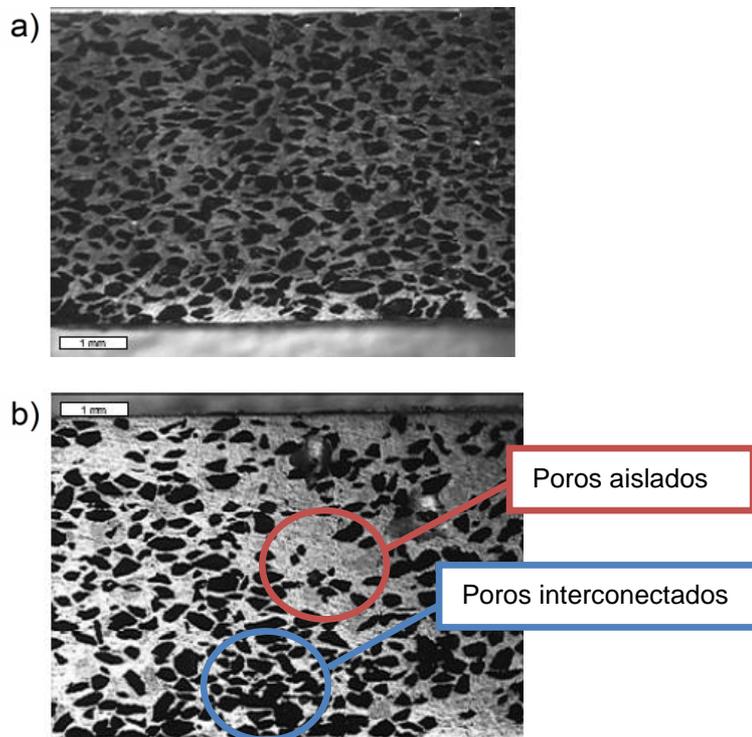


Figura 33: Imágenes de microscopía óptica de distribución de poros en piezas porosas de CP-Ti espaciadas con bicarbonato de amonio (BiC) a) 30%CP-Ti, 70%BiC de 250 a 500 μm; b) 50%CP-Ti, 50%BiC de 250 a 500 μm. [Cerdá]

Desarrollo
experimental

Desarrollo experimental

En este capítulo se engloba la experimentación real del proceso supuesto en planificación. Como resumen se puede decir que en primer lugar se desarrolla la caracterización previa del material de partida. A continuación se procede a acomodar las dimensiones de las partículas de espaciador a los límites descritos por la planificación, que son de 425 a 600 μm . Para ello es necesario machacar la sal y posteriormente tamizarla. Tras esto, tiene lugar la mezcla de los metales base con el espaciador en las cantidades indicadas en la planificación.

Las muestras compactadas son de flexión y compresión, a partir de las cuales se evalúa la curva de compactación del material para los distintos grados de espaciador y materiales base.

El estudio de desalación se lleva a cabo creándose un método para eliminar el espaciador que garantice al máximo la integridad de las probetas en verde.

A través de los ensayos de flexión y compresión se tiene conocimiento de las propiedades mecánicas del material de modo que se estudia la idoneidad de los materiales para su uso en ortopedia.

La medida de la cantidad, distribución y forma de la porosidad completa el estudio iniciado con los datos obtenidos en los ensayos mecánicos, aportando datos del porqué del comportamiento descrito por los materiales.

La microestructura a su vez también contribuye a la evaluación del comportamiento mecánico, a través de la determinación de las fases, distribución, propiedades de la superficie de fractura, etc.

Mezcla y compactación

La primera fase del desarrollo experimental consiste en el acopio de material, adecuación del mismo a las especificaciones de tamaño descritas en la planificación, mezcla del metal base con el espaciador en las proporciones adecuadas y final compactación.

Obtención los materiales de partida

Para llevar a cabo este trabajo de investigación en el que se desarrollan biomateriales metálicos porosos con rigidez próxima a la del hueso humano mediante la técnica de espaciadores se procede en primer lugar a adquirir y examinar la naturaleza de los tres materiales básicos necesarios: titanio comercialmente puro grado 2, Ti6Al4V y NaCl.

Tanto el CP-Ti como el Ti6Al4V son comercializados por Se-Jong Materials Co. Se han obtenido ambos por técnicas de hidruración-deshidruración (HDH), que se basan en la alta solubilidad del hidrógeno en el titanio a alta temperatura y la fragilización que provoca en el material cuando se baja la temperatura a causa de la precipitación de los hidruros. Esto, seguido de una molienda, da lugar a la creación de partículas micrométricas. Este tipo de partículas presentan superficies rugosas favorables al anclaje entre ellas pero de menores características de fluidez.

La composición química de los metales base viene mostrada en las Tablas 11 y 12 para el CP-Ti y el Ti6Al4V respectivamente. Además, estos datos se acompañan de una imagen SEM representativa de la morfología de las partículas en la Figura 34 y una distribución del tamaño de partícula (Figura 35) donde se muestra que la distribución de tamaños es gaussiana con media de 23,3 μm para ambos materiales. Se ha utilizado para la determinación de la distribución granulométrica un equipo de medición por láser (Figura 36).

Tabla 11. Composición química del CP-Ti grado 2.

	<i>Ti</i>	<i>Mg</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>He</i>
% peso	99,7	0,009	0,09	0,006	0,029	0,362	0,01	0,013

Tabla 12. Composición química del Ti6Al4V.

	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>Fe</i>	<i>Zr</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>He</i>
% peso	88,83	6,62	4,55	0,02	0,03	0,55	0,5	0,3

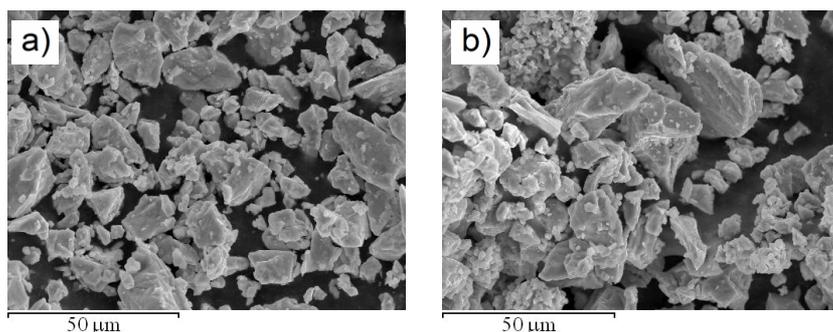


Figura 34: Micrografía SEM del polvo en estado de suministro de a) CP-Ti grado 2 y b) Ti6Al4V.

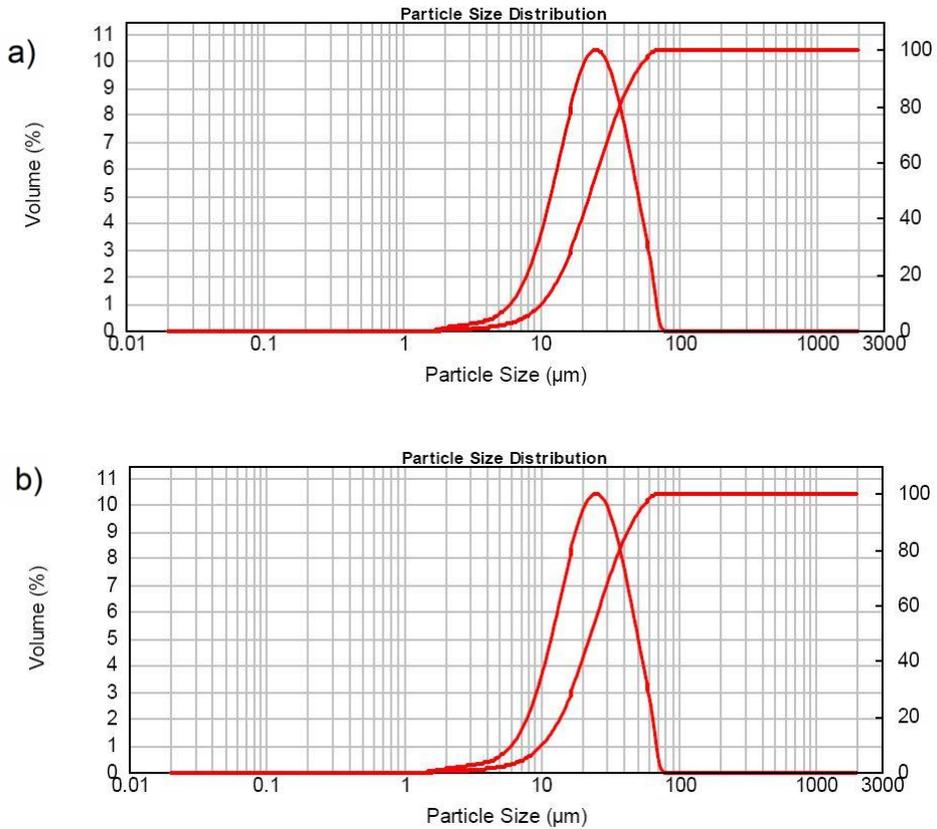


Figura 35: Distribución granulométrica del polvo en estado de suministro de a) CP-Ti grado 2 y b) Ti6Al4V.



Figura 36: Equipo de medida de tamaño de partícula mediante láser.

En cuanto al espaciador, se trata de cloruro sódico sintetizado en laboratorio comercializado por Alfa Aesar con una pureza del 98%.

La sal es primeramente machacada mediante una técnica de baja energía para que no se cree un polvo demasiado fino y se pueda aprovechar la fracción de tamaños que interesa. En este caso, el método escogido es un modo manual: un mortero de cristal (Figura 37). Posteriormente se tamiza utilizando una microtamizadora Fritsch Annalysette 3 PRO (Figura 38) con sendos tamices de 425 y 600 μm para poder obtener la fracción de partículas con tamaño comprendido entre ambos límites sin romper la sal. El material con tamaño superior a 600 μm se recupera y se vuelve a machacar. Con esta técnica se encuentra que aproximadamente se consigue aprovechar un tercio de la sal que se machaca, los otros dos tercios resultan de partículas más pequeñas. Los parámetros de tamizado a utilizar para dicha tamizadora teniendo en cuenta el tamaño de partícula son los fijados a continuación:

- Tiempo: 7 min
- Amplitud: 2,8
- Intervalo de parada: 2 seg.



Figura 37: Mortero de cristal.

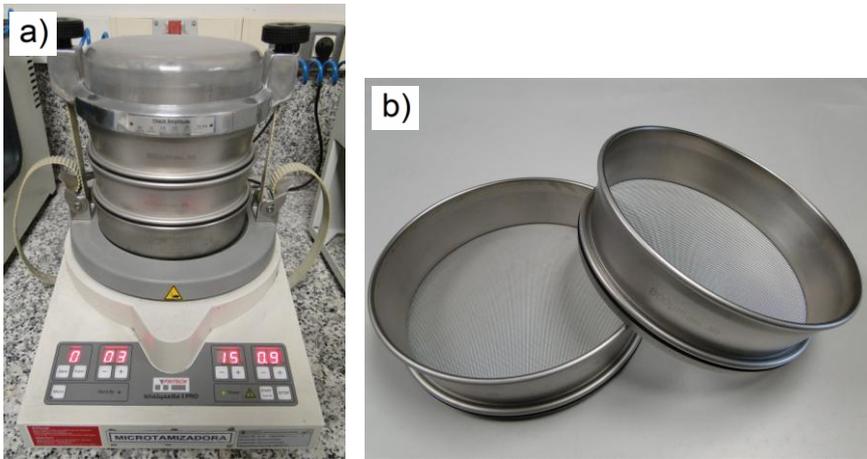


Figura 38: a) Microtamizadora Fritsch Annalysette 3 PRO; b) tamices Fritsch de 425 y 600 µm.

A continuación se procede con el cálculo de las fracciones en peso de Ti-CP, Ti6Al4V y NaCl necesarias para crear los seis materiales estudiados en el presente tesis de máster:

Tabla 13. Fracción en volumen y en peso de los materiales a crear.

Material	CP-Ti		Ti6Al4V		NaCl	
	%v	%p	%v	%p	%v	%p
CP-Ti +60%v NaCl	40	58,205	-	-	60	41,795
CP-Ti +70%v NaCl	30	47,151	-	-	70	52,849
CP-Ti +80%v NaCl	20	34,230	-	-	80	65,770
Ti6Al4V +60%v NaCl	-	-	40	57,646	60	42,354
Ti6Al4V +70%v NaCl	-	-	30	46,666	70	53,334
Ti6Al4V +80%v NaCl	-	-	20	33,792	80	66,208

Para pesar las cantidades de material necesarias se utiliza una balanza Alessandrini modelo P5 mostrada en la Figura 39 que tiene una capacidad de 250g y una precisión de 0,001g.



Figura 39: Balanza Alessandrini modelo P5.



Figura 40: Túrbula Bioengineering Inversina.

Una vez juntos los materiales en las proporciones adecuadas se procede a la mezcla en una Túrbula Bioengineering Inversina (Figura 40) durante 30 minutos con el objetivo de conseguir un material homogéneo pero sin fracturar las partículas de espaciador contenidas en la mezcla. Es por esto que se prefiere la túrbula y no un molino de bolas o cualquier otra técnica con mayor aporte energético.

Compactación

La compactación se realiza de acuerdo al tipo de probetas, el utillaje necesario cambia en función de si son de flexión o compresión. Las probetas de flexión son compactadas a presiones de 300, 400 y 500 MPa en una prensa hidráulica Instron modelo 432 (Figura 41a) usando una matriz flotante rectangular de dimensiones $12 \times 30 \text{ mm}^2$ (Figura 41b) de acuerdo a la norma UNE-EN ISO-3325. La cantidad de material añadido es suficiente como para alcanzar unos 6,5 mm de espesor de las probetas tras la compactación, de modo que resulta necesario una mayor cantidad de material por probeta a medida que se aumenta la presión de compactación, de acuerdo a la Tabla 14.

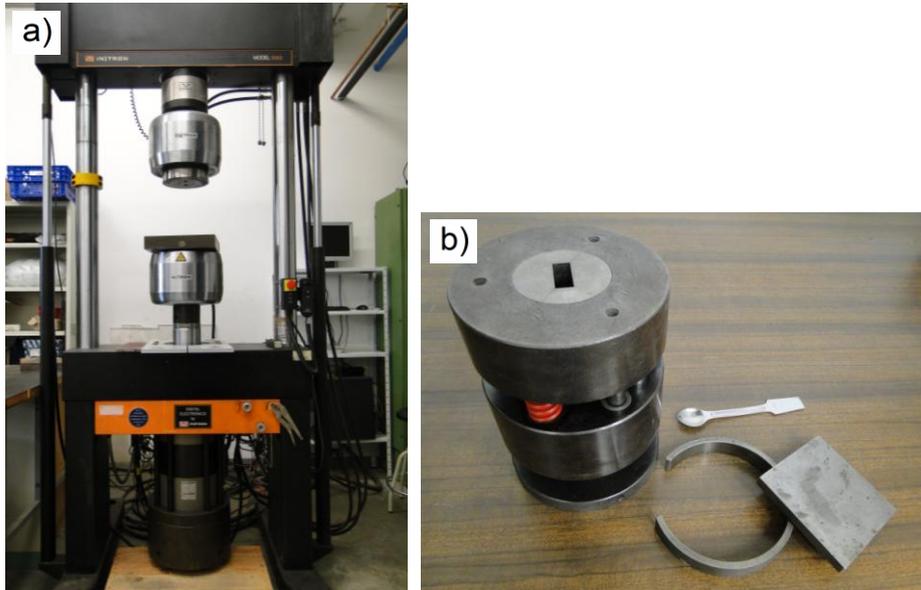


Figura 41: a) Prensa Instron modelo 432; b) matriz flotante rectangular de dimensiones $12 \times 30 \text{ mm}^2$ y utensilios de compactación.

Tabla 14. Peso de material necesario para crear compactos de flexión en función del tipo de material y la presión de compactación.

Material	Peso para alcanzar 6,5 mm de altura de probeta (g)		
	Pc=300 MPa	Pc=400 MPa	Pc=500 MPa
CP-Ti +60%v NaCl	5,9	6,2	6,5
CP-Ti +70%v NaCl	5,8	6,1	6,4
CP-Ti +80%v NaCl	5,7	5,8	6,2
Ti6Al4V +60%v NaCl	5,9	6,2	6,5
Ti6Al4V +70%v NaCl	5,8	6,1	6,4
Ti6Al4V +80%v NaCl	5,7	5,8	6,2

Para crear las curvas de compactación de los materiales se miden las probetas utilizando la nomenclatura de la Figura 42 y se relaciona el volumen con el peso de las muestras para así obtener la densidad (método geométrico). La determinación de la longitud se realiza con ayuda de un calibre (una medida por probeta); para el ancho se utiliza con un reloj comparador (se toman 3 medidas de cada probeta); y para el espesor también se utiliza un reloj comparador (5 medidas por probeta). Los datos son procesados mediante el uso del software Excel.

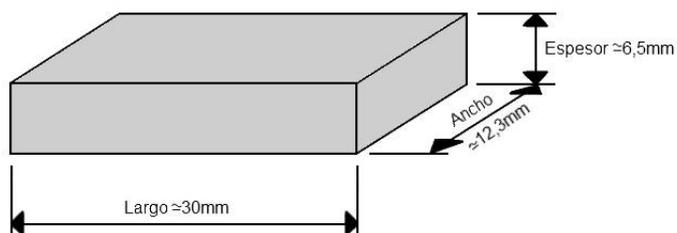


Figura 42: Medidas de una probeta de flexión en verde.

En cuanto a las probetas de compresión, son compactadas con una prensa manual Larzep modelo KC002013 (Figura 43) aplicando una presión de 400 MPa. Las probetas así obtenidas, de acuerdo con la norma ASTM E9-89a, son cilindros con dimensiones tras el compactado de 1cm de diámetro y aproximadamente 1cm de altura (Figura 44). Para crear dichos compactos es necesario aportar las cantidades de material recogidas en la Tabla 15.

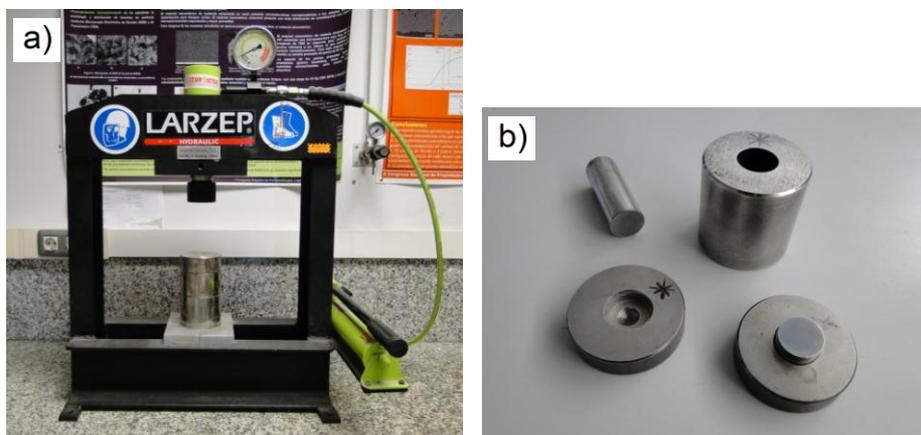


Figura 43: Útiles empleados en la compactación de probetas de compresión: a) Prensa uniaxial Larzep modelo KC002013 b) Matriz de 10 cm de diámetro.

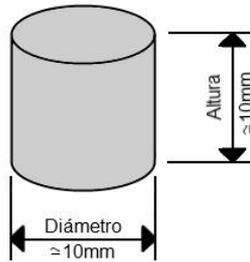


Figura 44: Medidas de una probeta de compresión en verde.

Tabla 15. Peso de material necesario para crear compactos de flexión a 400 MPa en función del tipo de material.

Material	Peso para alcanzar 6,5 mm de altura de probeta (g)
CP-Ti +60%v NaCl	2,0
CP-Ti +70%v NaCl	1,95
CP-Ti +80%v NaCl	1,87
Ti6Al4V +60%v NaCl	2,0
Ti6Al4V +70%v NaCl	1,95
Ti6Al4V +80%v NaCl	1,87

Eliminación del espaciador y sinterización

Una vez compactadas las muestras se procede en la siguiente fase a su consolidación. Para ello es necesario en primer lugar eliminar el espaciador que contienen creando así una espuma en verde, para acto seguido realizar la sinterización. Con este proceso se consigue darle a los compactos las propiedades finales que van a tener en servicio.

Eliminación del espaciador

La eliminación del NaCl se realiza en agua a temperatura ambiente durante 8 horas, cambiando el agua cada 2 horas, seguido de un secado en estufa

LTH5/60 a 110 °C durante 16 horas más. Es necesario repetir este ciclo 2 veces para garantizar una completa eliminación de la sal, especialmente en las probetas con menor porcentaje en espaciador (60%v). La cantidad de agua añadida debe superar con creces la cantidad necesaria para disolver toda la sal presente en las muestras para asegurar que no se sature durante las dos horas. En todo momento el agua debe cubrir perfectamente las probetas.

Para intentar minimizar el desmoronamiento de las probetas con 80%v de NaCl durante los cambios de agua ha de evitarse dejar caer el agua rápidamente en la cubeta para no crear corrientes. Ha de depositarse lo más cercana posible a los bordes. Para retirar el agua se usa un tubo flexible de diámetro pequeño cuyo principio se coloca bien cercano al suelo de la cubeta y a su vez lo más alejado posible de los compactos para así también ayudar a minimizar las corrientes creadas por la evacuación de agua. La parte final del desalojamiento del agua se lleva a cabo con ayuda de una jeringa de plástico como la mostrada en la Figura 45b.

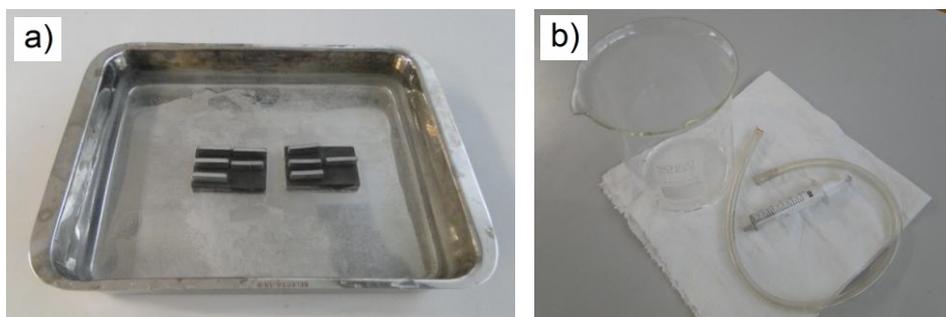


Figura 45: a) Bandeja con probetas b) Utensilios complementarios.



Figura 46: Estufa LTH5/60

Proceso de sinterizado

El proceso de sinterizado es común para todos los materiales y se realiza en un horno de vacío modelo HVT 15/75/450 (Figura 47) bajo presiones de 10^{-4} a 10^{-5} mbar. La temperatura durante el sinterizado asciende hasta $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ manteniéndose durante 2 horas, de acuerdo al ciclo de sinterizado representado en la Figura 19.



Figura 47: Horno Carbolite de vacío modelo HVT 15/75/450

Debido a la gran reactividad del titanio el sinterizado se lleva a cabo en tubo de alto vacío. Los soportes para la colocación de las probetas e introducción en el horno son fabricados en ZrO_2 ya que según los estudios previos este material presenta una muy baja reactividad con el titanio.

En el horno se introducen un máximo de 3 soportes de circona por ciclo de sinterizado, con un máximo a su vez de 8 probetas por soporte. Estas limitaciones se imponen para garantizar que todas las muestras se encuentren considerablemente cerca de la parte central del tubo de alto vacío y, por lo tanto, se asegura de este modo que la temperatura que alcanzan las probetas es la misma para todas ellas y coincide con la programada en el ciclo.

Tras el uso de los soportes es necesario proceder a su limpieza para evitar la contaminación de las muestras que se sintericen en el futuro sobre ellos. Para la limpieza se utiliza una arenadora Eco Plus de Dentalfarm con sistema Wafis de filtración integrado, como muestra la Figura 48.

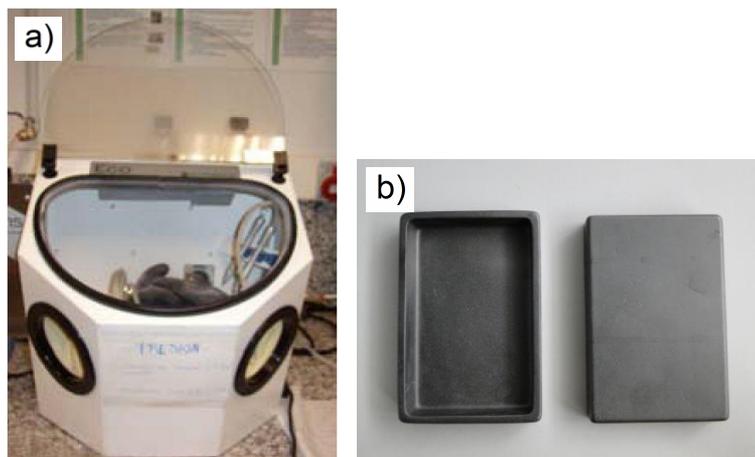


Figura 48: Limpieza soportes circona: a) Arenadora Eco Plus de Dentalfarm; b) Soporte de circona limpio.

Caracterización mecánica

Completada la etapa de sinterización se continúa la investigación con la fase de caracterización mecánica. En primer lugar resulta necesario determinar las dimensiones principales de las muestras sinterizadas, tomando para el caso de las probetas de flexión: una medida de la longitud (l), tres medidas del ancho (a) y cinco medidas del espesor (e), denominados según la Figura 49a. Para las probetas de compresión se realizan tres medidas de la altura (h) y tres del diámetro (d) (Figura 49b). El promedio de estas medidas resulta necesario para evaluar las propiedades mecánicas de los materiales.

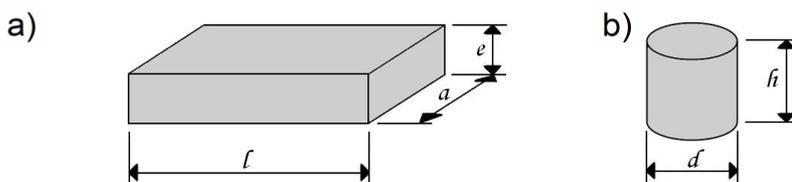


Figura 49: Dimensiones de los compactos: a) Flexión; b) Compresión

Flexión a tres puntos

Los ensayos de flexión a tres puntos se llevan a cabo de acuerdo con la norma UNE-EN ISO-3325 en la máquina universal de ensayos Instron modelo 4204 de

la Figura 50. La velocidad de cruceta es de 0,5 mm/min y la resistencia a flexión se expresa de acuerdo a la Ecuación 4, donde F es la fuerza aplicada en el centro de la probeta, a es el ancho de la probeta, e el espesor y l es la separación existente entre los puntos de apoyo laterales de la probeta.

$$\sigma_F = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot a \cdot e^2} \quad (4)$$

Teniendo en cuenta que la deformación se puede definir de acuerdo a la Ecuación 5 se describe la rigidez a flexión como la división entre la resistencia máxima y la deformación, Ecuación 6. Esta es la expresión de la rigidez para una viga biapoyada cargada en el centro. En estas ecuaciones e representa el espesor de la probeta, a es el ancho, $despl$ es el desplazamiento en el punto calculado y l es la distancia entre los puntos de apoyo en el ensayo de flexión.

Se habla de rigidez y no de módulo de elasticidad porque para metales porosos se produce cierta plasticidad en el tramo elástico y consecuentemente la ley de Hook no tiene validez [Schatt].

$$\varepsilon = \frac{6 \cdot e \cdot displ}{l^2} \quad (5)$$

$$Rig_F = \frac{F \cdot l^3}{4 \cdot a \cdot displ \cdot e^3} \quad (6)$$

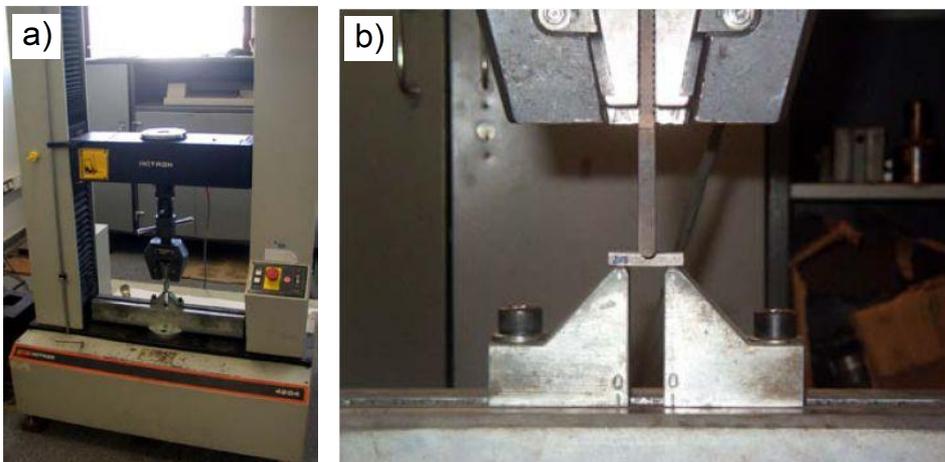


Figura 50 a) Máquina universal de ensayos Instron modelo 4204; b) Detalle de colocación de la probeta de flexión.

Del ensayo de flexión a tres puntos se obtendrán gráficos de fuerza-desplazamiento como el que se muestra en la Figura 51. La zona de acomodamiento es el tramo en que la probeta y los platos se acomodan hasta que empieza a transmitirse la carga satisfactoriamente. La aparición de esta zona está ligada al equipo de ensayo y por lo tanto no se puede evitar pero sí corregir. Para ello se traza la recta que mejor se ajuste a la pendiente de la curva y del punto de corte de dicha recta con el eje de abscisas se obtiene la corrección del pie, es decir, el valor de desplazamiento que ha de restársele a los siguientes para compensar el efecto y desestimar así la existencia de la zona de acomodamiento.

La pendiente de la recta de proporcionalidad es la rigidez y se puede calcular de acuerdo a la Ecuación 6, tal y como se ha comentado anteriormente. La resistencia a flexión se calculará de acuerdo a la Ecuación 4 y el valor de fuerza asociado será el mostrado como F_{max} en la Figura 51. En cuanto a la energía absorbida durante el ensayo (E_{abs}) se define como el área encerrada bajo la curva del ensayo y para su cálculo se aproxima a la forma de un triángulo teniendo en cuenta la recta de proporcionalidad estimada, es decir, teniendo en cuenta la corrección del pie.

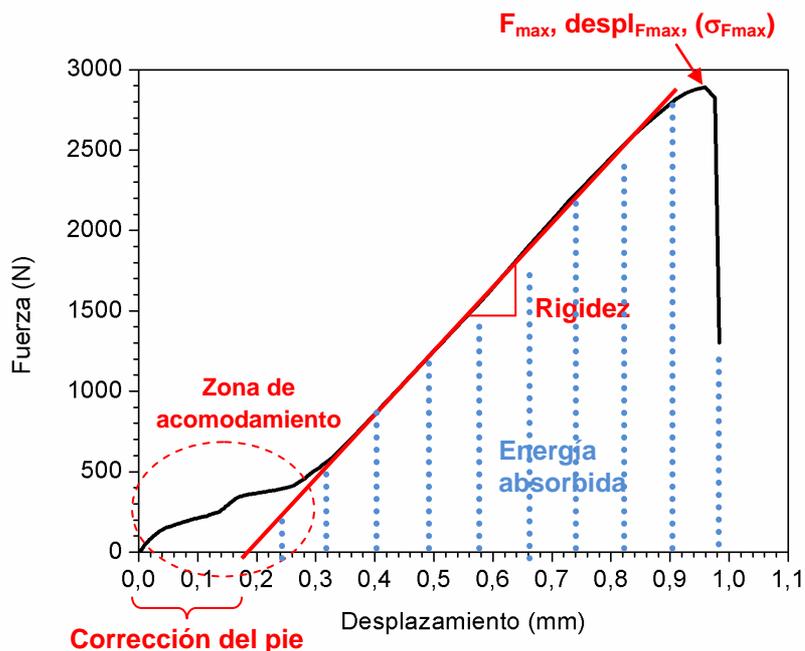


Figura 51: Curva fuerza-desplazamiento en ensayo de flexión a tres puntos para CP-Ti con 60%v de espaciador compactado a 500MPa.

Los valores teóricos tanto de la máxima resistencia a flexión como de la rigidez para el ensayo de flexión a tres puntos medidos sobre chapa densa (sin espaciador) de Ti y Ti6Al4V fueron hallados por C. Tojal et al. en estudios previos. La máxima resistencia a flexión resultó ser de 1432 MPa para el Ti y 1866 MPa para el Ti Ti6Al4V; mientras que la rigidez a flexión se encontró 29013 MPa para el Ti y 20563 MPa para el Ti6Al4V. Teniendo en cuenta esta información se podrán relativizar los valores obtenidos para las espumas respecto a los de chapa y conocer así la reducción de propiedades alcanzada con el método de espaciadores.

Compresión uniaxial

Las probetas de compresión se ensayan con la misma máquina universal de ensayos de acuerdo esta vez a la norma ASTM E9-89 y con el uso de extensómetro. El detalle del montaje del ensayo de compresión se muestra en la Figura 52, al que es necesario luego añadir el extensómetro. La velocidad de la cruceta fue en este caso 0,2 mm/min y se llega a una extensión máxima de 2,5 mm. Se limita el desplazamiento máximo a esta separación como distancia de seguridad, para evitar posibles problemas de choques entre platos. Las probetas de flexión que resultaron degradadas durante la etapa de eliminador del espaciador y sinterización no se ensayan por no ser representativas del material que se pretende crear.



Figura 52: Detalle de montaje para ensayo de compresión.

Del ensayo de compresión uniaxial se recogen los datos de fuerza y desplazamiento de modo que da lugar a la creación de gráficos como el mostrado en la Figura 53. Al igual que en el ensayo de flexión a tres puntos, al principio del ensayo aparece una zona de acondicionamiento en la que la probeta y los pla-

tos mientras se crea una buena superficie de transmisión de carga. Se trata de un efecto común a ambos ensayos porque está asociado a la máquina de ensayos donde se realizan.

La pendiente de la recta de proporcionalidad elástica presentada en rojo la Figura 53 se considera la rigidez a compresión. Se denominará tensión en el límite elástico umbral a la tensión que indica el final de la proporcionalidad entre tensión y deformación, o lo que es equivalente, entre fuerza y desplazamiento. La resistencia máxima alcanzada en el ensayo se asocia con el punto más elevado de la curva pero ha de tenerse en cuenta que como el ensayo se paraliza antes de la rotura de la probeta estos valores considerados “máximos” no son los máximos de resistencia real de los compactos. Para poder comparar los valores de resistencia a compresión entre materiales se decide tomar un valor de deformación alcanzado por todas las probetas y comparar los valores de tensión medidos para cada uno de los compactos a dicha deformación, que será del 24%. No se tendrán en cuenta los valores de rigidez ya que las probetas tienen un tamaño demasiado pequeño y no se considera que los resultados obtenidos para este parámetro sean significativos y representativos aunque sí sería interesante evaluar su tendencia comparando los valores entre distintos grados de porosidad.

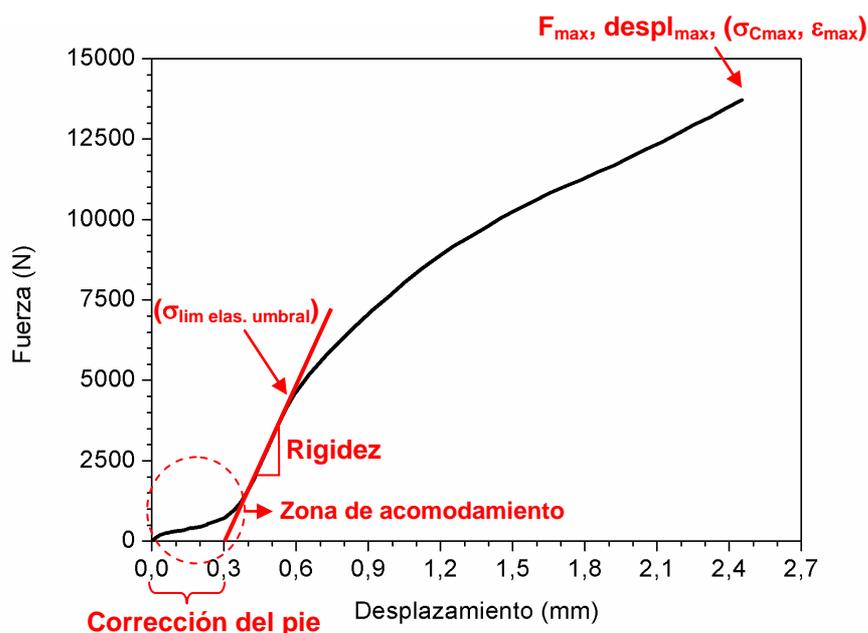


Figura 53: Curva fuerza-desplazamiento en ensayo de compresión para CP-Ti con 60%v de espaciador compactado a 400MPa.

Caracterización microestructural

Siguiendo a la caracterización mecánica se continúa con la caracterización microestructural con el fin de obtener información que ayude a entender mejor el comportamiento de material. En esta fase se incluye el estudio de la densidad, porosidad, microestructura y superficies de fractura.

Determinación de la porosidad

Existen múltiples formas para determinar la porosidad, entre las cuales se escoge para esta investigación la determinación geométrica, el ensayo de Arquímedes en parafina y agua y el análisis de imagen.

El ensayo de Arquímedes en agua de acuerdo a la norma ASTM C 373–88 permite determinar la densidad, porosidad total e interconectada. Para su realización se toman probetas procedentes de los ensayos a flexión ya que apenas han sufrido deformación y por lo tanto representan bien la estructura de las espumas. En primer lugar resulta necesario eliminar por completo la humedad que puedan contener. El secado se realiza en la Estufa LTH5/60 de la Figura 46. A continuación se procede al pesado de las muestras en una balanza Alessandrini modelo P5, Figura 39.

Durante 5 horas se mantienen las probetas en un matraz aforado con agua a 100 °C y con agitación. El calentamiento se produce en un agitador magnético Selecta modelo Agimatic-E según muestra la Figura 54. Pasado este tiempo se deja reposar las muestras en el agua durante 24 horas a temperatura ambiente antes de proceder a su pesado en húmedo y finalmente a su pesado sumergido en agua destilada. El montaje de Arquímedes utilizado para ello se muestra en la Figura 55. La temperatura del agua destilada se mide para tenerla en cuenta a la hora del cálculo del empuje realizado por el agua función de su densidad.

La determinación de la porosidad total también se realiza siguiendo la metodología de Arquímedes en parafina (norma UNE-EN ISO 2738). Al igual que en el caso de la determinación de la porosidad por el método de Arquímedes en agua se introducen las muestras en estufa a 110 °C para eliminar la humedad y se pesaran posteriormente. Tras esto se sumergen durante 40 minutos en un matraz aforado dispuesto sobre un agitador magnético que contiene parafina previamente calentada a 105 °C. Una vez sumergidas las muestras han de agitarse cada 5 minutos con ayuda de una varita de vidrio con el objetivo de que la parafina penetre bien en los poros del material esponjoso. Se considera que 40 minutos es un tiempo que garantiza el correcto llenado de los poros de parafina, puesto que hasta los 30 minutos aproximadamente sigue saliendo alguna burbuja cuando se agita. Transcurrido este tiempo se extraen las mues-

tras una por una con ayuda de una pinza y se secan exteriormente de un modo rápido con ayuda de papel para eliminar el exceso de parafina presente en el exterior de la muestra. Han de dejarse enfriar durante 15 minutos y seguidamente ya se puede proceder con el pesado de las muestras llenas de parafina en seco y por último sumergidas en agua. Habrá de medirse la temperatura del agua con ayuda de un termómetro para la determinación de su densidad.

Los datos obtenidos en ambos procesos de determinación de la porosidad y densidad se procesaron con ayuda del software Excel.



Figura 54: Agitador magnético Selecta modelo Agimatic-E.

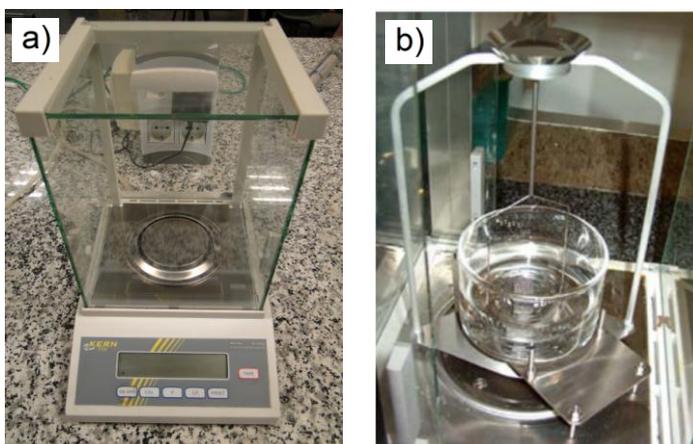


Figura 55: a) Balanza electrónica KERN 770; b) instrumental para la determinación del peso en agua Sartorius YDK01.

Para la obtención de la porosidad de acuerdo al método de análisis de imagen se utiliza el software Visilog. Se trata de un programa que permite la binarización de la imagen de acuerdo a un rango de tonalidades definidas por el usuario que fijan la coloración de los poros (Figura 56). De este modo se separan en dos colores poros y resto del material. Además se produce un proceso de adecuación de los poros a la realidad en cuanto a morfología, tamaño, etc. Una vez la imagen ya esté con un aspecto adecuado se realiza un recuento del área ocupada por cada componente: porosidad y metal base. A través de esta medida se puede calcular la porosidad como porcentaje de área ocupada por poros respecto a la total y en microscopía se utilizan estas imágenes para examinar la morfología y distribución de la porosidad.



Figura 56: Determinación de la porosidad mediante análisis de imagen en Visilog, a) Imagen original, b) Imagen binarizada, c) Imagen binarizada corregida.

Preparación metalográfica

Para poder observar las porosidades y analizar la microestructura es necesario preparar las probetas antes. De ahí que la etapa de preparación metalográfica resulte imprescindible y tenga gran importancia.

En primer lugar ha de procederse al corte de las probetas de flexión mediante la cortadora de precisión Struers Acuttom-5, Figura 57, obteniéndose por un lado la muestra representativa de la superficie de fractura y por otro un rectángulo para observación de la porosidad y microestructura en el microscopio de acuerdo a lo dispuesto en la Figura 30 del capítulo de Planificación. Los parámetros utilizados para el corte de las muestras son:

- Modelo de disco: 355CA
- Presión: Media
- Velocidad de avance: 0,0005 mm/min
- Velocidad del disco: 3000 rpm.

Se trata de un disco de gran dureza con un avance lento para asegurar la precisión y evitar el sobrecalentamiento. Se acompaña de una velocidad de giro lo más alta posible para generar un corte lo más limpio posible.



Figura 57: a) Cortadora de precisión Struers Accutom-5.

El siguiente paso consiste en embutir las muestras con ayuda de una embutidora Struers LaboPress-3 mostrada en la Figura 58. Para ello las muestras se rodean de polvo de PMMA que posteriormente se polimeriza bajo la aplicación conjunta de calor y presión. Con esto se consiguen cilindros de 25 mm de diámetro y aproximadamente 1,5 cm de alto.

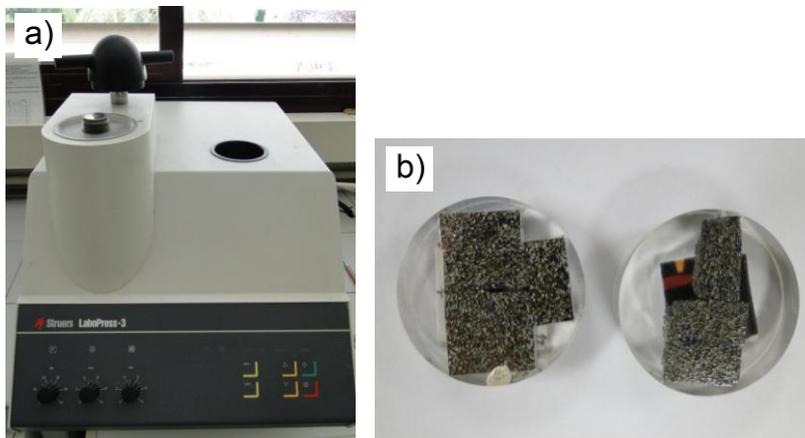


Figura 58: a) Embutidora Struers LaboPress-3; b) Muestras embutidas

Una vez cortadas las muestras se prosigue con el desbaste, que engloba tres etapas basadas en la utilización de papeles abrasivos de carburo de silicio de distintas rugosidades: 500, 1000 y 4000 grid. Esto se lleva a cabo en una desbastadora/pulidora de discos giratorios marca Struers LaboPol-21 (Figura 59). Una vez terminado el pulido se procede a la limpieza de la muestra aplicando solución jabonosa sobre la muestra e introduciéndola a continuación en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos.

En la fase de pulido se utiliza pasta de diamante de 3 μm seguida de otra etapa de aplicación de una fase de sílice coloidal (Mastermet de 0,06 μm diluido en 20% de peróxido de oxígeno) con ayuda de una pulidora automática Struers Labopol-5, Figura 60. Al final del pulido se repitió el proceso de limpieza con solución jabonosa e introducción en baño de ultrasonidos por un tiempo no inferior a 5 minutos. Las muestras así preparadas quedan así listas para ser observadas en microscopía óptica para la determinación de la porosidad.



Figura 59: Desbastadora/pulidora de discos giratorios Struers LaboPol-21.



Figura 60: Pulidora automática Struers LaboPol-5.

Finalmente, el ataque de las probetas se realiza con reactivo Kroll's (3 ml de HF, 6 de HNO₃ y 100 ml de agua) durante 10 segundos aproximadamente: se aplica de dos en dos segundos y se comprueba con ayuda del microscopio óptico (Figura 61) si la microestructura está suficientemente revelada, si lo está se da por finalizado el ataque y si no se repite el proceso de ataque durante otros dos segundos más y se vuelve a comprobar la apariencia de la superficie.

Microscopía

Tanto para la observación de la porosidad como para la determinación de la microestructura en las probetas posteriormente atacadas con reactivo Kroll's se utiliza un microscopio metalográfico Nikon Microphot FX, Figura 61.



Figura 61: Microscopio metalográfico Nikon Microphot FX.

Las microestructura obtenidas son las típicas para estos metales enfriados lentamente, Figura 62. El CP-Ti presenta granos equiaxiales de fase alfa mientras que el Ti6Al4V está formado por una estructura acicular de fases $\alpha+\beta$. El tamaño de los granos de α para el CP-Ti está comprendido generalmente entre los 50 y 200 μm mientras que las acículas del Ti6Al4V generalmente no superan las 150 μm de largo.

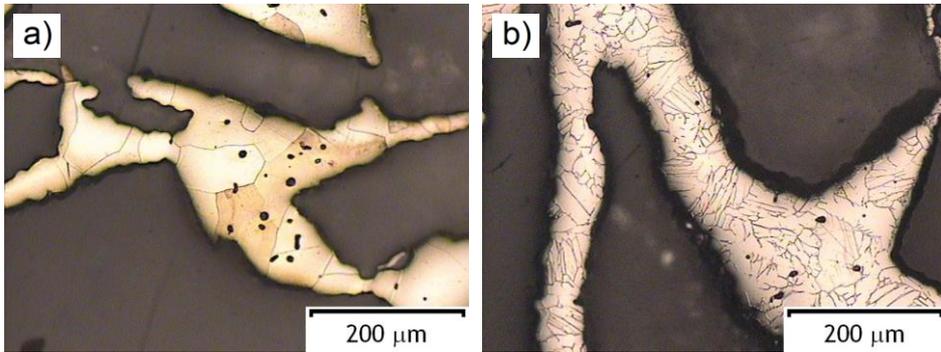


Figura 62: Microestructura de espumas con 80%v NaCl a) CP-Ti, b) Ti6Al4V.

En el caso de las superficies de fractura es necesario recurrir a microscopía electrónica de barrido, utilizando para ello un microscopio JEOL JSM6300 (Figura 63) para la determinación de la morfología y topografía superficial de las superficies de fractura y cuellos de unión. También se prueba la observación de la microestructura con microscopía electrónica pero en especial para el CP-Ti se encuentra dificultades para revelar la microestructura, por ello se prefiere mostrar en este trabajo de investigación las imágenes microestructurales obtenidas en el microscopio óptico.



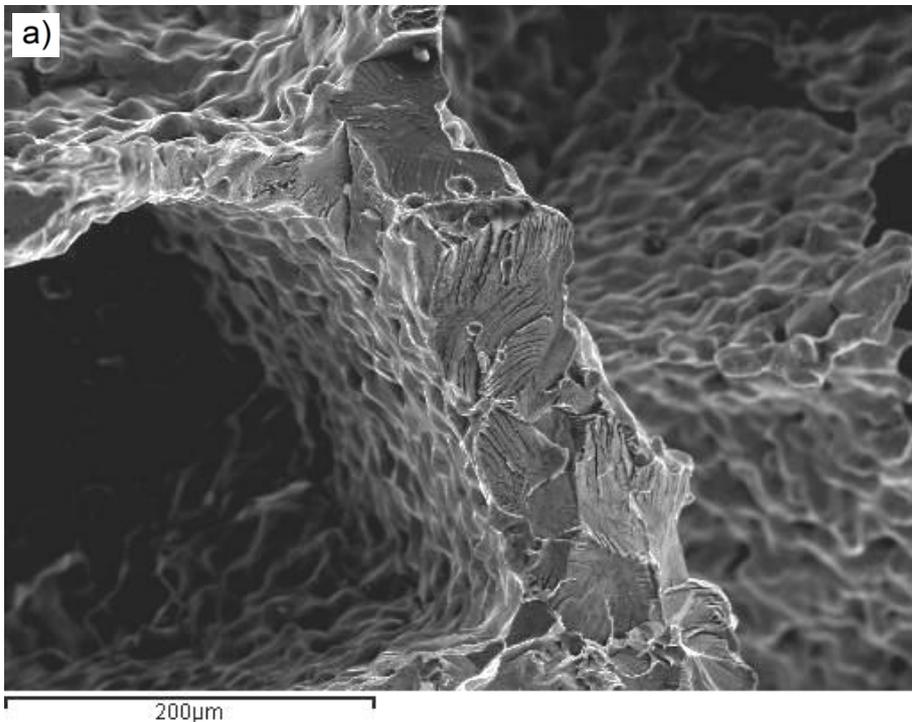
Figura 63: Microscopio JEOL JSM6300.

Las superficies de fractura de ambos metales base, CP-Ti y Ti6Al4V, poseen superficies de fractura similares en cuanto a que el mecanismo principal de

rotura es el de clivaje, tal y como indican los ríos. La diferencia entre ambas superficies reside en que en cierto modo se revela la microestructura, pudiéndose apreciar formas aciculares en el caso del Ti6Al4V y para el CP-Ti en ocasiones se delimita el límite de grano equiaxial.

La sinterabilidad parece buena en ambos casos, no habiendo partículas muy poco unidas sino que están formando un material compacto. Pese a esto se conoce que la sinterabilidad del CP-Ti es generalmente mayor que la del Ti6Al4V.

En cuanto a los cuellos de unión se aprecia que el CP-Ti tiene mayor facilidad para posicionarse adoptando mejor la forma de la partícula espaciadora. Los cuellos son considerablemente estrechos por lo que el efecto de un buen sinterizado es determinante para garantizar una buena resistencia.



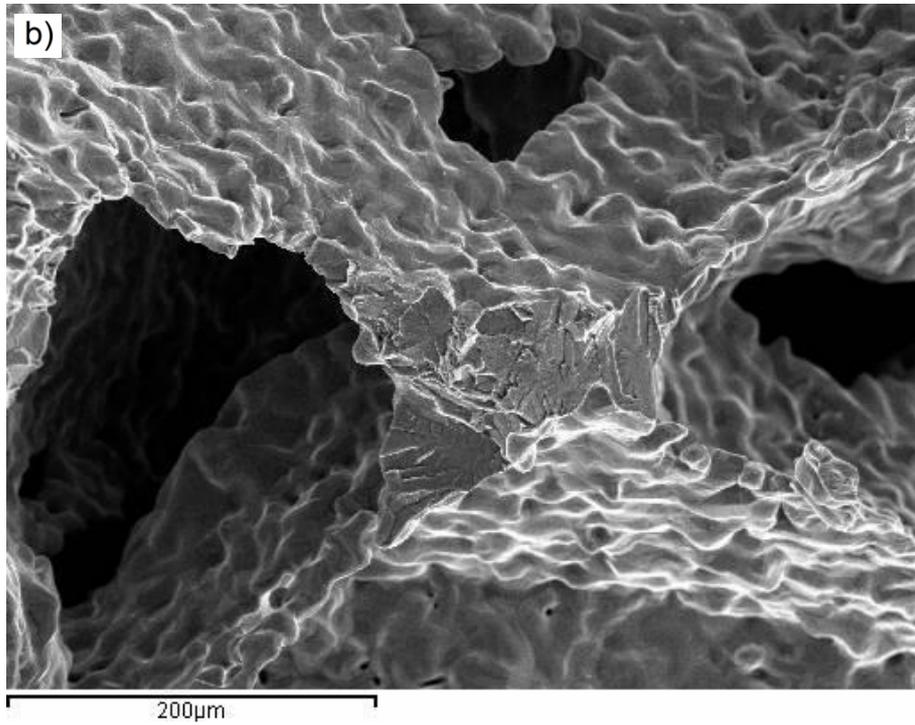


Figura 64: Imagen SEM de espumas con 70%v NaCl a) CP-Ti b) Ti6Al4V.

Resultados

Resultados

Los resultados obtenidos se organizarán en base a las fases que se han tenido que desarrollar en la tesis, siguiendo la misma estructura que la definida en la planificación de la investigación y continuada en el desarrollo experimental. Se muestran en primer lugar los resultados obtenidos de los estudios preliminares de las curvas de compactación a lo que sigue el estudio de eliminación del espaciador, para, en segundo lugar, dar paso a la recogida de los datos extraídos en los ensayos de flexión a tres puntos y compresión. Por último se profundizará en las propiedades microestructurales, empezando por la evaluación de la porosidad y densidad de acuerdo a distintos métodos de caracterización de estas propiedades. Asimismo, se presentarán imágenes representativas de la porosidad y de la microestructura. Los datos referentes a los dos tipos de materiales base (CP-Ti y Ti6Al4V) se comparan simultáneamente para generar una mejor perspectiva comparativa entre ambos.

Mezcla y compactación

Con el fin de evaluar el comportamiento del sistema de polvos bajo la aplicación de una carga se determinó la relación entre la presión de compactación y la densidad obtenida para las probetas de flexión, tal y como se muestra en la Figura 65. La medición de la densidad se realizó de acuerdo al método geométrico (relación del volumen y peso de los compactos).

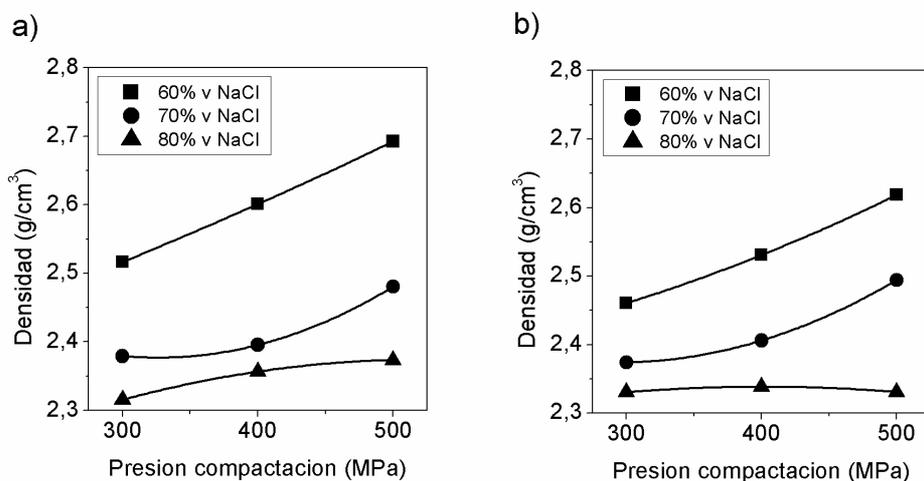


Figura 65: Curvas de compactación para a) CP-Ti y b) Ti6Al4V.

Eliminación del espaciador y sinterización

Concluida la fase de compactación se elimina el espaciador para crear así el material el marrón y seguidamente sinterizarlo para darle la resistencia mecánica final.

El proceso de eliminación del espaciador fue estudiado de acuerdo al proceso mostrado en la Figura 66. Durante el primer día se observa una rápida disolución del NaCl en agua, tendiéndose a alcanzar un plateau. Después de ocho horas en agua la eliminación del espaciador progresa hasta niveles del 90%.

Al finalizar el primer ciclo de secado se observó que las muestras, especialmente las de menor contenido en espaciador, 60%v, presentaban partículas de espaciador depositadas a modo de capa sobre la superficie exterior. Debido a esto, se consideró necesaria la repetición del ciclo de disolución en agua y secado durante un segundo día, con el fin de completar la eliminación de la sal. En esta segunda etapa se alcanzó la total eliminación de la sal y tras el secado las muestras presentaron un aspecto correcto, sin coloración blanquecina en el exterior.

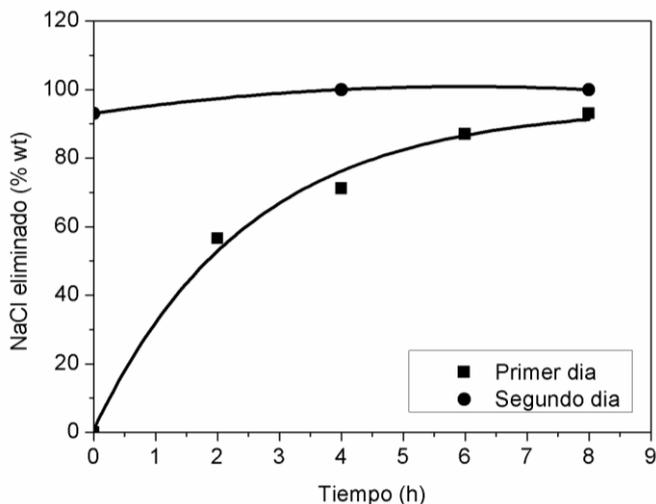


Figura 66: Disolución del NaCl en agua.

Caracterización mecánica

Los resultados obtenidos en la caracterización mecánica se organizan en base al tipo de probeta ensayada (flexión y compresión), dividiéndose los ensayos en flexión a tres puntos y compresión uniaxial.

Flexión a tres puntos

Los ensayos de flexión a tres puntos se recogen en las siguientes Figuras, 67 a 72, que se organizan en base al tipo de metal y a su contenido en espaciador.

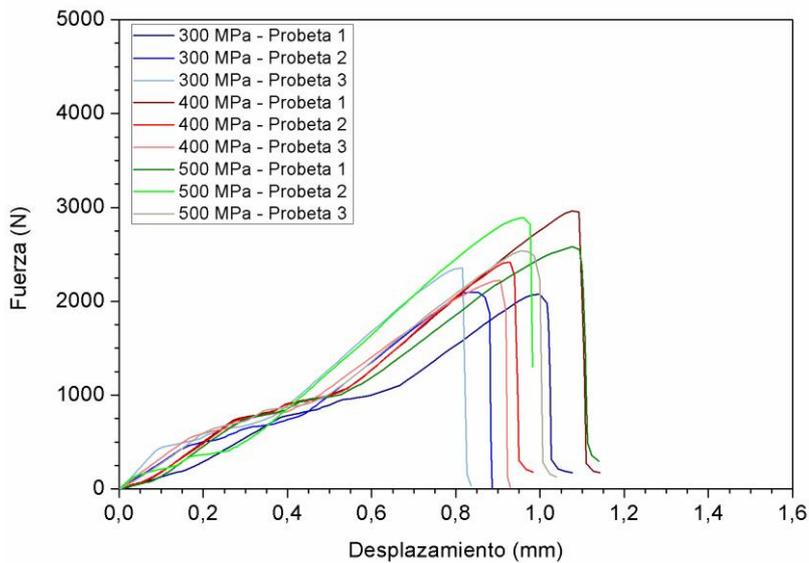


Figura 67: Curva fuerza-desplazamiento en ensayo de flexión a tres puntos para CP-Ti con 60%v de espaciador compactado a 300, 400 y 500MPa.

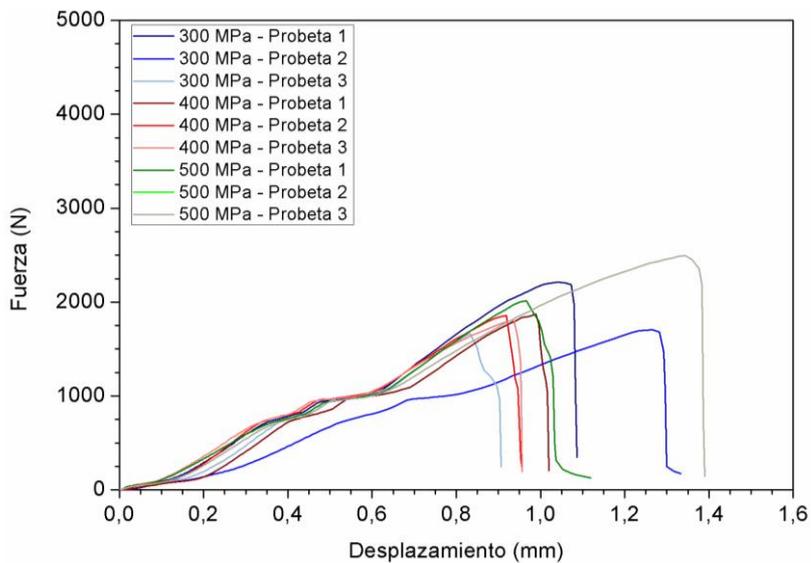


Figura 68: Curva fuerza-desplazamiento en ensayo de flexión a tres puntos para CP-Ti con 70%v de espaciador compactado a 300, 400 y 500 MPa.

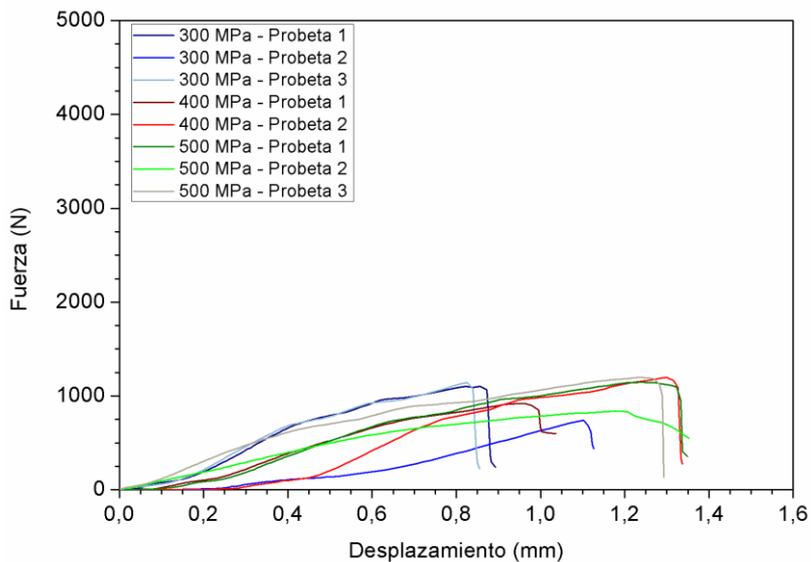


Figura 69: Curva fuerza-desplazamiento en ensayo de flexión a tres puntos para CP-Ti con 80%v de espaciador compactado a 300, 400 y 500 MPa.

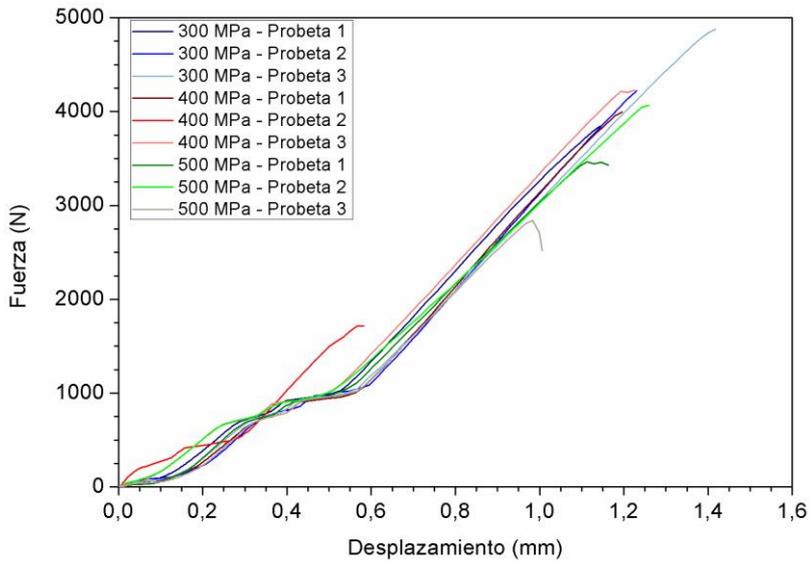


Figura 70: Curva fuerza-desplazamiento en ensayo de flexión a tres puntos para Ti6Al4V con 60%v de espaciador compactado a 300, 400 y 500 MPa.

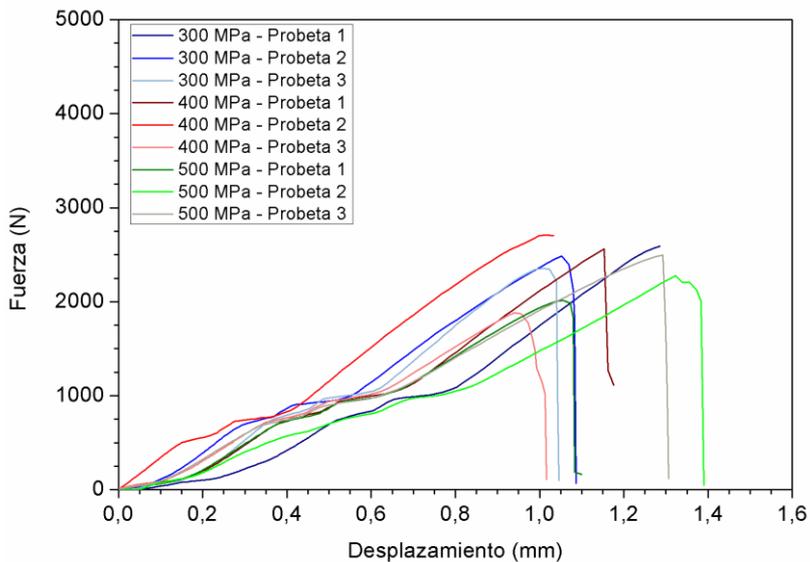


Figura 71: Curva fuerza-desplazamiento en ensayo de flexión a tres puntos para Ti6Al4V con 70%v de espaciador compactado a 300, 400 y 500 MPa.

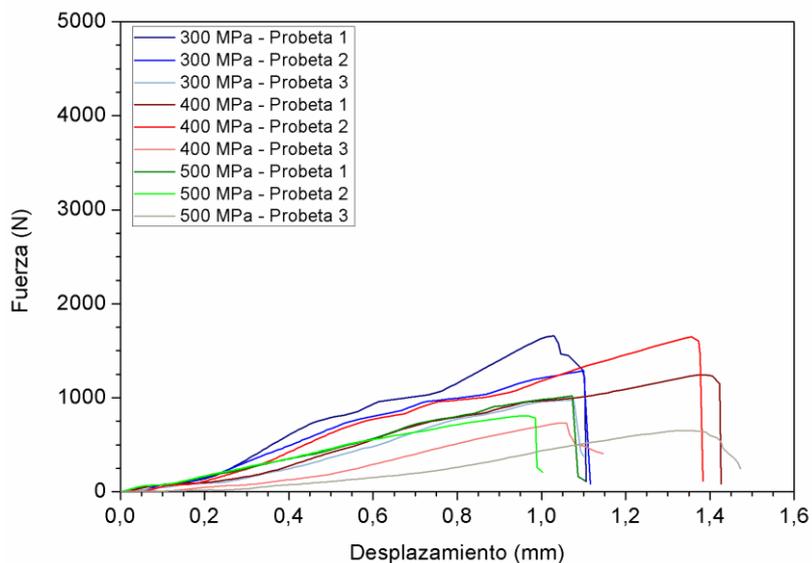


Figura 72: Curva fuerza-desplazamiento en ensayo de flexión a tres puntos para Ti6Al4V con 80%v de espaciador compactado a 300, 400 y 500 MPa.

La conversión de las curvas fuerza-desplazamiento en los datos recogidos en las Tablas 16 y 17 se realiza de acuerdo a las Ecuaciones 4, 5 y 6 y en base a la Figura 51. En las tablas se incluye, además de la carga y extensiones máximas, la resistencia a flexión, la energía absorbida hasta rotura, la rigidez a flexión y la rigidez relativa respecto a la rigidez del metal en forma de chapa obtenida por forja.

Tabla 16. Resultados de ensayos de flexión a tres puntos para el CP-Ti.

%NaCl	Pc (MPa)	Muestra	F_{max} (KN)	ε_{max} (mm/mm)	σ_{Fmax} (MPa)	Energía_{abs} (J)	Rig_F (MPa)	E_{rel} (E/E_{Ti})
60	300	1	2,074	0,056	238	0,76	3940	0,192
		2	2,098	0,052	228	0,68	4486	0,218
		3	2,356	0,052	241	0,75	4978	0,242
		<i>Media</i>	<i>2,176</i>	<i>0,053</i>	<i>235</i>	<i>0,73</i>	<i>4468</i>	<i>0,217</i>
	400	1	2,964	0,070	263	1,21	3671	0,179
		2	2,415	0,055	211	0,78	3564	0,173
		3	2,221	0,061	206	0,81	3418	0,166
		<i>Media</i>	<i>2,533</i>	<i>0,062</i>	<i>227</i>	<i>0,93</i>	<i>3551</i>	<i>0,173</i>
	500	1	2,583	0,093	219	0,32	3028	0,147
		2	2,892	0,068	241	1,16	3801	0,185
		3	2,537	0,068	212	0,95	3416	0,166
		<i>Media</i>	<i>2,671</i>	<i>0,076</i>	<i>224</i>	<i>0,81</i>	<i>3415</i>	<i>0,166</i>
70	300	1	2,211	0,067	188	0,86	2813	0,137
		2	1,702	0,090	142	0,87	1639	0,080
		3	1,665	0,048	134	0,45	2518	0,122
		<i>Media</i>	<i>1,860</i>	<i>0,068</i>	<i>155</i>	<i>0,73</i>	<i>2323</i>	<i>0,113</i>
	400	1	1,870	0,060	145	0,60	2044	0,099
		2	1,859	0,061	139	0,60	2057	0,100
		3	1,800	0,085	140	0,19	2178	0,106
		<i>Media</i>	<i>1,843</i>	<i>0,068</i>	<i>142</i>	<i>0,55</i>	<i>2093</i>	<i>0,102</i>
	500	1	2,017	0,066	135	0,90	1872	0,091
		2	2,494	0,104	176	0,18	1664	0,081
		3	2,494	0,103	166	0,18	1522	0,081
		<i>Media</i>	<i>2,335</i>	<i>0,091</i>	<i>159</i>	<i>0,42</i>	<i>1686</i>	<i>0,084</i>

%NaCl	Pc (MPa)	Muestra	F_{max} (KN)	ε_{max} (mm/mm)	σ_{Fmax} (MPa)	Energía_{abs} (J)	RigF (MPa)	E_{rel} (E/E_{ti})
80	300	1	1,103	0,065	94	0,40	2167	0,105
		2	0,739	0,059	60	0,23	998	0,049
		3	1,141	0,071	98	0,47	2192	0,107
		<i>Media</i>	<i>0,994</i>	<i>0,065</i>	<i>84</i>	<i>0,37</i>	<i>1786</i>	<i>0,087</i>
	400	1	0,920	0,071	74	0,38	1326	0,065
		2	1,195	0,089	94	0,60	1728	0,084
		3	-	-	-	-	-	-
		<i>Media</i>	<i>1,058</i>	<i>0,080</i>	<i>84</i>	<i>0,49</i>	<i>1527</i>	<i>0,050</i>
	500	1	1,145	0,102	79	0,65	1138	0,055
		2	0,837	0,111	59	1,05	699	0,034
		3	1,198	0,117	83	0,73	1281	0,062
		<i>Media</i>	<i>1,060</i>	<i>0,110</i>	<i>74</i>	<i>0,81</i>	<i>1040</i>	<i>0,051</i>

Tabla 17. Resultados de los ensayos de flexión a tres puntos para el Ti6Al4V.

%NaCl	Pc (MPa)	Muestra	F max (KN)	ε max (mm/mm)	σ_F (MPa)	Energía_{abs} (J)	Rig_F (MPa)	E_{rel} (E/E_{Ti})
60	300	1	3,844	0,073	343	1,56	4650	0,160
		2	4,221	0,075	385	1,83	5176	0,178
		3	4,881	0,096	414	2,60	4306	0,148
		<i>Media</i>	<i>4,316</i>	<i>0,081</i>	<i>381</i>	<i>2,00</i>	<i>4711</i>	<i>0,162</i>
	400	1	3,996	0,077	306	1,63	4120	0,142
		2	1,716	0,037	130	0,35	3760	0,130
		3	4,228	0,086	330	1,94	3946	0,136
		<i>Media</i>	<i>3,313</i>	<i>0,067</i>	<i>255</i>	<i>1,31</i>	<i>3942</i>	<i>0,136</i>
	500	1	3,464	0,081	243	1,47	3094	0,107
		2	4,070	0,097	282	2,01	2830	0,098
		3	2,839	0,062	201	0,96	3321	0,114
		<i>Media</i>	<i>3,458</i>	<i>0,080</i>	<i>242</i>	<i>1,48</i>	<i>3081</i>	<i>0,106</i>
70	300	1	2,594	0,074	210	1,07	2782	0,096
		2	2,488	0,072	207	1,03	2859	0,099
		3	2,356	0,061	194	0,81	3174	0,109
		<i>Media</i>	<i>2,479</i>	<i>0,069</i>	<i>204</i>	<i>0,97</i>	<i>2938</i>	<i>0,101</i>
	400	1	2,561	0,073	205	1,03	2889	0,100
		2	2,710	0,081	208	1,18	2807	0,097
		3	1,882	0,065	140	0,67	2104	0,073
		<i>Media</i>	<i>2,384</i>	<i>0,073</i>	<i>184</i>	<i>0,96</i>	<i>2600</i>	<i>0,090</i>
	500	1	2,017	0,076	137	0,80	1694	0,058
		2	2,280	0,092	158	1,15	1633	0,056
		3	2,498	0,105	162	1,30	1536	0,053
		<i>Media</i>	<i>2,265</i>	<i>0,091</i>	<i>152</i>	<i>1,08</i>	<i>1621</i>	<i>0,056</i>

%NaCl	Pc (MPa)	Muestra	F max (KN)	ε max (mm/mm)	σ_F (MPa)	Energía_{abs} (J)	Rig_F (MPa)	E_{rel} (E/E_{ti})
80	300	1	1,659	0,062	143	0,59	2187	0,075
		2	1,287	0,091	103	0,63	1190	0,041
		3	0,974	0,073	78	0,38	1201	0,041
		<i>Media</i>	<i>1,307</i>	<i>0,075</i>	<i>108</i>	<i>0,54</i>	<i>1526</i>	<i>0,053</i>
	400	1	1,245	0,108	104	0,76	1205	0,042
		2	1,649	0,109	130	0,98	1557	0,054
		3	0,732	0,064	61	0,26	984	0,034
		<i>Media</i>	<i>1,209</i>	<i>0,094</i>	<i>98</i>	<i>0,67</i>	<i>1249</i>	<i>0,043</i>
	500	1	1,018	0,082	66	0,43	759	0,026
		2	0,809	0,086	56	0,36	686	0,024
		3	0,648	0,074	54	0,29	872	0,030
		<i>Media</i>	<i>0,825</i>	<i>0,080</i>	<i>59</i>	<i>0,36</i>	<i>772</i>	<i>0,027</i>

Compresión uniaxial

En el ensayo de compresión también se muestran las curvas fuerza-desplazamiento para todos los ensayos realizados. A su vez, la interpretación de estas curvas está basada en la Figura 53, donde se explica cómo obtener cada uno de los parámetros que posteriormente se sintetizan en la Tabla 18. En ella se incluyen la fuerza y deformaciones máximas alcanzadas en el ensayo, a lo que hay que recordar que los ensayos se paralizaron antes de la rotura de la probeta por lo que no son la fuerza y desplazamiento máximos antes de rotura de la probeta. También se citan la tensión a compresión para esa fuerza máxima alcanzada en el ensayo, el límite elástico umbral, la tensión para una deformación fija del 24% y la rigidez a compresión, aunque este valor no tiene validez por sí solo, sólo es orientativo para comparar los distintos materiales entre sí.

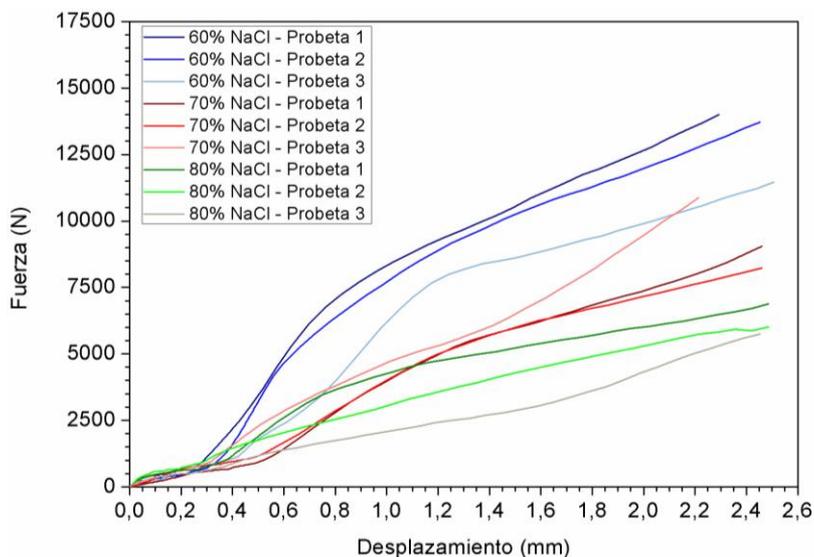


Figura 73: Curva fuerza-desplazamiento en ensayo de compresión para CP-Ti con 60, 70 y 80%v de espaciador compactado a 400MPa.

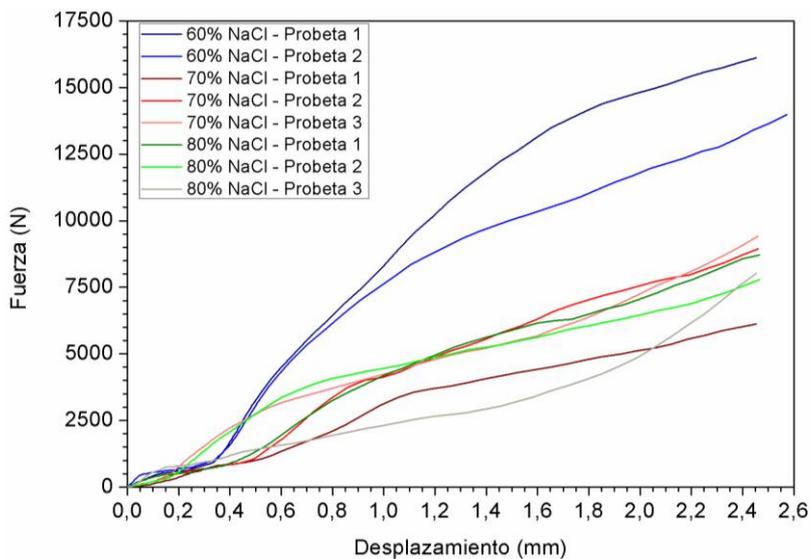


Figura 74: Curva fuerza-desplazamiento en ensayo de compresión para CP-Ti con 60, 70 y 80%v de espaciador compactado a 400MPa.

Tabla 18. Resultados ensayos de compresión para el CP-Ti compactado a 400 MPa.

Material	%NaCl	Muestra	F_{max} (KN)	ϵ_{max} (mm/mm)	$\sigma_{c\ aFmax}$ del ensayo (MPa)	$\sigma_{lim. \ e\dot{a}. \ umbra\ l}$ (MPa)	$\sigma_{al\ 24\% \ de \ \epsilon}$ (MPa)	Rig_c (MPa)
CP-Ti	60	1	13,99	25,31	218	100	211	1786
		2	13,72	23,92	220	67	220	2573
		3	11,46	23,00	184	106	184	1614
		<i>Media</i>	<i>13,06</i>	<i>24,07</i>	<i>207</i>	<i>91</i>	<i>205</i>	<i>1991</i>
	70	1	9,05	24,75	141	50	126	862
		2	8,23	23,84	134	64	131	877
		3	10,87	33,31	171	36	111	701
		<i>Media</i>	<i>9,38</i>	<i>27,30</i>	<i>149</i>	<i>50</i>	<i>123</i>	<i>813</i>
	80	1	6,88	26,46	107	43	101	975
		2	6,02	26,37	92	21	88	760
		3	5,74	26,30	91	20	76	411
		<i>Media</i>	<i>6,21</i>	<i>26,38</i>	<i>97</i>	<i>28</i>	<i>88</i>	<i>715</i>
Ti6Al4V	60	1	16,11	23,38	255	50	255	2517
		2	13,99	26,78	228	54	220	2691
		3	-	-	-	-	-	-
		<i>Media</i>	<i>15,05</i>	<i>25,08</i>	<i>241</i>	<i>52</i>	<i>238</i>	<i>2604</i>
	70	1	6,13	23,96	96	48	96	802
		2	8,94	26,00	144	53	140	1146
		3	9,42	27,49	151	25	125	1162
		<i>Media</i>	<i>8,16</i>	<i>25,81</i>	<i>130</i>	<i>42</i>	<i>120</i>	<i>1037</i>
	80	1	35,863	32,83	138	51	107	712
		2	35,863	34,91	125	23	95	908
		3	35,863	35,86	126	6	55	861
		<i>Media</i>	<i>8,18</i>	<i>34,53</i>	<i>130</i>	<i>27</i>	<i>86</i>	<i>827</i>

Caracterización microestructural

Seguido de la caracterización mecánica se realiza la caracterización microestructural que incluye la evaluación de la porosidad: su forma, cantidad, distribución; microestructura, superficie de fractura, cuellos de unión,... Todo ello en conjunto proporciona una valiosa información para ayudar a comprender la fase anterior y aportar nueva información sobre la predicción del comportamiento mecánico.

Determinación de la porosidad y densidad

Las Tabla 19, 20 y 21 se muestran la información obtenida de porosidades y densidades de acuerdo a los distintos tipos de ensayos fijados: medición geométrica, método de Arquímedes en agua y en parafina, y análisis de imagen a través del software Visilog.

El cálculo de las densidades y porosidades para los métodos geométricos y Arquímedes se corresponden con las Ecuaciones 1 y 2. La Ecuación 3 por su parte se utiliza para el cálculo de la porosidad interconectada a partir de los datos de Arquímedes en agua.

$$P = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$\rho = \frac{W_0 \cdot \rho_{H_2O}}{W_{sat} - W_{sum}} \quad (2)$$

$$P_{int} = \frac{(W_{sat} - W_0) \cdot \rho_{H_2O}}{W_{sat} - W_{sum}} \cdot 100 \quad (3)$$

- P Porosidad total
- ρ_0 Densidad del metal base
- ρ Densidad del material poroso
- W_0 Peso inicial de la muestra, sin humedad.
- ρ_{H_2O} Densidad del agua
- W_{sat} Peso de la muestra saturada en agua o parafina
- W_{sum} Peso de la muestra saturada sumergida en agua

Tabla 19. Resultados de densidad en verde medida por el método geométrico.

Material	NaCl (%v)	Pc (MPa)	Densidad en verde (g/cm³)
CP-Ti	60	300	2,54
		400	2,60
		500	2,70
	70	300	2,39
		400	2,43
		500	2,48
	80	300	2,32
		400	2,36
		500	2,37
Ti6Al4V	60	300	2,45
		400	2,54
		500	2,64
	70	300	2,37
		400	2,40
		500	2,51
	80	300	2,32
		400	2,35
		500	2,34

Tabla 20. Comparación de densidades obtenidas por diferentes métodos.

Material	NaCl (%v)	Pc (MPa)	Método geométrico (g/cm³)	Método Arquímedes	
				Agua (g/cm³)	Parafina (g/cm³)
CP-Ti	60	300	2,13	2,21	2,30
		400	2,02	2,15	2,20
		500	2,15	2,07	2,16
	70	300	1,70	1,76	2,86
		400	1,57	1,62	1,70
		500	1,57	1,59	1,67
	80	300	1,28	1,42	1,51
		400	1,20	1,40	1,39
		500	1,14	1,31	1,40
Ti6Al4V	60	300	2,17	2,11	2,21
		400	2,03	2,07	2,16
		500	2,02	2,10	2,18
	70	300	1,61	1,74	1,83
		400	1,61	1,65	1,71
		500	1,57	1,71	1,78
	80	300	1,24	1,37	1,45
		400	1,15	1,23	1,32
		500	1,04	1,18	1,23

Tabla 21: Comparación de porosidades obtenidas por diferentes métodos.

Material	NaCl (%v)	Presión comp. (MPa)	Método Geométrico		Método Arquímedes			Análisis de imagen Porosidad total (%v)
			Porosidad total (%v)	Porosidad total (%v)	Agua	Porosidad abierta (%v)	Parafina Porosidad total (%v)	
CP-Ti	60	300	52,8	51,0	49,0	49,5	56,3	
		400	54,8	52,3	51,1	51,6	56,1	
		500	54,2	54,0	52,0	53,3	51,5	
	70	300	62,7	60,9	58,8	60,3	61,2	
		400	65,3	64,1	62,5	63,8	71,4	
		500	65,7	64,9	63,0	63,5	67,6	
80	300	70,8	68,5	66,5	68,0	78,2		
	400	73,5	69,0	69,2	68,7	74,1		
	500	75,5	71,0	69,4	70,6	77,6		
Ti6Al4V	60	300	51,1	52,2	51,2	50,0	58,2	
		400	54,0	53,2	52,3	51,1	57,6	
		500	55,1	52,6	51,7	50,8	58,7	
	70	300	62,0	60,7	59,7	58,6	67,9	
		400	63,7	63,7	61,6	61,3	68,8	
		500	65,8	61,4	60,7	59,7	69,3	
80	300	71,3	69,0	68,3	67,3	75,1		
	400	74,4	72,3	71,7	70,1	81,7		
	500	77,5	73,4	72,4	72,2	80,1		

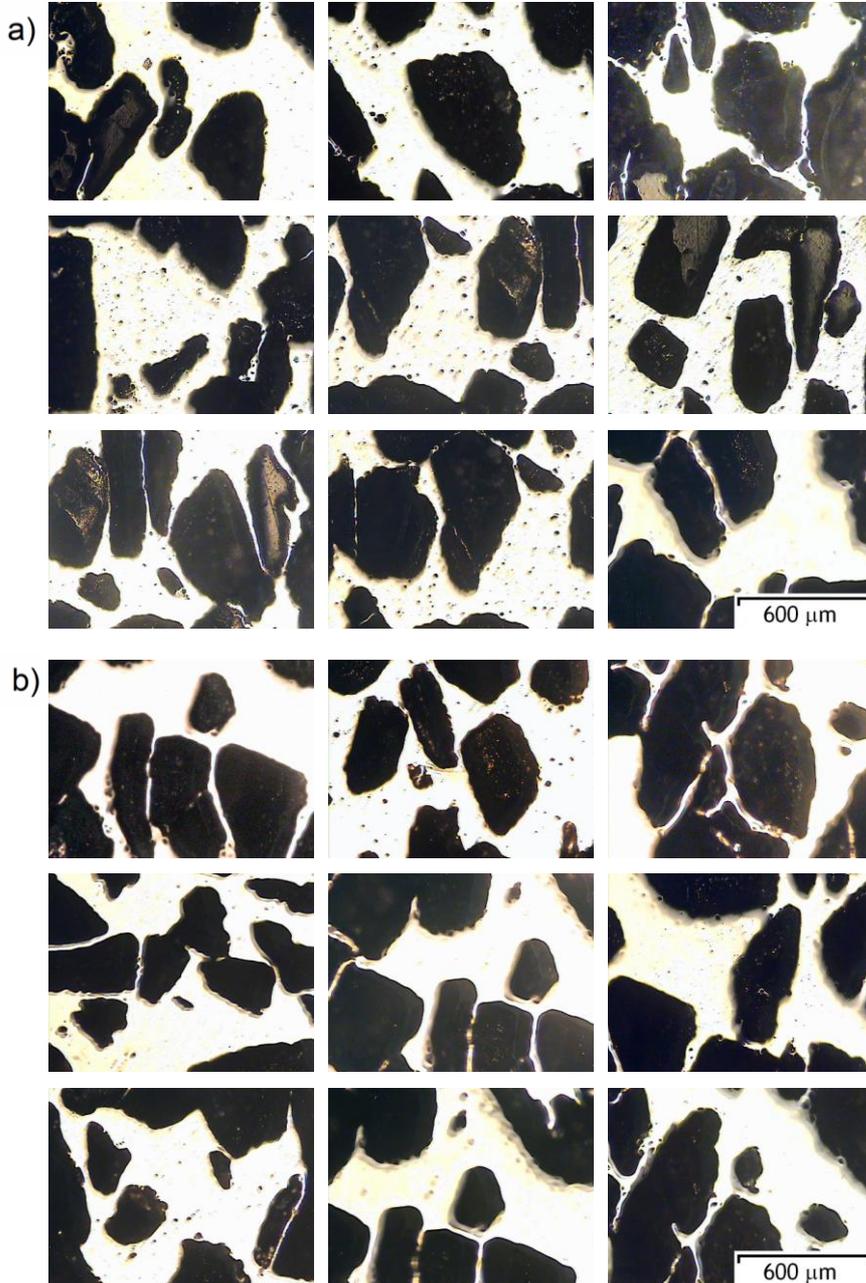
Microscopía

Para la medición de la porosidad a través del análisis de imagen se utilizaron las micrografías contenidas en las Figuras 75 a 80 obtenidas con microscopio óptico.

Imágenes obtenidas a través de microscopía electrónica reflejan a través de las Figuras 81 y 82 la morfología de la porosidad en función de la presión de compactación.

Para completar el estudio realizado y ahondar más en las características del material se tomaron imágenes tanto de la morfología de las zonas de fractura como de la microestructura del material utilizando para ello tanto el microscopio óptico como el microscopio electrónico de barrido.

a. Porosidad: Se muestran en este apartado las imágenes de porosidad recogidas con microscopio óptico y electrónico.



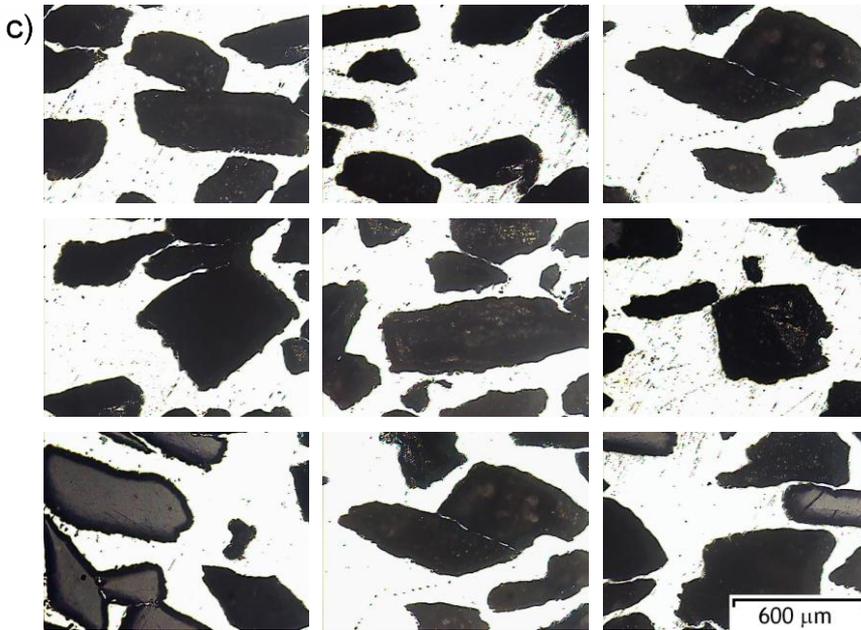
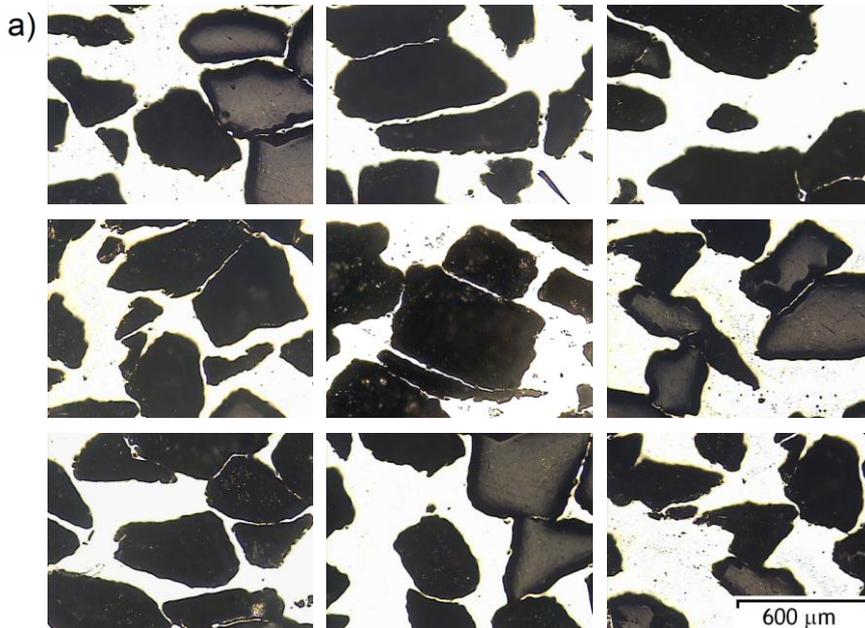


Figura 75: Micrografías de porosidad para el CP-Ti con 60% de espaciador compactado a a) 300MPa, b) 400MPa, c) 500MPa.



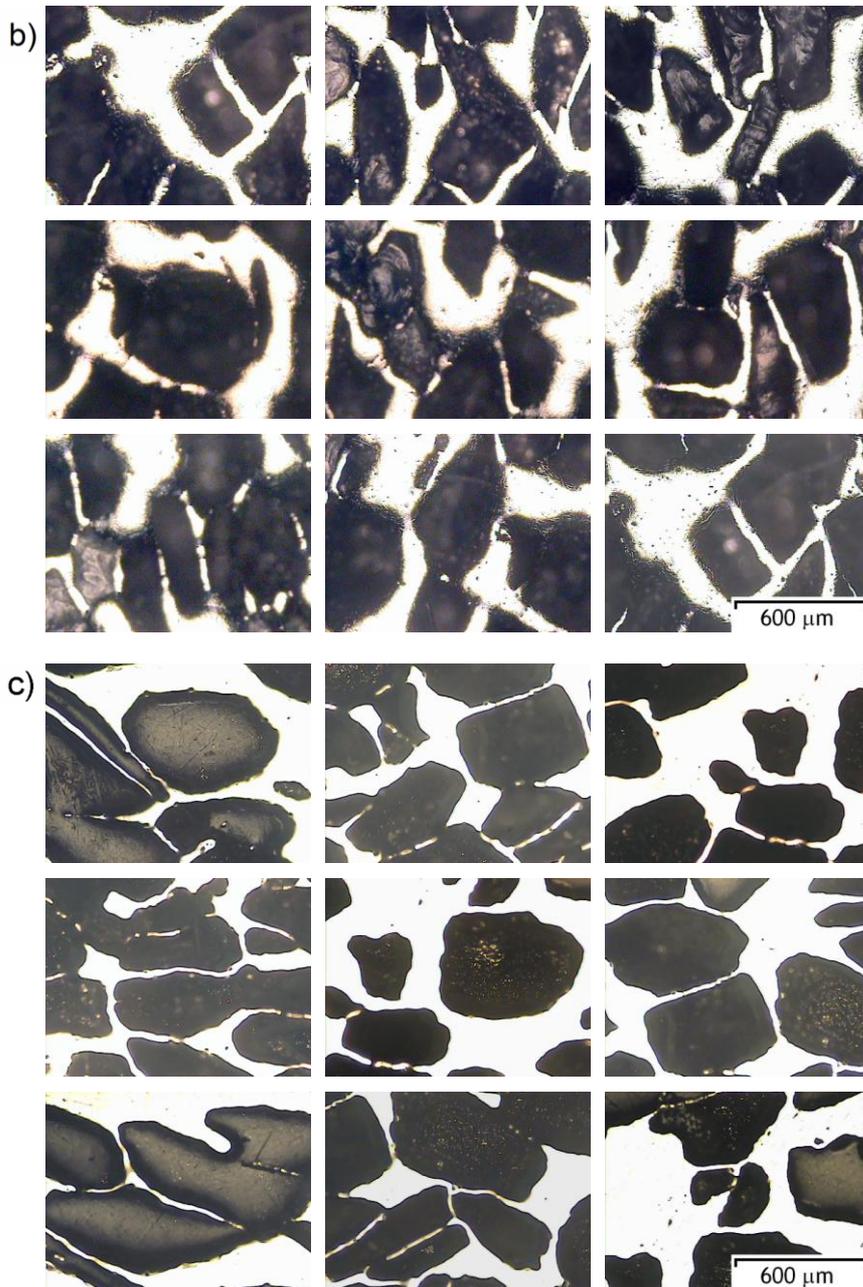
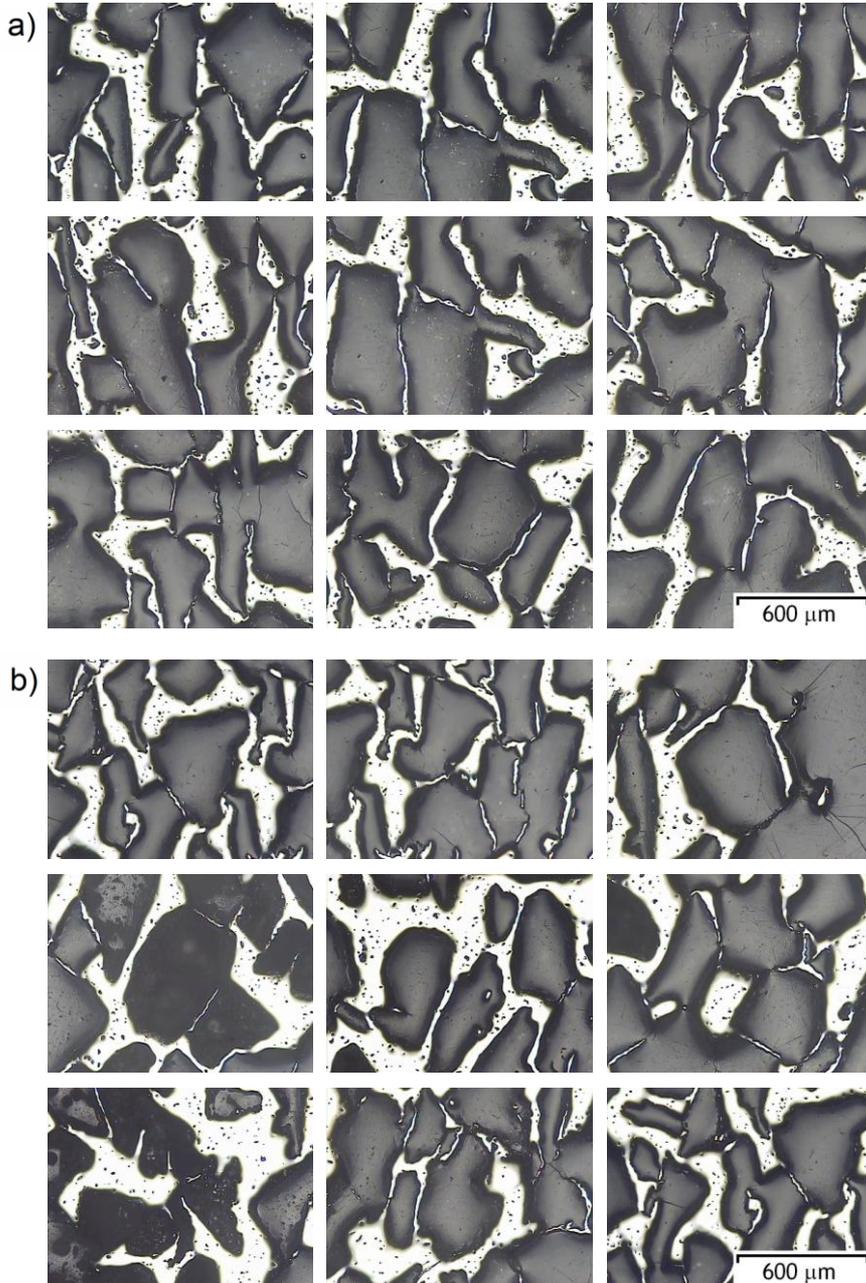


Figura 76: Micrografías de porosidad para el CP-Ti con 70% de espaciador compactado a a) 300MPa, b) 400MPa, c) 500MPa.



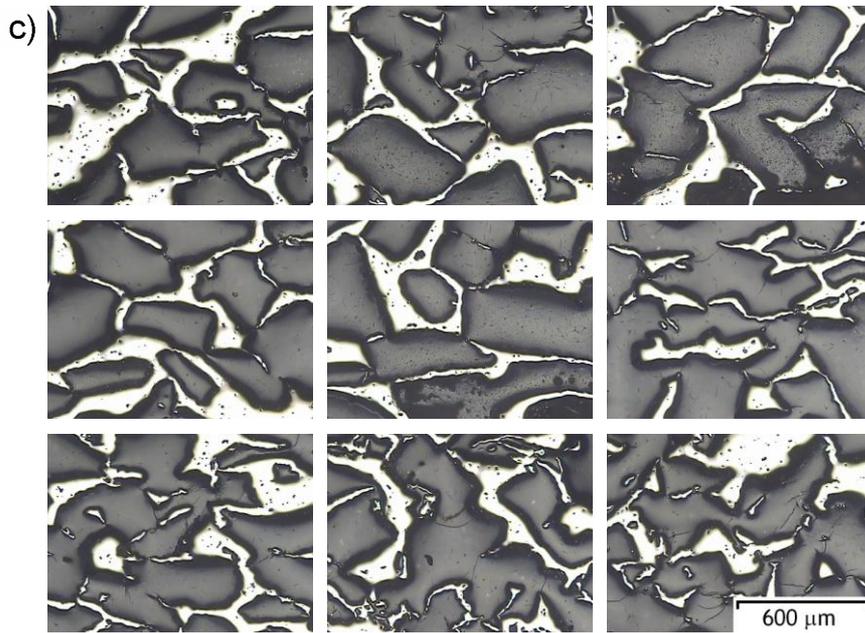
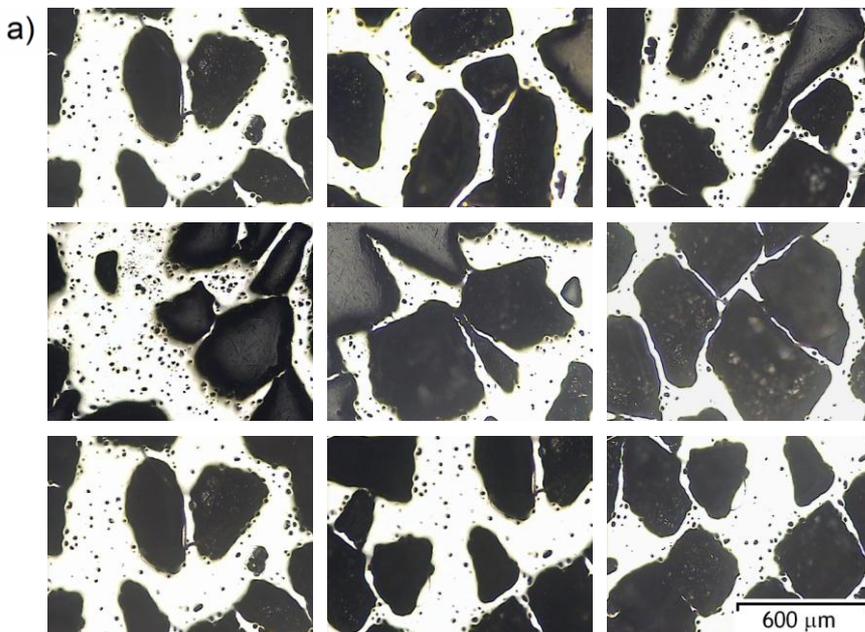


Figura 77: Micrografías de porosidad para el CP-Ti con 80% de espaciador compactado a a) 300MPa, b) 400MPa, c) 500MPa.



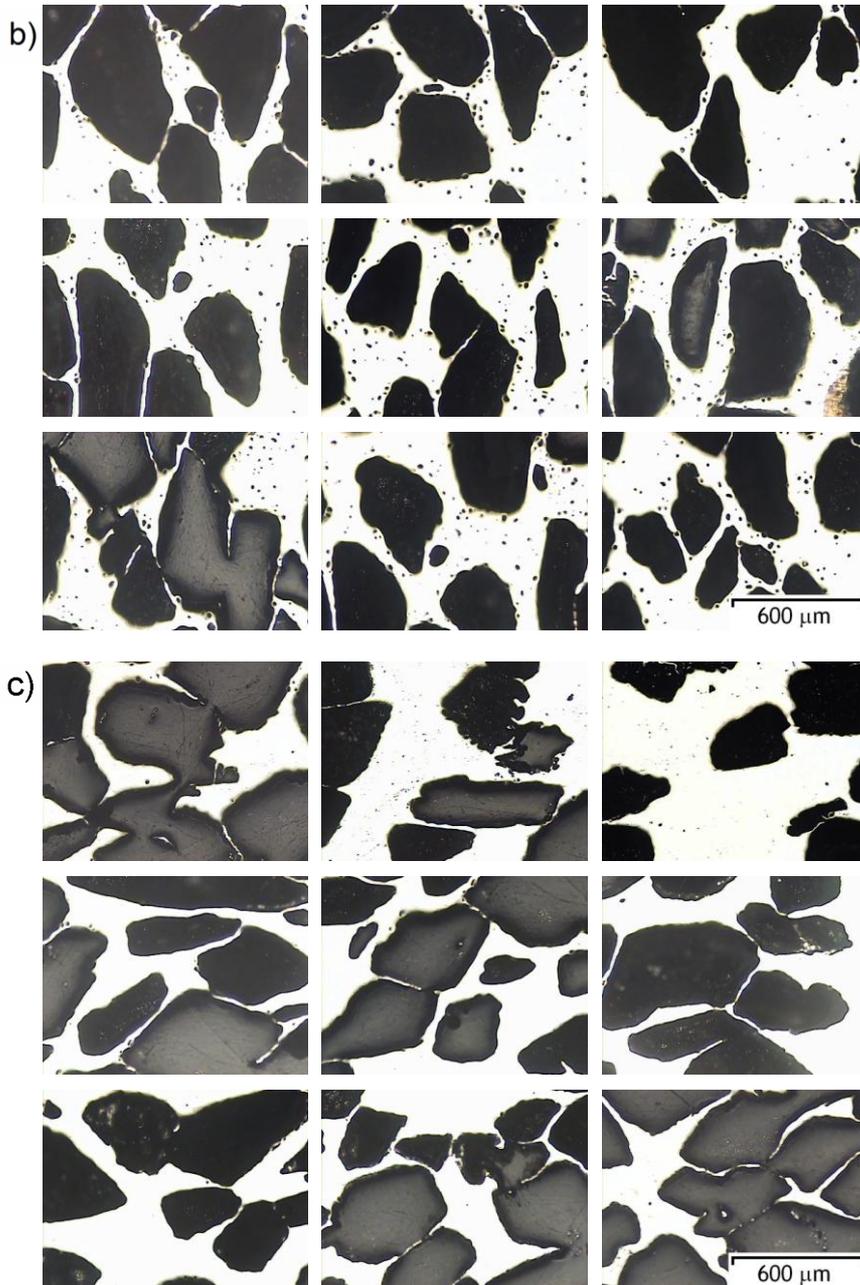
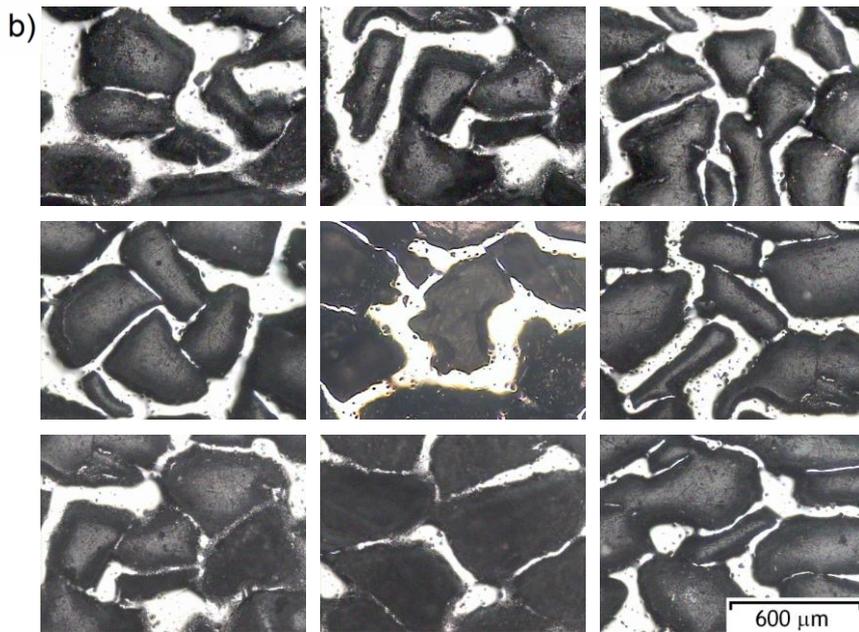
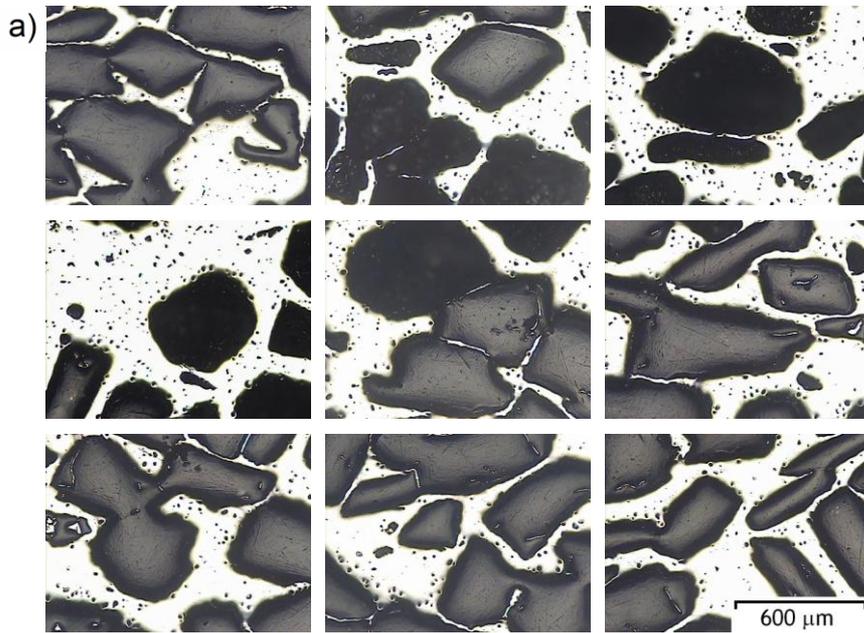


Figura 78: Micrografías de porosidad para el Ti6Al4V con 60% de espaciador compactado a a) 300MPa, b) 400MPa, c) 500MPa.



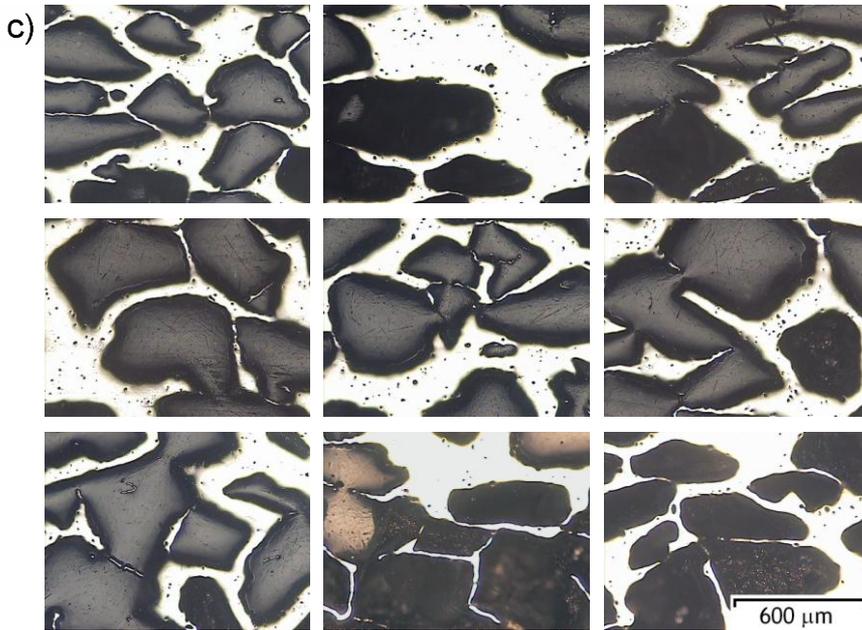
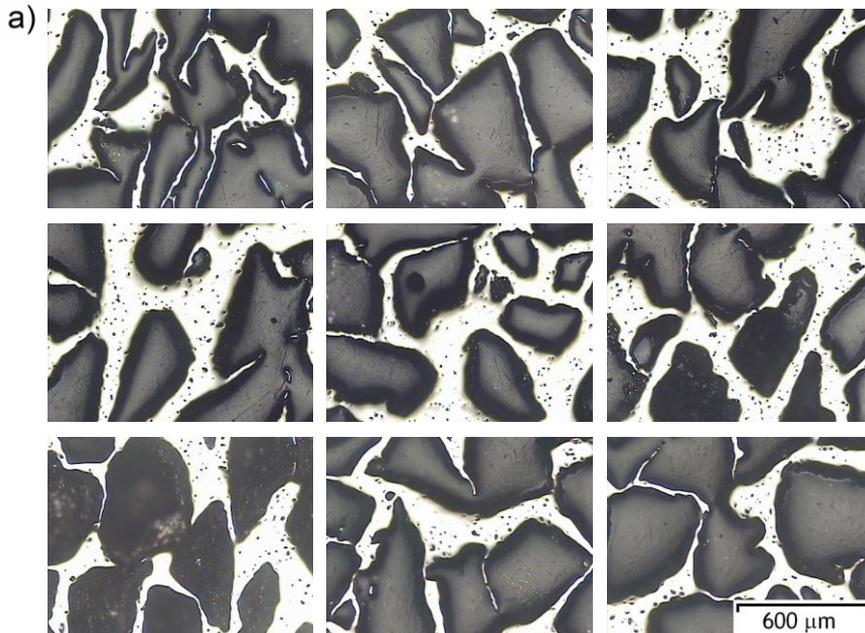


Figura 79: Micrografías de porosidad para el Ti6Al4V con 70% de espaciador compactado a a) 300MPa, b) 400MPa, c) 500MPa.



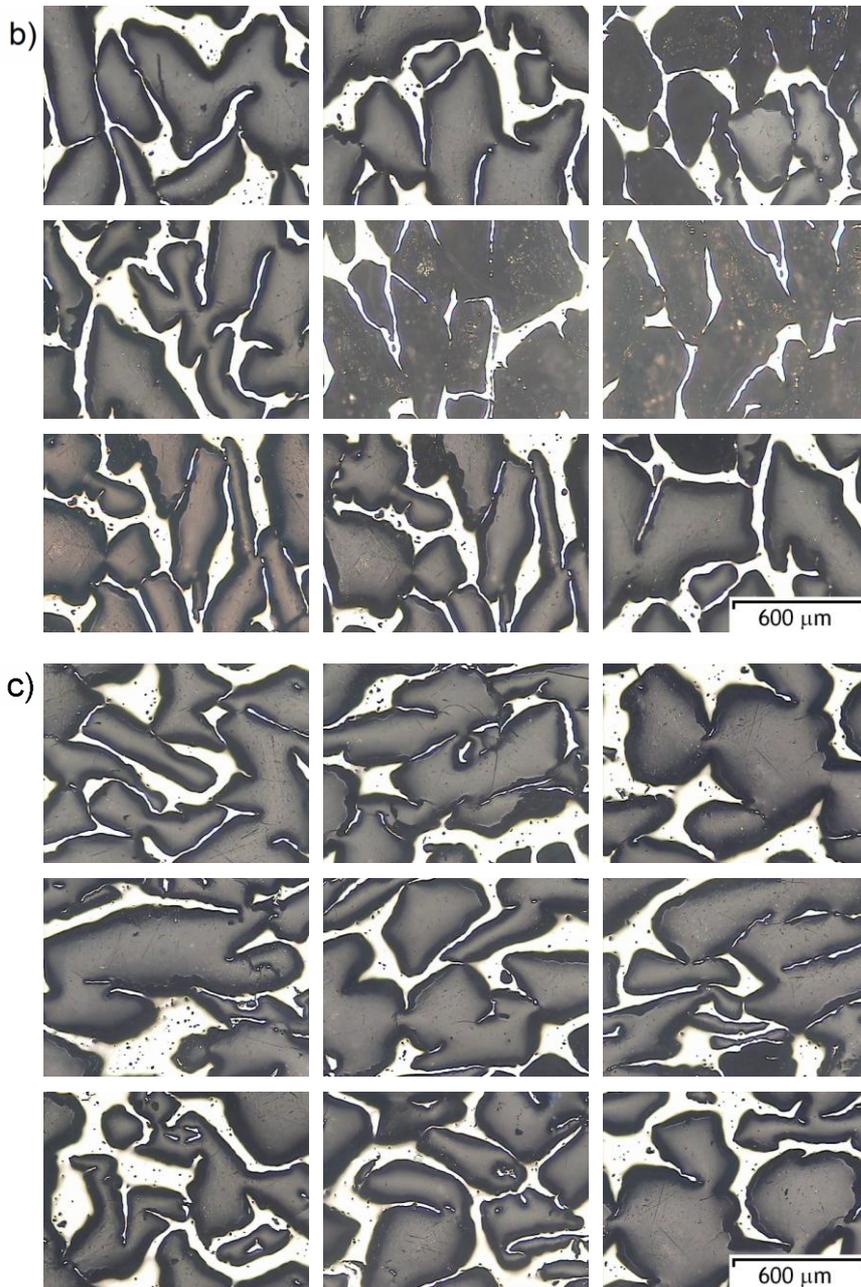


Figura 80: Micrografías de porosidad para el Ti6Al4V con 80% de espaciador compactado a a) 300MPa, b) 400MPa, c) 500MPa.

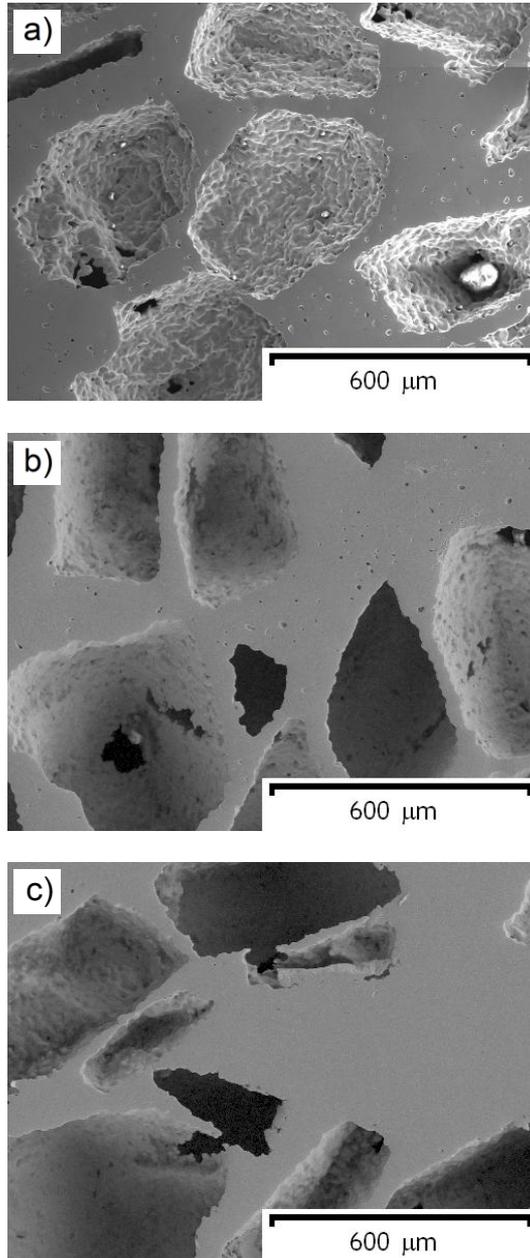


Figura 81: Micrografías SEM de porosidad para el Ti6Al4V con 60% de espaciador compactado a a) 300MPa, b) 400MPa, c) 500MPa.

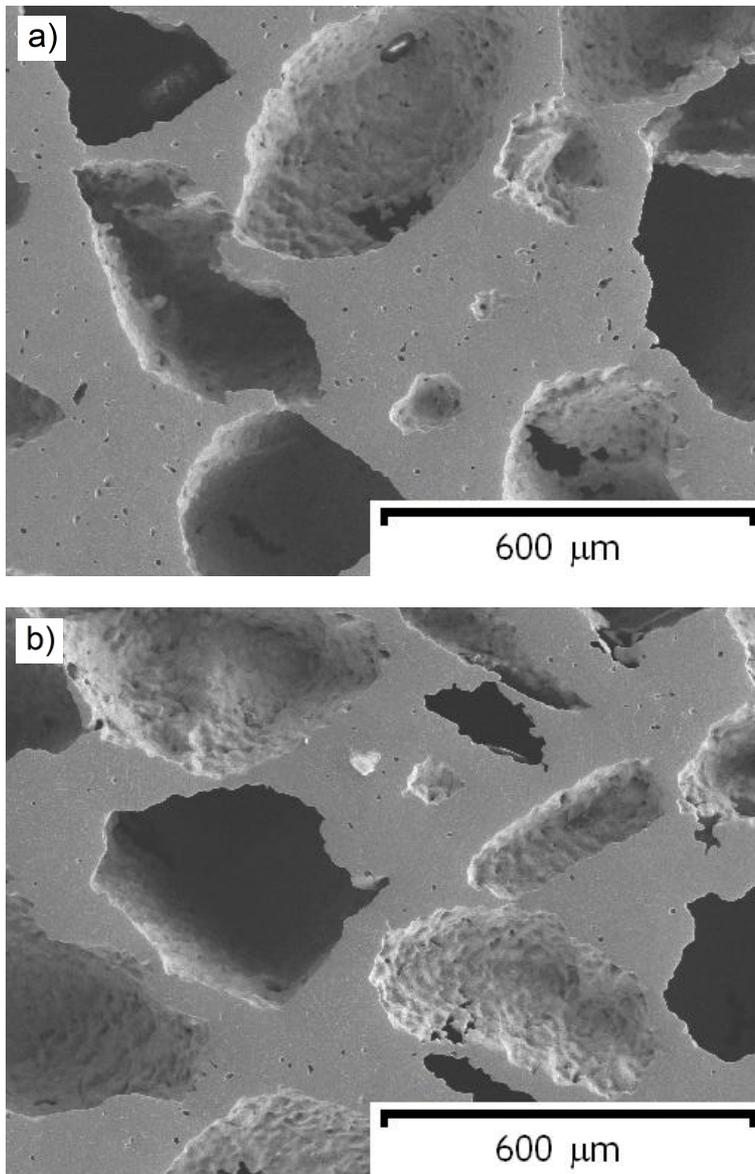


Figura 82: Micrografías SEM de porosidad para el Ti6Al4V con 70% de espaciador compactado a a) 300MPa, b) 500MPa.

b. Superficies de fractura: Para cada material se muestra una superficie de fractura en dos aumentos distintos.

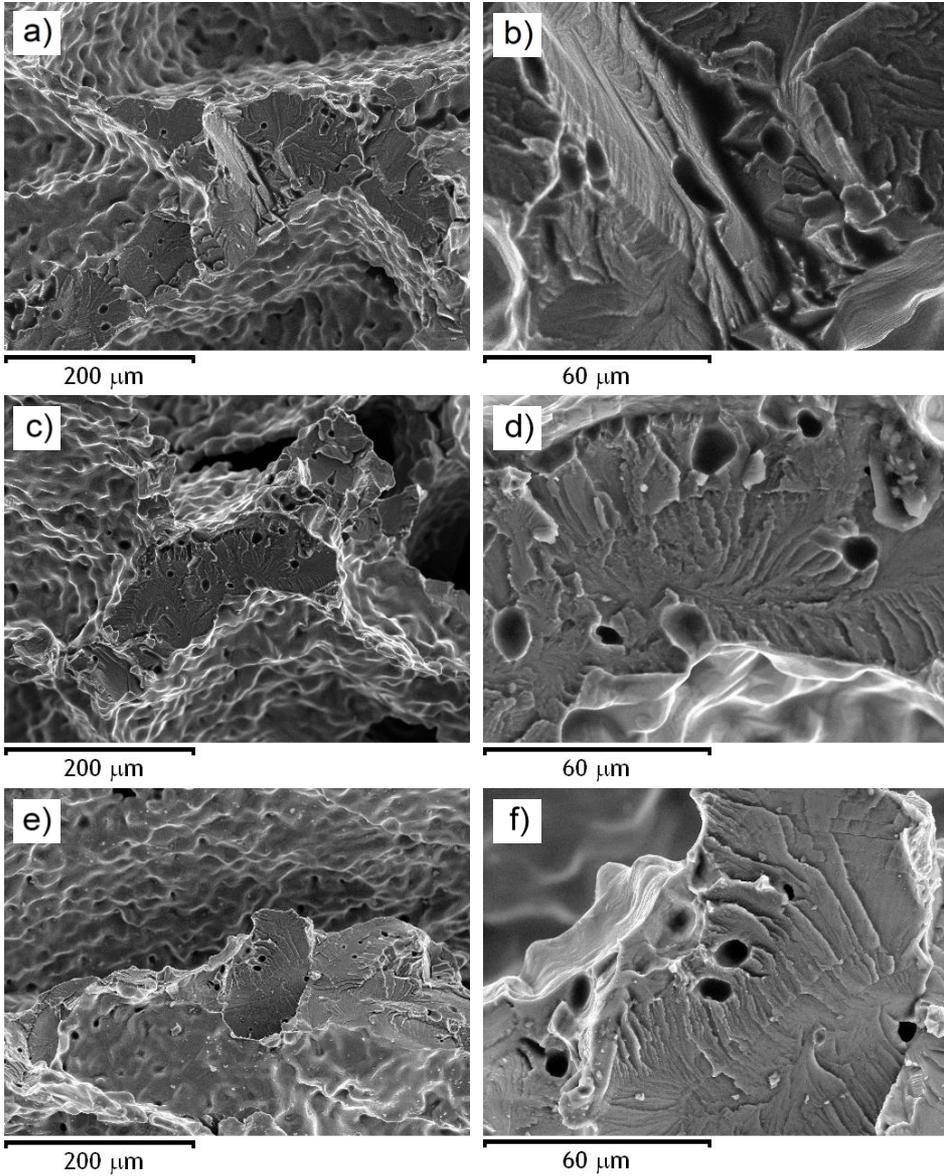


Figura 83: Superficies de fractura del CP-Ti con 60%v de espaciador compactadas a: a) y b) 300MPa; c) y d) 400MPa; e) y f) 500MPa. Imágenes SEM.

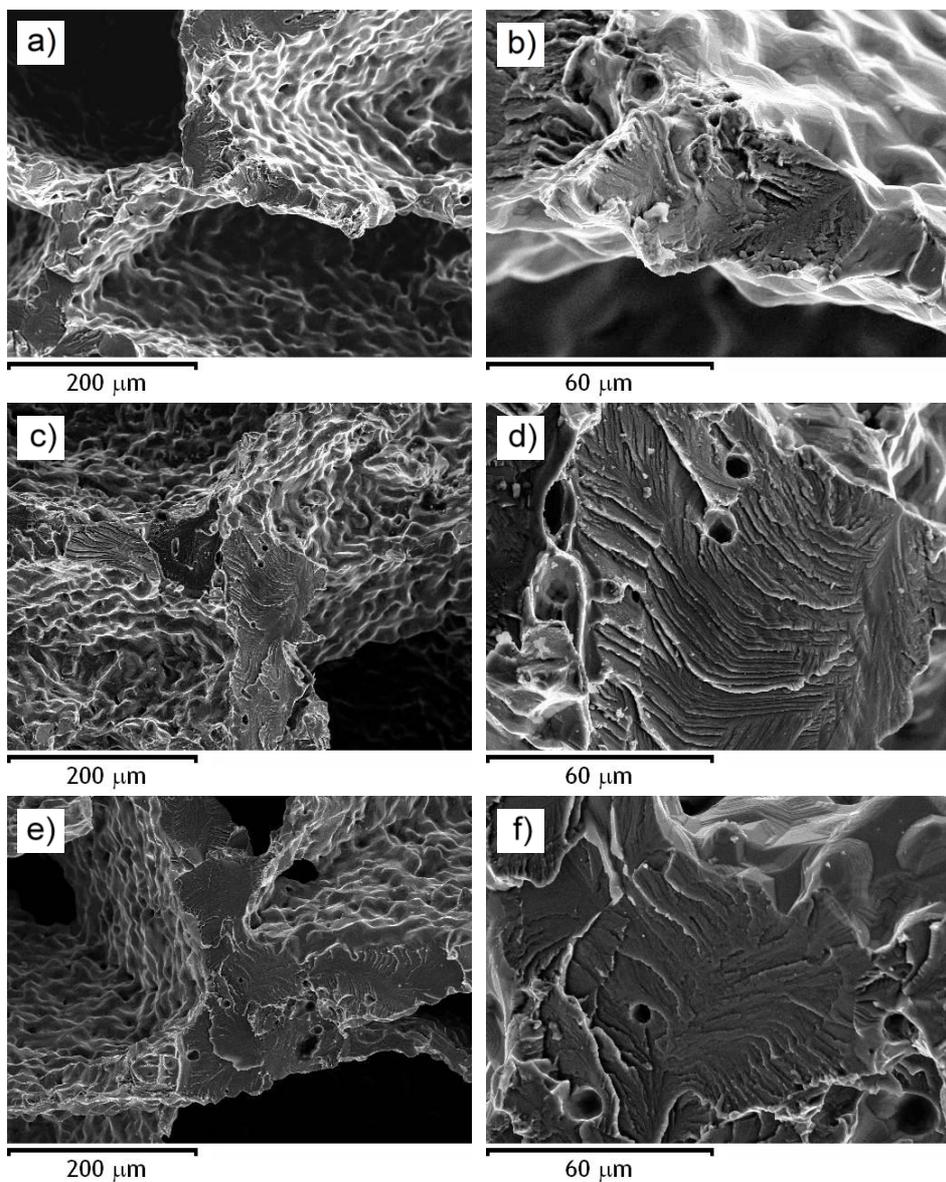


Figura 84: Superficies de fractura del CP-Ti con 70%v de espaciador compactadas a: a) y b) 300MPa; c) y d) 400MPa; e) y f) 500MPa. Imágenes SEM.

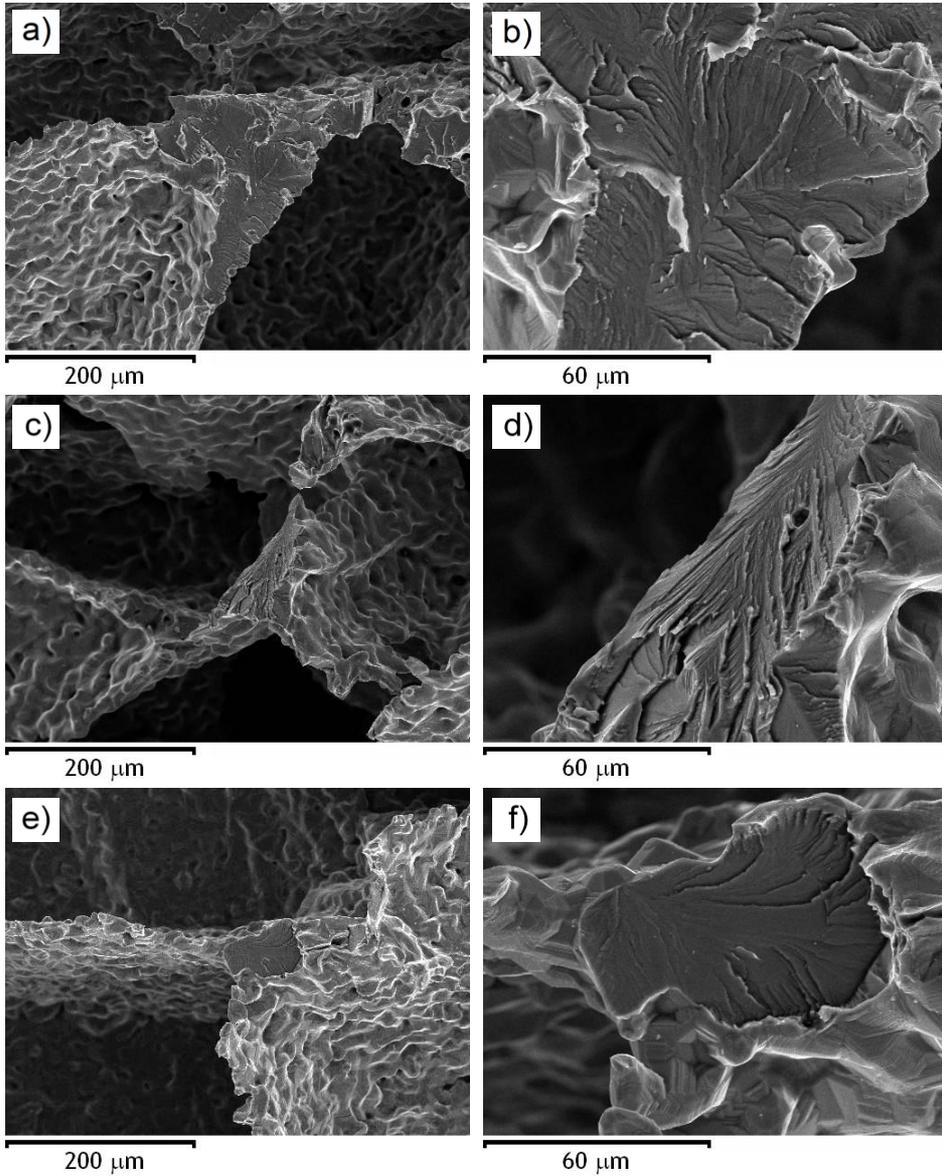


Figura 85: Superficies de fractura del CP-Ti con 80%v de espaciador compactadas a: a) y b) 300MPa; c) y d) 400MPa; e) y f) 500MPa. Imágenes SEM.

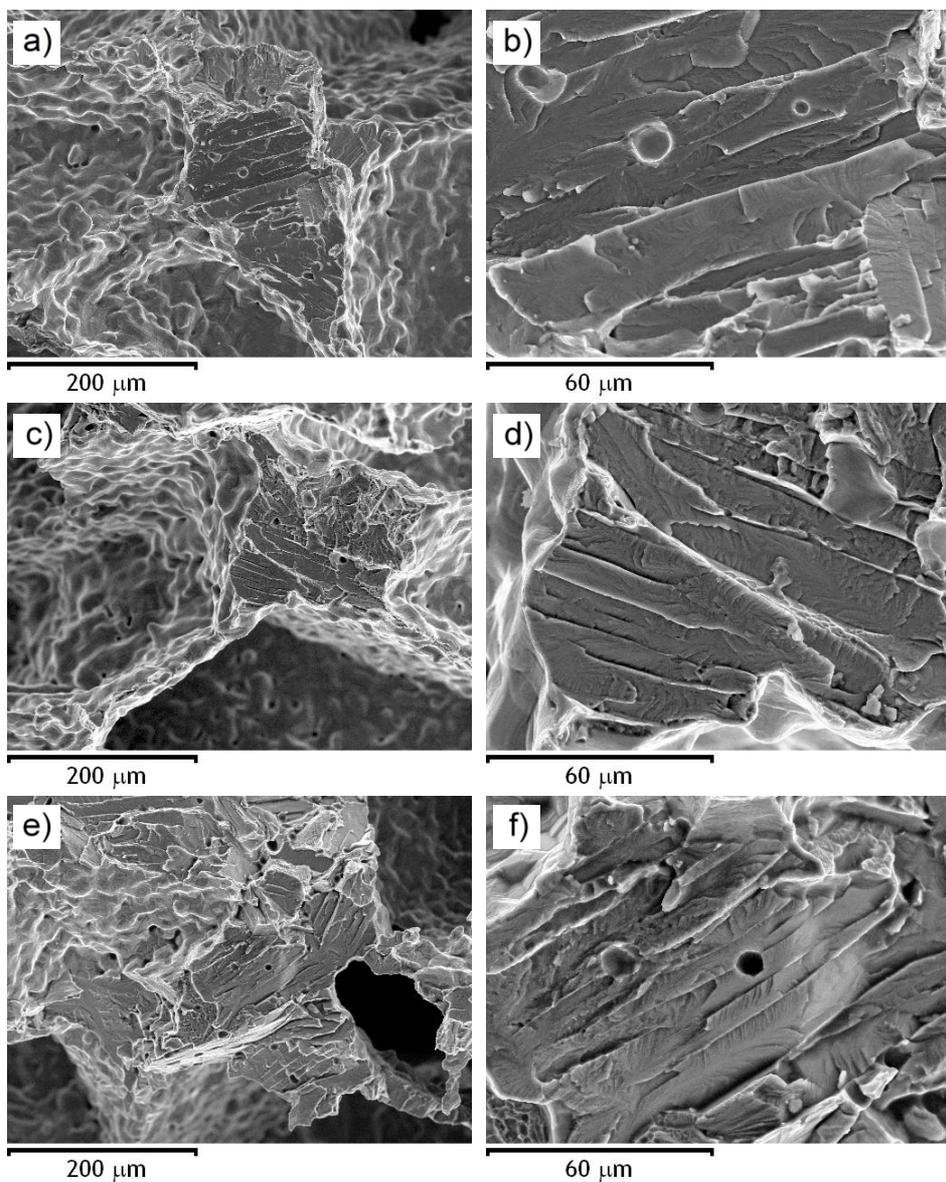


Figura 86: Superficies de fractura del T6Al4V con 60%v de espaciador compactadas a: a) y b) 300MPa; c) y d) 400MPa; e) y f) 500MPa. Imágenes SEM.

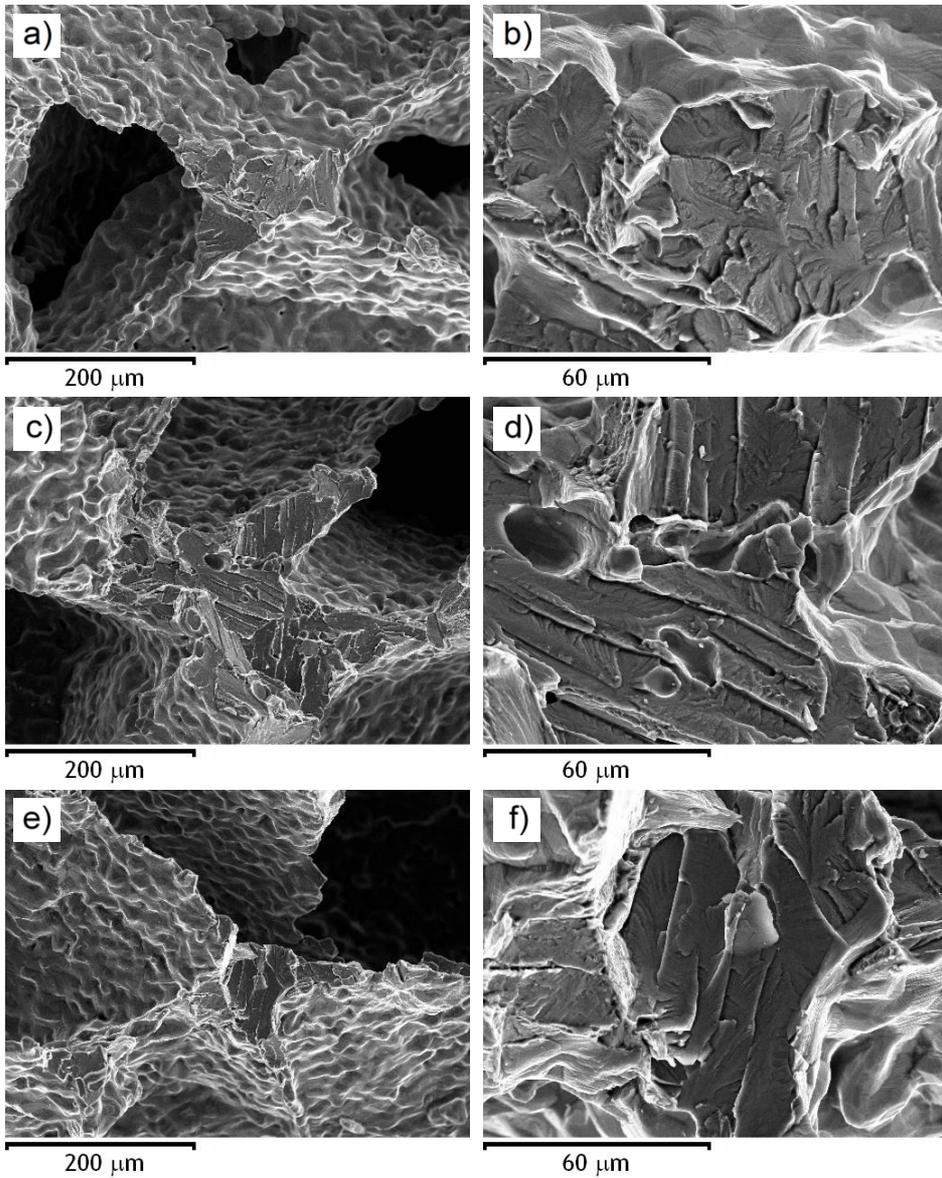


Figura 87: Superficies de fractura del T6Al4V con 70%v de espaciador compactadas a: a) y b) 300MPa; c) y d) 400MPa; e) y f) 500MPa. Imágenes SEM.

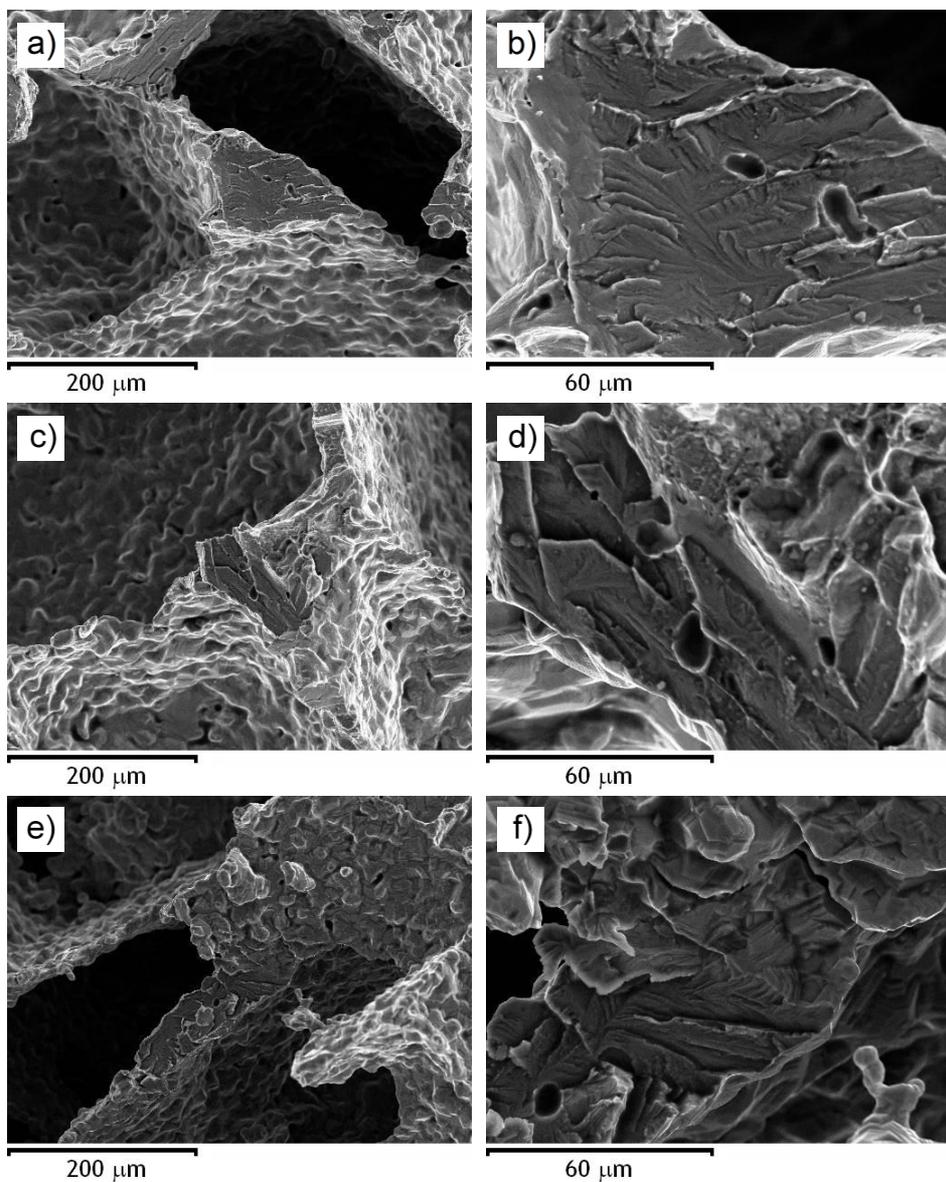


Figura 88: Superficies de fractura del T6Al4V con 80%v de espaciador compactadas a: a) y b) 300MPa; c) y d) 400MPa; e) y f) 500MPa. Imágenes SEM.

c. Microestructura: En el análisis de microestructura se encuentran las siguientes imágenes:

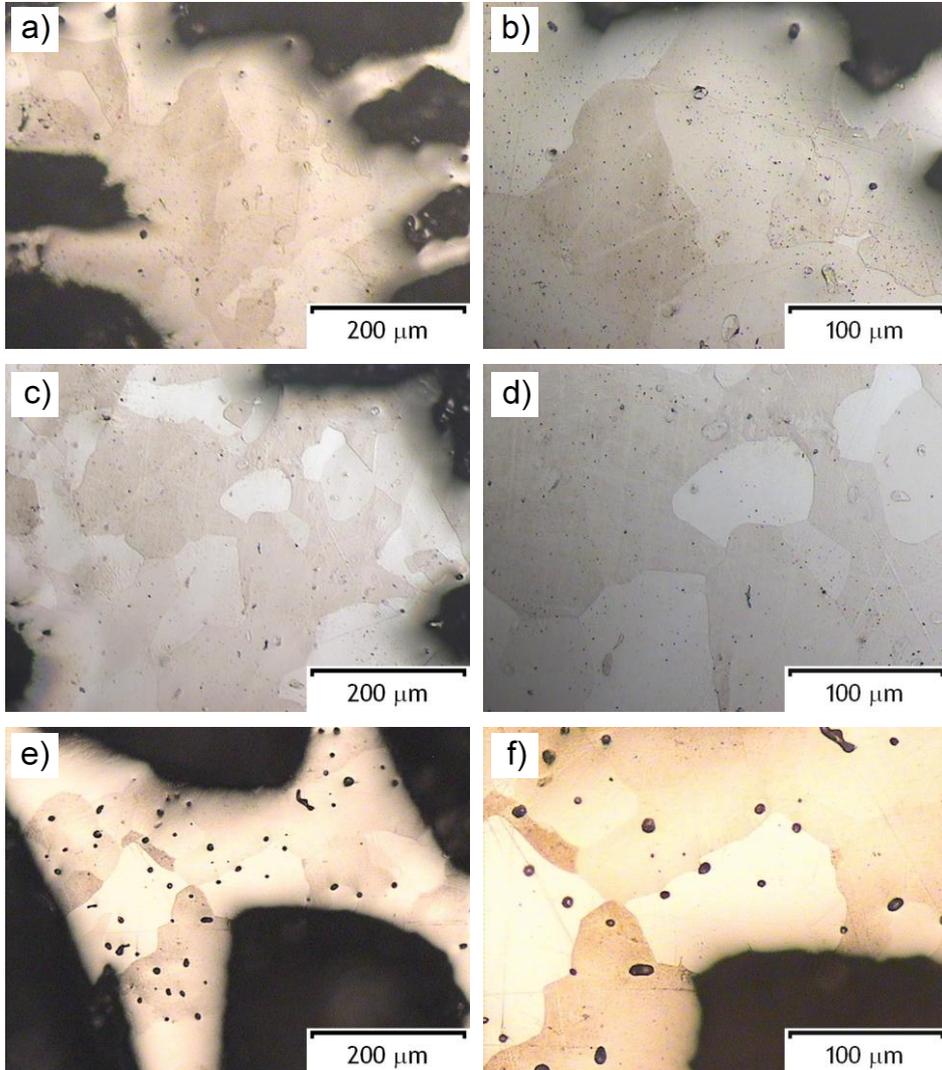


Figura 89: Microestructura del CP-Ti con 60%v de espaciador compactadas a: a) y b) 300MPa; c) y d) 400MPa; e) y f) 500MPa. Imágenes SEM.

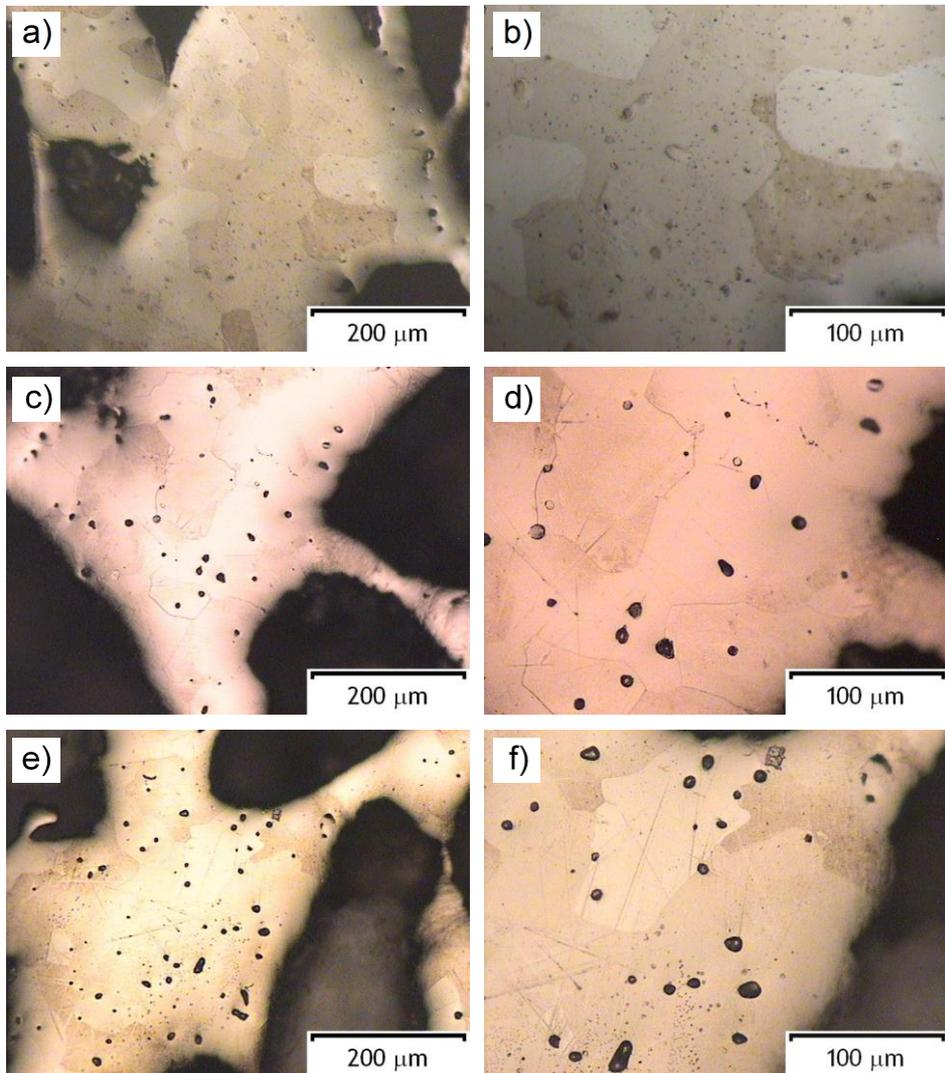


Figura 90: Microestructura del CP-Ti con 70%v de espaciador compactadas a: a) y b) 300MPa; c) y d) 400MPa; e) y f) 500MPa. Imágenes SEM.

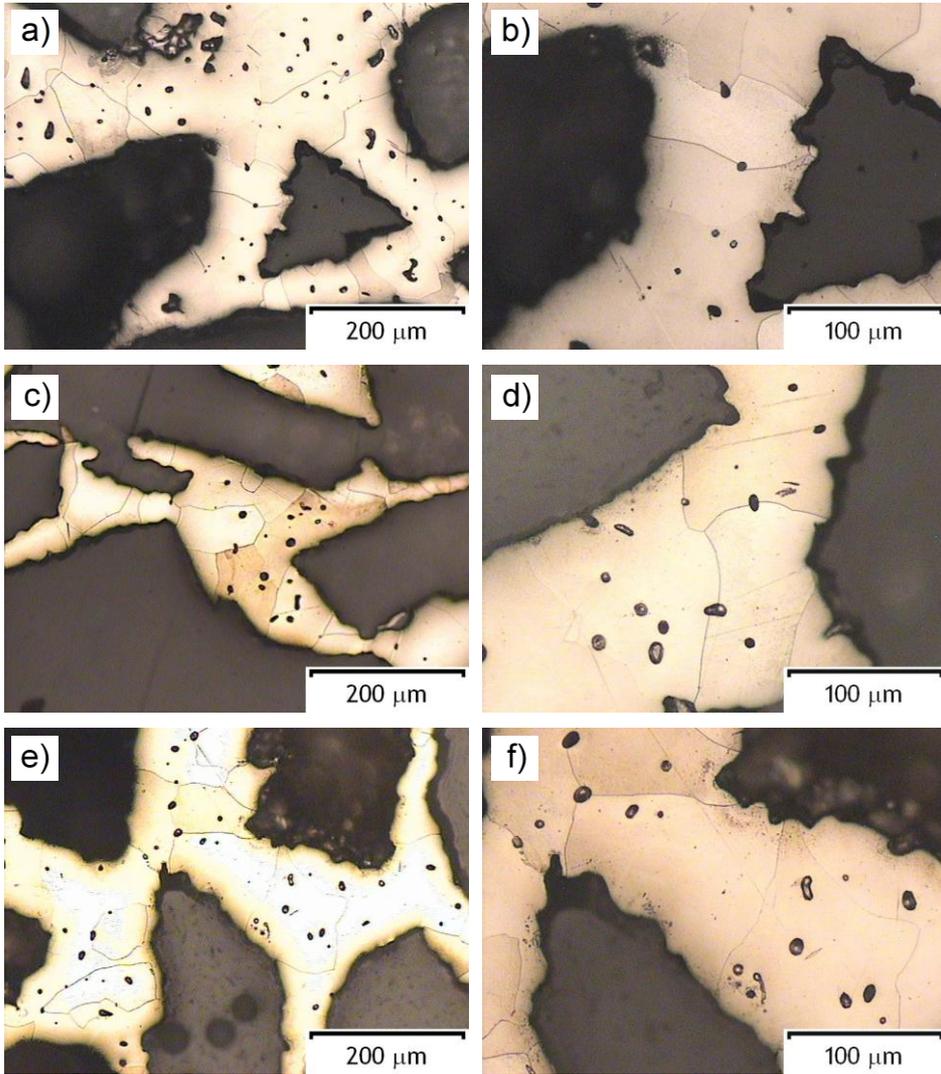


Figura 91: Microestructura del CP-Ti con 80%v de espaciador compactadas a: a) y b) 300MPa; c) y d) 400MPa; e) y f) 500MPa. Imágenes SEM.

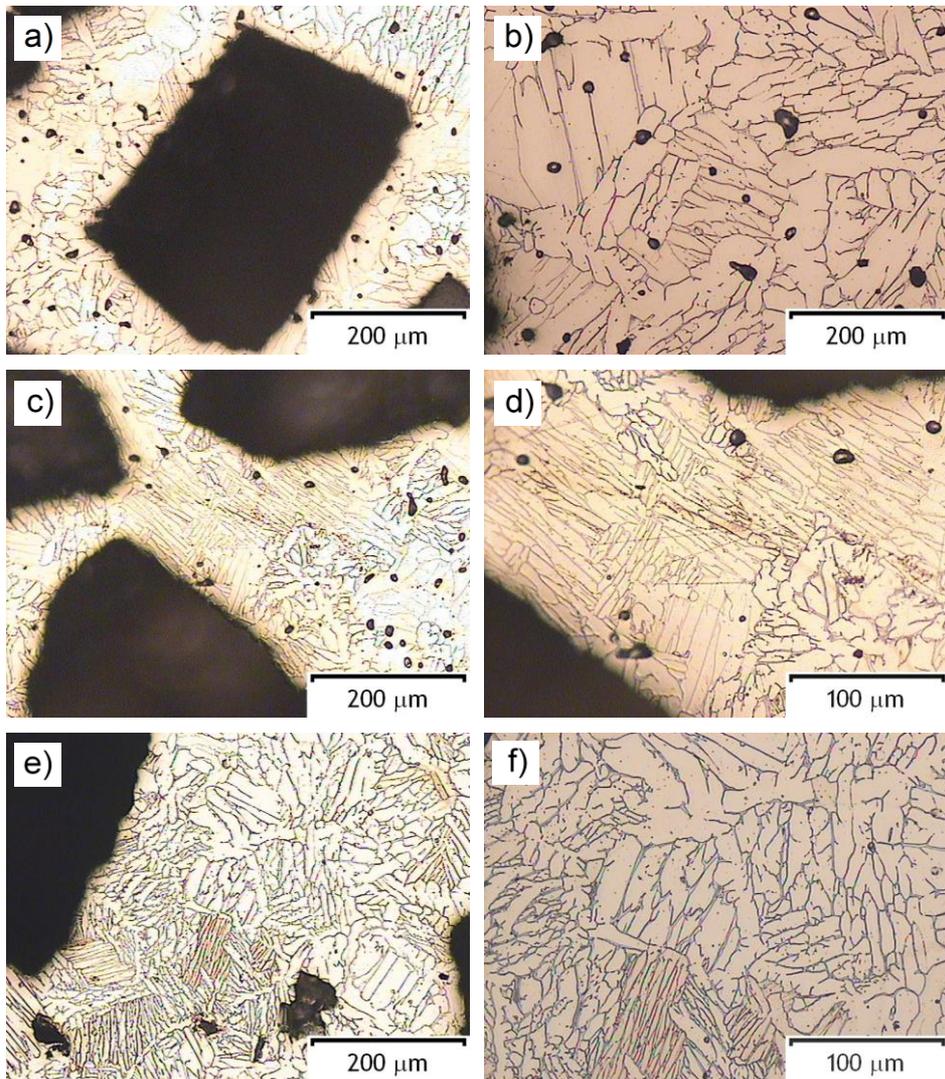


Figura 92: Microestructura del Ti6Al4V con 60%v de espaciador compactadas a: a) y b) 300MPa; c) y d) 400MPa; e) y f) 500MPa. Imágenes SEM.

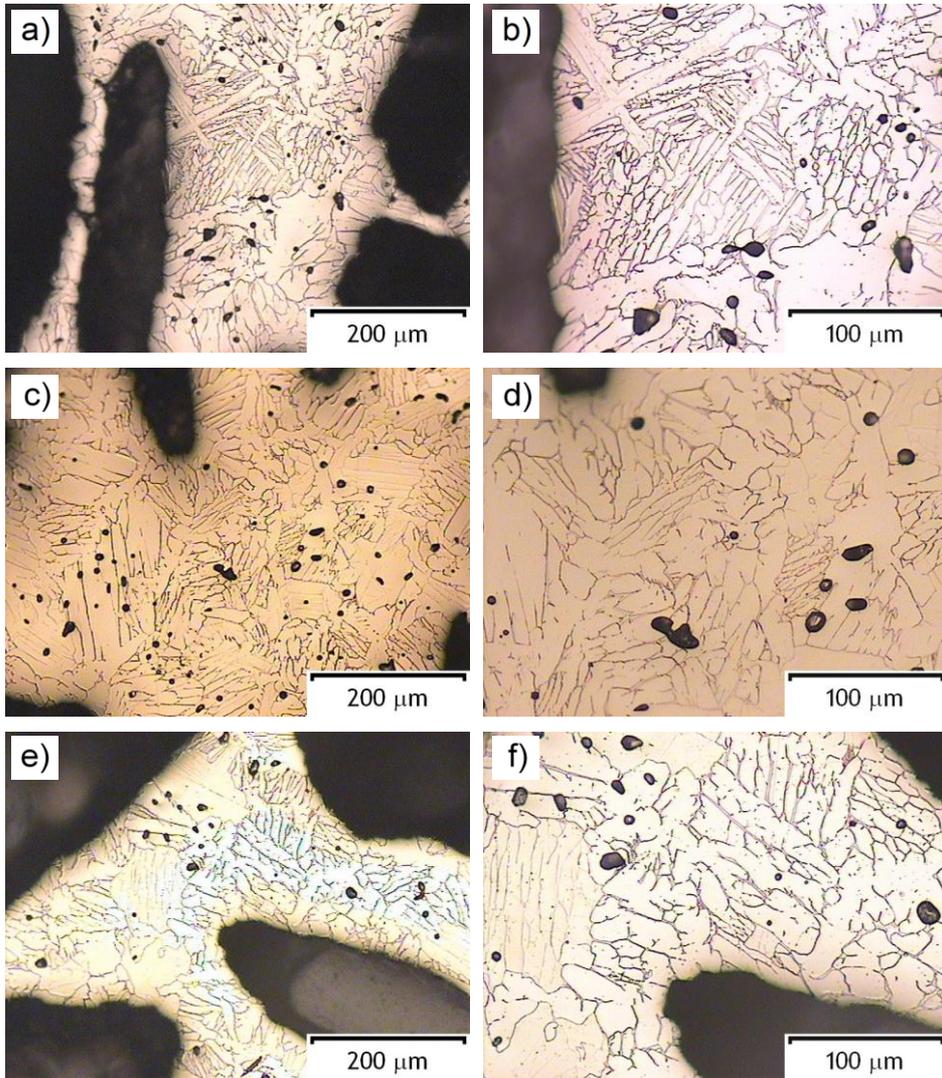


Figura 93: Microestructura del Ti6Al4V con 70%v de espaciador compactadas a: a) y b) 300MPa; c) y d) 400MPa; e) y f) 500MPa. Imágenes SEM.

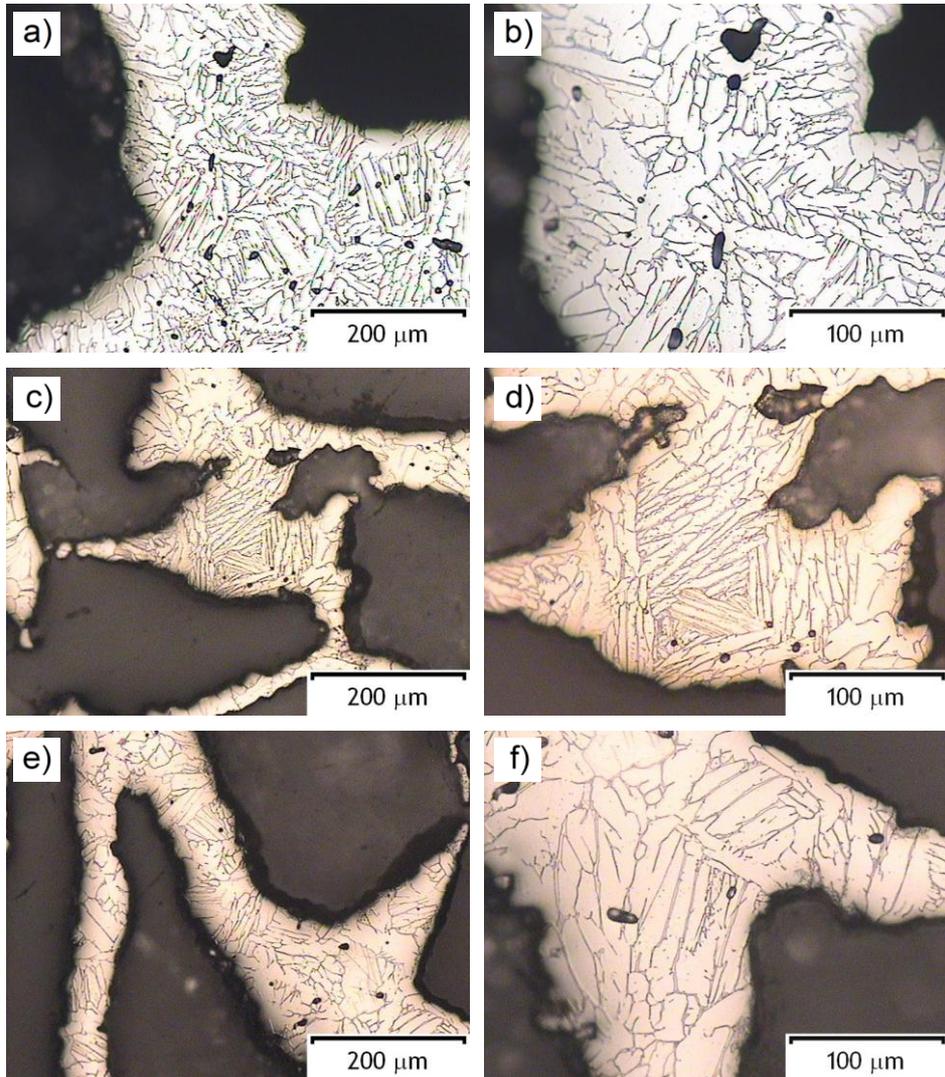


Figura 94: Microestructura del Ti6Al4V con 80%v de espaciador compactadas a: a) y b) 300MPa; c) y d) 400MPa; e) y f) 500MPa. Imágenes SEM.

Discusión

Discusión

La discusión de los resultados se realizará siguiendo el mismo orden que el presentado por los capítulos de resultados y desarrollo experimental, en concordancia todos ellos con las fases de la planificación de la investigación. Se partirá de la evaluación general de los materiales respecto a la presión de compactación pasando seguidamente a la discusión de la idoneidad del proceso de eliminación del espaciador para, a continuación, introducirse en las propiedades mostradas por los materiales una vez sinterizados. Esto incluye la evaluación de las propiedades mecánicas a flexión y compresión, además de determinar la porosidad, densidad y microestructura y ver su influencia en el comportamiento final del material.

Mezcla y compactación

En la Figura 65 se presentan las curvas de compactación para las probetas de flexión con distintos grados de espaciador y para ambos materiales base.

En primer lugar, se puede decir que de modo general tanto para los materiales con metal base CP-Ti como los basados en Ti6Al4V el aumento de la presión de compactación produce un incremento de densidad.

En un sistema como el estudiado en este caso, donde están presentes dos conjuntos de partículas (metal base y espaciador) que se diferencian claramente por los tamaños (metal base $<45 \mu\text{m}$, espaciador de 425 a $600 \mu\text{m}$), el proceso de densificación se produce básicamente en dos etapas: reacomodamiento y deformación plástica.

Inicialmente, el reordenamiento de las partículas se basa en la forma de éstas y en su distribución de tamaños. Las partículas de menor tamaño, en este caso las de metal base, rellenarán los huecos que quedan entre las partículas de mayor tamaño, las del espaciador. En cuanto a la forma de las partículas, densificarán mejor aquellas cuya superficie sea lisa y tenga forma esférica.

Las partículas de metal base al ser producidas por procesos de hidruración/deshidruración tienen morfología irregular, tal y como se observa en la Figura 34. Esta característica reduce su capacidad de reorganización, trabando unas partículas a otras e impidiendo su movimiento relativo. Esta desventaja se transforma en ventaja a la hora de evaluar de la resistencia en verde. Ésta es mayor en compactos formados por partículas irregulares que en aquellos formados por partículas esféricas ya que poseen muchos más puntos de anclaje. En este caso interesa que la resistencia en verde sea máxima para que cuando se elimine el espaciador el compacto en marrón deberá tener suficiente consistencia para poder ser manipulado, y hay que recordar que el espaciador supo-

ne más de la mitad del volumen del compacto en cualquiera de los casos estudiados.

En la siguiente etapa, tras el proceso de reordenamiento, el todavía creciente aumento de la densidad del compacto se asocia con la deformación plástica o fragmentación de las partículas que permite de este modo el llenado de los huecos que todavía quedan vacíos [Thümler et al]. Para el metal base el sistema de densificación se asocia a la deformación plástica debido a su naturaleza dúctil mientras que el NaCl presenta un comportamiento más frágil y mucho menos resistente más asociado a la deformación y fragmentación.

Para el sistema titanio-NaCl las partículas de espaciador tienen aproximadamente la mitad de densidad que las del metal base. Esto hace que la densidad de las mezclas titanio-NaCl con menor fracción de NaCl sea mayor por definición, independientemente su capacidad de compactación. Sin embargo, la influencia de la reordenación y de la distribución de los tamaños de partícula puede ser observada a través de la comparación de la evolución de la densidad con la presión de compactación para materiales con distintos contenidos en NaCl. Por ejemplo, los materiales que contienen 60 y 70% v de espaciador consiguen densificar al aplicar una mayor presión, Figura 95. Por el contrario, los materiales con 80%v de espaciador presentan una alta densificación incluso a bajas presiones que se mantiene prácticamente constante con el aumento de presión, no incrementándose significativamente su densidad. Este comportamiento está asociado a la alta proporción de partículas de gran tamaño en la mezcla que además poseen menor resistencia. Las partículas de espaciador contactan directamente unas con otras en todas las direcciones y el polvo de titanio es muy poco haciendo que la etapa de reordenamiento no presente interés respecto a la densificación. La energía aportada en la compactación se centra principalmente en la deformación y fragmentación de los gránulos de NaCl, mientras las partículas de metal base no soportan inicialmente carga. Al ser menos resistentes, las partículas de espaciador sufren rápidamente (a bajas presiones) claros efectos del mecanismo de densificación llegando rápidamente a una estabilidad en la densidad.

La etapa de deformación plástica y fragmentación necesita mucha más energía en el caso de los materiales con 60 y 70%v de espaciador ya que es necesario que el metal base pase por este proceso para densificar.

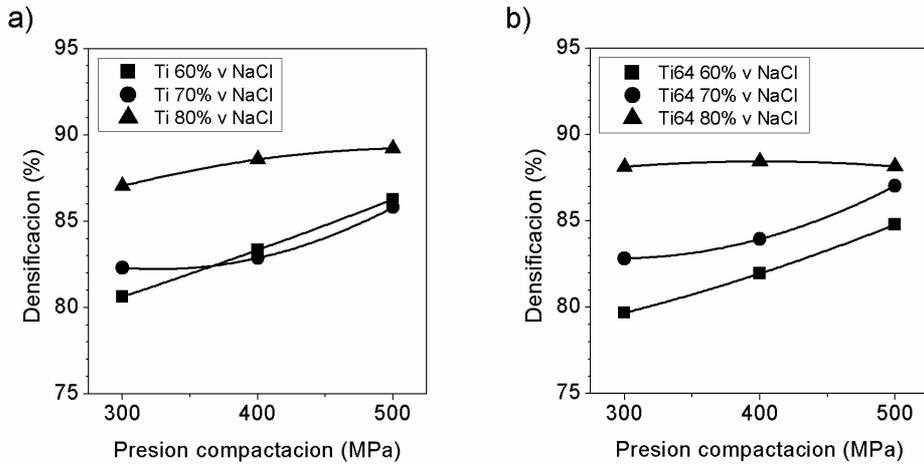


Figura 95: Curvas de densificación para a) CP-Ti y b) Ti6Al4V.

Eliminación del espaciador y sinterización

De acuerdo a la Figura 66 el proceso de disolución de la sal en agua presenta una cinética exponencial, donde las ocho horas en agua del primer día consiguen un 90% de eliminación del espaciador. Alcanzar la total eliminación resulta complicado si simplemente se mantienen las probetas en agua y se espera a que se disuelva. Se comprobó que intercalando una etapa de secado se llegaba a alcanzar la completa eliminación de la sal para todos los porcentajes de espaciador.

Tal y como se describió en el capítulo de resultados, tras la etapa de secado durante el ciclo del primer día se observó que las probetas, especialmente las de menor contenido en espaciador, presentaban una coloración blanquecina (una capa de NaCl) en la superficie que se extendía hasta el molde en donde estaban apoyadas. Resulta que durante esta etapa de secado la sal todavía retenida en el interior del compacto es arrastrada hacia el exterior por la corriente de vapor de agua que también abandona el compacto a través de los poros. De este modo el NaCl tras el secado se encuentra más cerca del exterior.

Durante el segundo día se alcanza la total eliminación del espaciador. Tras esto, resulta necesario volver a repetir la etapa de secado en estufa para garantizar que la muestra no contiene humedad.

Este proceso en dos etapas resultó ser el más conveniente, garantizando una completa eliminación de la sal para todas las muestras pese a que el tamaño de partícula espaciadora es relativamente grande, lo que dificulta el trabajo, tal y como se pudo comprobar en el capítulo de estudios previos (Figuras 22 a 26).

Además, en dichas figuras se observa también que el efecto producido por el secado en estufa ayuda a la eliminación del espaciador pero a veces no resulta suficiente, por eso se tomó la decisión de realizar la desalación en dos ciclos más cortos que el inicial descrito (4 horas en agua, 18 horas en estufa) ya que resulta más ventajoso.

En cuanto a la manipulación las probetas con 80%v de porosidad resultaron mucho más difíciles de tratar puesto que se desmoronaban sus laterales con excesiva facilidad durante el proceso de eliminación de la sal, sin ni siquiera llegar a tocarla. En base a este parámetro se prefiere el trabajo con compactos de 60 y 70%v de porosidad.

Caracterización mecánica

El análisis de los resultados obtenidos en los ensayos de flexión a tres puntos y compresión uniaxial ayudan a conocer el comportamiento del material esponjoso una vez sinterizado. En base a estos datos se podrá discutir la idoneidad de los diferentes compactos para usos biomédicos.

Flexión a tres puntos

Las Figuras 67 a 72 muestran las curvas de fuerza-desplazamiento descritas por los compactos ensayados a flexión a tres puntos. Este ensayo permite tener un fácil conocimiento del comportamiento a flexión de los materiales que puede equivaler a la situación de un golpe en un material implantando a nivel biológico.

Se observa en las figuras anteriormente citadas que las curvas no difieren significativamente en apariencia por lo que se puede considerar que los datos mostrados en las Tablas 16 y 17 son representativos del comportamiento general de los materiales ensayados.

Las curvas fuerza-desplazamiento muestran un comportamiento relativamente tenaz, absorbiendo una gran cantidad de energía antes de la rotura. La pendiente de la curva resulta suave, acompañando el aumento de fuerza con un gran aumento del desplazamiento.

De acuerdo con la Figura 96 parece que el aumento de la presión de compactación va unido a un aumento en la capacidad de deformación del material an-

tes de su rotura. En principio esto parece asociado al aumento del fenómeno de adherencia que se produce en las partículas al aumentar la presión, además de que al aumentar la deformación plástica sufrida por las partículas durante el proceso se incrementará a su vez la superficie de contacto entre ellas.

En vista de la resistencia, rigidez y absorción de energía (Tablas 16 y 17, Figuras 96, 97 y 98) de ambos materiales base, Ti y Ti6Al4V, resulta ser este segundo, el Ti6Al4V, el que muestra un comportamiento ligeramente superior frente a las sollicitaciones, pero las diferencias entre ambos no son muy reseñables. El Ti6Al4V inicialmente parte propiedades mecánicas superiores pero tiene peor comportamiento frente al sinterizado y además la deformabilidad de estas partículas alrededor del espaciador en general es peor.

Aunque el material base resulta ser un factor influyente en el comportamiento mecánico es el nivel de porosidad lo que mayor control ejerce. Aumentando el contenido en NaCl se observa en las Figuras 97 y 98 que tanto la resistencia como la rigidez a flexión se ven mermadas. Viendo la resistencia mecánica y rigidez relativizada respecto a los valores ofrecidos por los materiales base en chapa densa, Figura 99 y 100, se concluye que ambos parámetros se ven reducidos aproximadamente a un 15% de los presentados por el material denso cuando el contenido en espaciador es del 60%v, a un 10% para materiales con un 70%v de NaCl y a un 5% cuando se trata de 80%v de sal. Para el CP-Ti los resultados están ligeramente por encima de estos valores y para el Ti6Al4V están ligeramente por debajo, es decir, pierde un poco más sus propiedades mecánicas. Para ambos metales base resulta una reducción muy significativa.

La reducción de la rigidez es un efecto deseado para acercarse a la rigidez del hueso humano y evitar así el efecto del "stress shielding" donde las diferencias entre la rigidez del hueso y del material protésico producen el aflojamiento de ésta. Sin embargo, la degradación de la resistencia máxima soportada por las espumas es un efecto indeseado causado por el aumento de la porosidad puesto que el material protésico debe soportar un nivel de carga aceptable.

El aumento de la presión de compactación produce una reducción de las propiedades mecánicas en contra de lo que cabría esperar, pues parecía que al conseguirse una mejor densificación del material en verde se crearía una espuma metálica donde el metal estuviese más densificado tras la sinterización y por lo tanto fuese más resistente. Este decremento está asociado con el incremento de la porosidad a altas presiones de compactación que será discutido en el apartado de caracterización microestructural. Por su parte, la resistencia a flexión no demuestra una muy importante dependencia de la presión de compactación, especialmente para el CP-Ti. Sin embargo, la reducción de la rigidez sí manifiesta una tendencia significativa respecto al aumento de presión.

En la Tabla 2 se especifica que resistencia de los materiales protésicos ha de ser no inferior a 100 MPa y la rigidez no debe superar los 30 GPa. Atendiendo a estas especificaciones se puede observar que los materiales con un 80% de porosidad no cumplen con las especificaciones al tener una resistencia inferior.

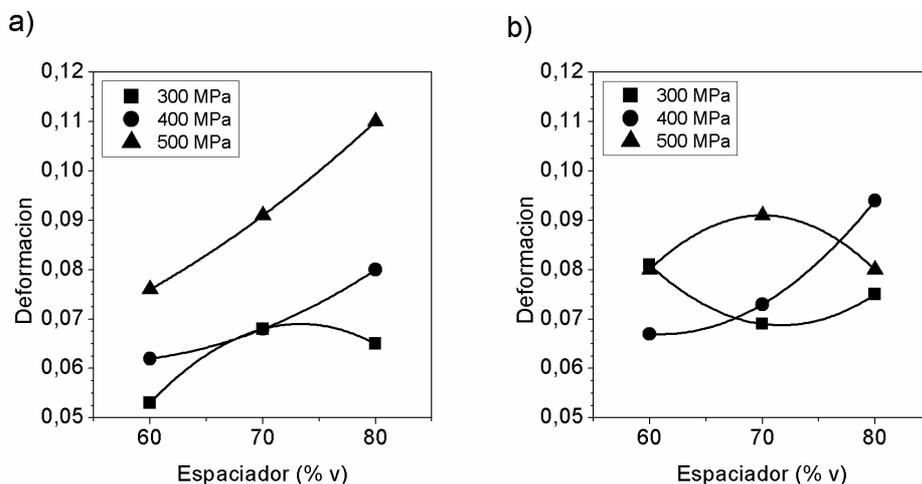


Figura 96: Deformación máxima a flexión de a) CP-Ti y b) Ti6Al4V para diferentes presiones de compactación.

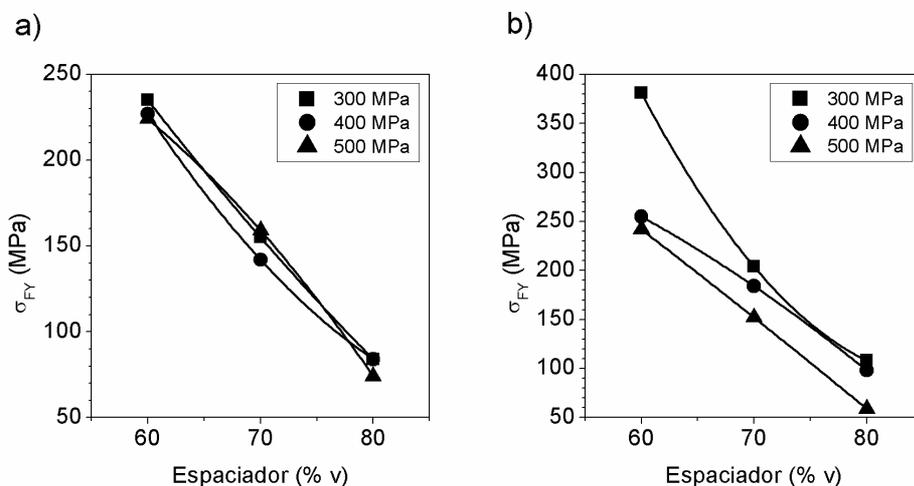


Figura 97: Máxima resistencia a flexión de a) CP-Ti y b) Ti6Al4V para diferentes presiones de compactación.

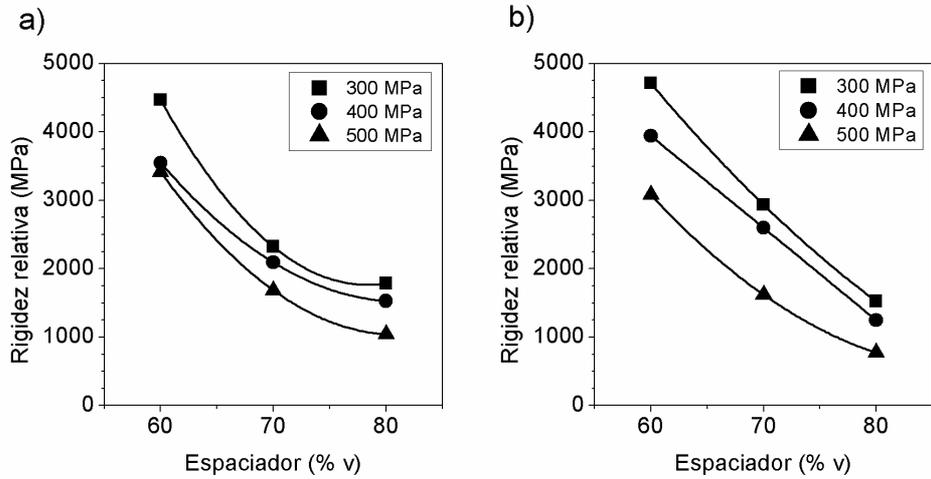


Figura 98: Rigidez a flexión de a) CP-Ti y b) Ti6Al4V para diferentes presiones de compactación.

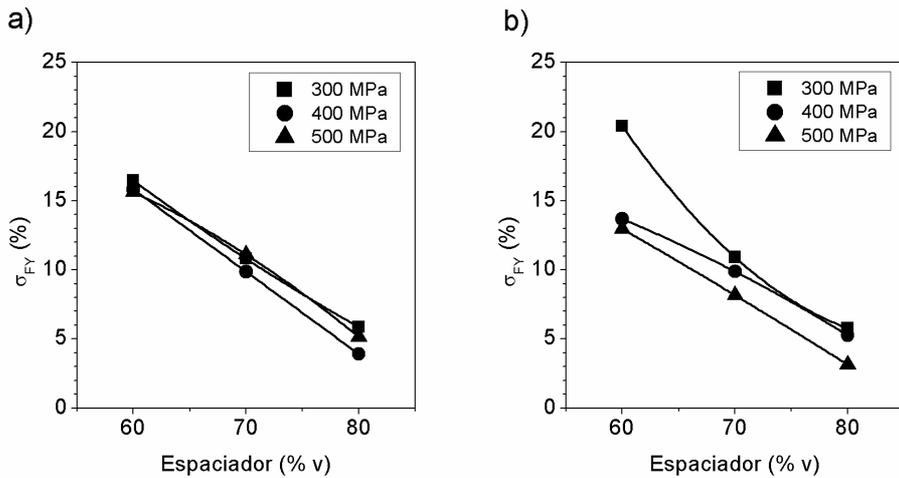


Figura 99: Resistencia a flexión relativa de a) CP-Ti y b) Ti6Al4V para diferentes presiones de compactación.

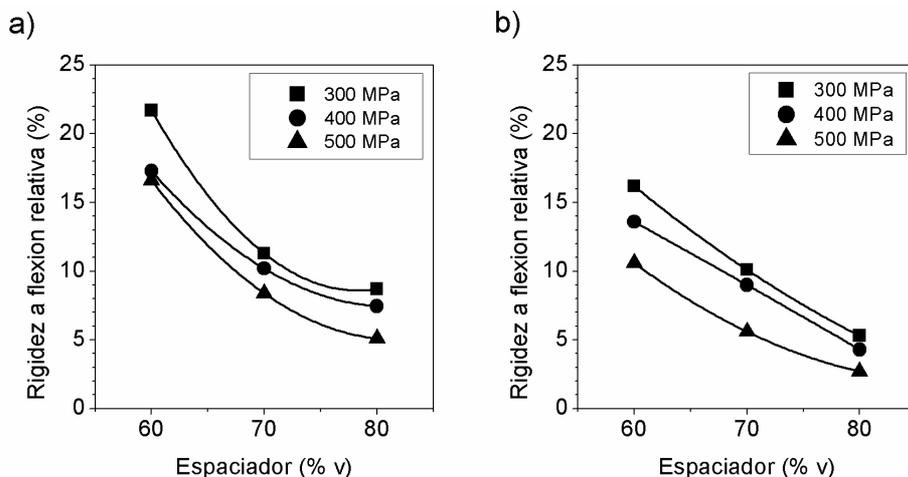


Figura 100: Rigidez a flexión relativa respecto a la mostrada por los mismos materiales en forma de chapas de a) CP-Ti y b) Ti6Al4V para diferentes presiones de compactación.

Compresión uniaxial

Las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas por ensayos de compresión sobre los compactos (Figura 73 y 74) muestran que de modo general los ensayos fueron detenidos antes de que el material llegase a alcanzar el punto máximo de resistencia. Esto se realizó porque la separación que restaba entre platos de compresión era demasiado pequeña para continuar sin correr riesgos. Las curvas resultaron demostrar la alta capacidad de absorción de energía previa a la rotura, alcanzándose grandes desplazamientos.

El límite elástico del CP-Ti resulta ser superior que el del Ti6Al4V, Figura 91. Estas diferencias se hacen menos significativas a medida que el volumen en espaciador del compacto aumenta para llegar a ser iguales al 80%v de NaCl. Para los materiales densos, el Ti6Al4V muestra mayores propiedades mecánicas, incluyendo límite elástico, tal y como se recoge en la Tabla 5, donde $\sigma_{Y \text{ CP-Ti}}=275\text{-}410$ MPa y $\sigma_{Y \text{ Ti6Al4V}}=880$ MPa. La disminución de las propiedades mecánicas especialmente en el Ti6Al4V habrá de estar relacionado con la peor sinterabilidad de esta aleación respecto a la alcanza por el CP-Ti además de que sus mayores propiedades mecánicas hacen que se distribuya peor rodeando el espaciador. Habrá que tener en cuenta además los resultados obtenidos de porosidad para sacar unas conclusiones más claras respecto a estas diferencias entre materiales. También se observa claramente que la porosidad resulta un parámetro muy influyente en el comportamiento mecánico, produ-

ciéndose un descenso muy importante del límite elástico para ambos materiales cuando ésta aumenta.

Asimismo, en la Figura 102 se muestra la comparación de la resistencia ofrecida por los compactos de Ti y Ti6Al4V cuando se les lleva a un mismo nivel de deformación a todas ellas. La diferencia entre ambos se hace ver únicamente cuando la proporción de espaciador es la menor, 60%v. En ese momento se comprueba que el Ti6Al4V por su naturaleza resulta más resistente, necesitando mayor nivel de carga que el CP-Ti para alcanzar el mismo grado de deformación. Sin embargo, cuando el grado de espaciador es mayor, ambos materiales ofrecen el mismo comportamiento. La disminución de propiedades resistentes con el aumento del agente espaciador es muy rápida, pero para fijar correctamente qué tipo de tendencia es se deberían obtener más puntos para otras cantidades de espaciador. Por último, el comportamiento de la rigidez en el ensayo de compresión también muestra la misma tendencia con el aumento de espaciador: con 60%v de NaCl predomina la superioridad de las propiedades mecánicas del Ti6Al4V pero cuando el porcentaje de espaciador aumenta las propiedades del CP-Ti y Ti6Al4V se igualan y son significativamente menores respecto a las mostradas con 60%v de NaCl. Hay que recordar que el valor de la rigidez no tiene ninguna validez, sólo se compara las tendencias que muestran en función de la cantidad de espaciador.

La Tabla 2 fija el valor mínimo de resistencia a compresión en 150 MPa. A priori sólo se puede demostrar que los compactos creados con un nivel de espaciador del 60%v cumplen este requisito de acuerdo a los valores máximos de resistencia recogidos en la Tabla 18. Pero no se puede asegurar que los materiales con 70 y 80%v de espaciador cumplan dicho requisito porque no se alcanzó esa resistencia en el ensayo como ya se ha comentado. Sin embargo, a la vista de las curvas de fuerza-desplazamiento recogidas en las Figuras 65 y 66 y teniendo en cuenta que el efecto del ensayo a compresión es el de eliminación de la porosidad, resulta lógico pensar que en cierto modo al comprimir se está creando un material con propiedades resistentes más cercanas a las del material denso (de 275 a 410 MPa de acuerdo a la Tabla 5), y por lo tanto se cree factible que para los materiales con 70%v de NaCl se logre alcanzar la resistencia a compresión fijada y también para los de 80%v de porosidad, aunque en este caso la suposición resulta más exagerada en base a que los datos de resistencia obtenidos en los ensayos todavía se alejan bastante de los 150 MPa.

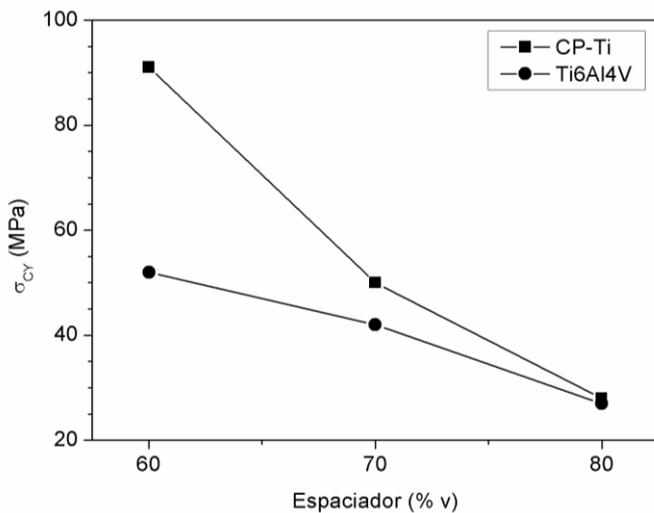


Figura 101: Resistencia en el límite elástico umbral para a) CP-Ti y b) Ti6Al4V.

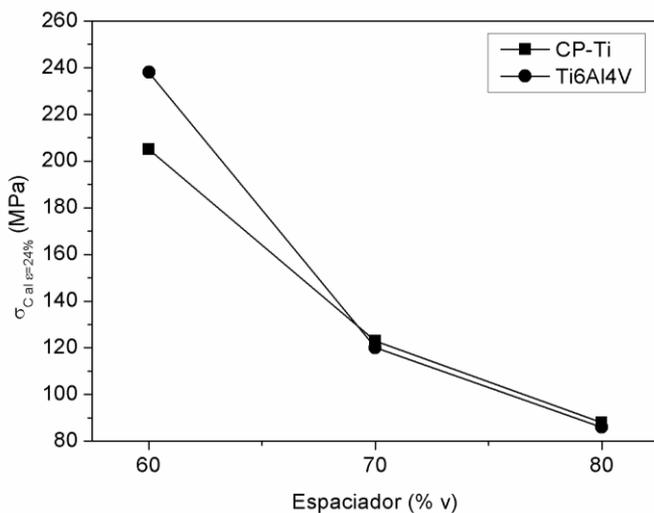


Figura 102: Resistencia a compresión de a) CP-Ti y b) Ti6Al4V para una deformación de aproximadamente el 24%.

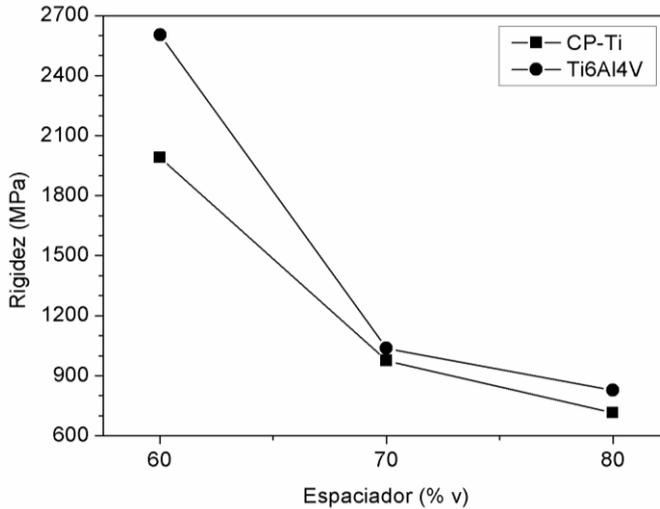


Figura 103: Rigidez a compresión de a) CP-Ti y b) Ti6Al4V.

Caracterización microestructural

Determinación de la porosidad y densidad

Existen diferentes métodos para evaluar la porosidad de los materiales, como los tres utilizados en la presente tesis de máster: medición geométrica, método de Arquímedes y análisis de imagen, recogidos en las Tabla 19 y 20 y 21.

El método geométrico resulta conveniente cuando la forma externa del espécimen a evaluar es fácil de medir y por lo tanto su volumen puede ser relacionado con su peso fácilmente. Para la obtención de la porosidad bajo este método es necesario tener un patrón de referencia sin porosidad para poder comparar con la densidad del patrón y obtener así la porosidad total.

Cuando la geometría resulta compleja es conveniente recurrir al método de Arquímedes que está basado en la medida indirecta de la densidad a partir de inmersión de la probeta saturada (con los poros sellados) en agua. Este método es el más conveniente cuando las muestras presentan gran grado de porosidad [E. Gregorová et al]. Debido a esto, será éste el método de referencia para la evaluación de la porosidad. En función del elemento utilizado para sellar los poros (agua o parafina) se obtuvo la porosidad total y abierta para el primer método y únicamente porosidad total en el segundo.

El uso del microscopio óptico resulta conveniente cuando el porcentaje de porosidad es bajo pero no es recomendable para altos grados de porosidad ya que las imágenes en dos dimensiones no pueden representar correctamente las dimensiones de los poros. En función del plano de corte el diámetro del poro mostrado en la imagen variará, no siempre se cortará la esfera por el centro sino que en muchas ocasiones se crearán casquetes de dimensiones inferiores a las del diámetro real del poro [E. Gregorová et al, Pabst et al]. Sin embargo, esta es la única técnica que puede proporcionar información sobre la morfología, dimensiones y distribución de los poros.

Las mediciones en tres sistemas independientes permite la comparación y comprobación de la veracidad de las medidas ya que este parámetro afecta en gran medida al comportamiento del material.

Las Figuras 104 y 105 muestran que el parámetro que ejerce principalmente control sobre la porosidad y, consecuentemente sobre la densidad, es la cantidad de espaciador introducido inicialmente en el material en verde. El incremento de un 10% de NaCl produce un aumento proporcional de la porosidad en un 10% aproximadamente. Sin embargo, no es lo mismo expresar las cantidades en %v de espaciador que en % de porosidad tal y como se aprecia en ambas figuras, donde la línea roja indica la densidad y porosidad teóricas esperadas si no existiesen fenómenos de contracción etc., es decir, si para un 60%v de espaciador se obtuviesen probetas con 60% de porosidad. Esta diferencia existente entre la porosidad que se le imprime a la muestra en verde y la porosidad final en sinterizado proviene de la tendencia a minimizar la energía superficial durante el sinterizado que provoca una densificación natural [Pabst et al].

El aumento de la presión de compactación contribuye a la densificación y a su vez aporta estabilidad dimensional [Randall et al]. A altas presiones los valores de porosidad permanecen más cercanos al valor de la fracción de espaciador que contenía el compacto en verde. Sin embargo, para bajas presiones de compactación el efecto de la contracción es mayor, ya que en primer lugar el compacto en verde es menos denso que los producidos a altas presiones y en segundo lugar porque tras el sinterizado resulta más denso que éstos (Figura 105). Este efecto ha sido observado por otros autores como Torres et al, donde para el sistema titanio-NaCl halló que a bajas presiones de compactación, menores de 220 MPa, el aumento de presión va ligado a una reducción de la porosidad [Torres et al, primer artículo] mientras que cuando el sistema estudiado comprendía el rango de 200 a 800 MPa la porosidad disminuye con el aumento de presión de compactación [Torres et al, segundo artículo].

La porosidad abierta es el principal componente de la porosidad total, tal y como se muestra en la Tabla 21, pero incluso trabajando con elementos altamente porosos todavía existe una pequeña fracción de poros no interconectados.

El efecto del metal base sobre la porosidad y densidad no es a priori muy significativo, aunque sí parece que a mayor contenido en espaciador el Ti6Al4V presenta un poco menos de contracción que el CP-Ti, aumentando así ligeramente la porosidad y reduciendo la densidad. Esta podría ser la causa por la que la resistencia y rigidez del Ti64 con 70 y especialmente con 80%v de espaciador se asemejan más a las del CP-Ti, ya que aunque ambos tenían inicialmente la misma cantidad de espaciador la porosidad total tras el sinterizado parece ligeramente mayor en el Ti64 haciendo así que las propiedades mecánicas de este último se vean más reducidas.

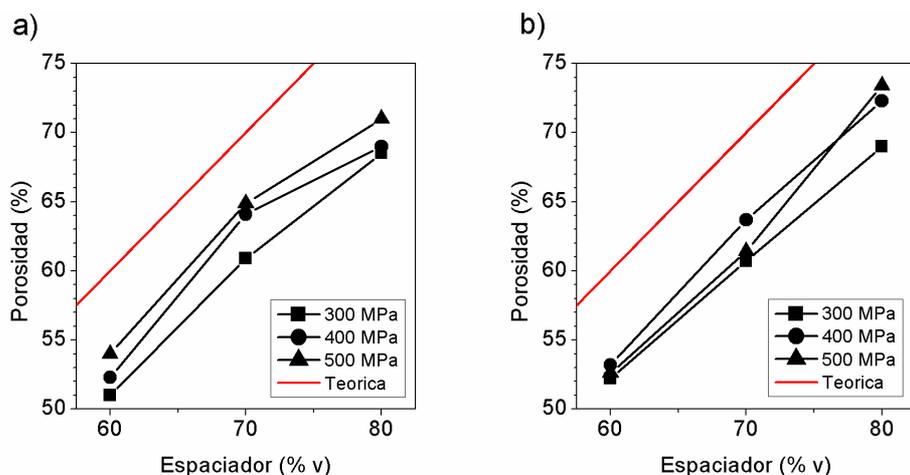


Figura 104: Porosidad total por Arquímedes en agua para a) CP-Ti; b) Ti6Al4V.

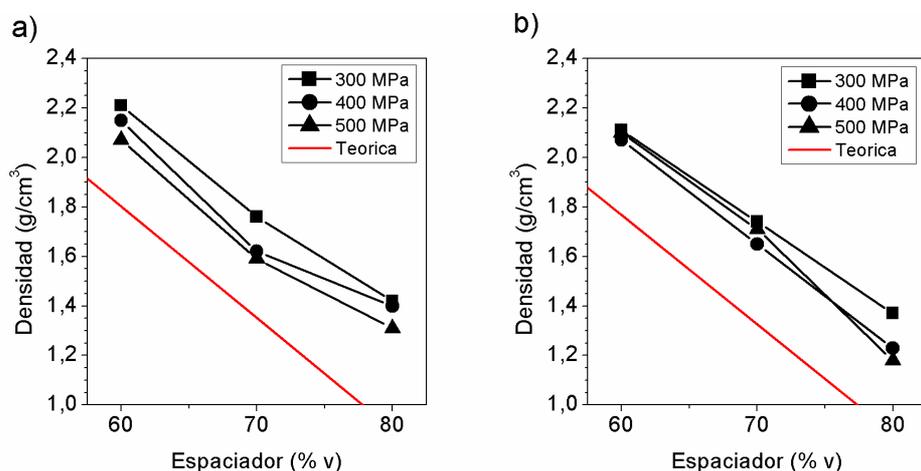


Figura 105: Densidad por Arquímedes para a) CP-Ti; b) Ti6Al4V.

Microscopía

El estudio microscópico de los compactos resulta imprescindible para completar la discusión ya que parte de las razones por las que tienen lugar determinados comportamientos de los materiales están asociadas a la microestructura.

a. Porosidad

Las imágenes de microscopía óptica recogidas en las Figuras 75 a la 80 muestran todas ellas una distribución bastante uniforme de la porosidad, sin grandes aglutinamientos de poros o de metal base (recordar que las imágenes fueron tomadas aleatoriamente).

En cuanto a su morfología se puede ver que al aumentar la presión de compactación las formas de los poros son más alargados (en la dirección de compactación) y menos cúbicos, síntoma de las partículas de NaCl sufrieron deformaciones durante el proceso de compactación para intentar encajar lo máximo posible unas con otras.

En cuanto al tamaño de los poros sucede que los compactos con 80%v de espaciador contienen poros interconectados formados por poros originales (partículas espaciadoras) más pequeños que los mostrados en compactos con porcentaje de espaciador menor. Esto se basa en que la compactación de las muestras con 80%v de espaciador se produjo a través de la deformación y fragmentación de las partículas de sal que contactaban unas con otras. Para mayores volúmenes de metal base este se redistribuía y ayudaba a absorber energía de la compactación. El aumento del contenido en espaciador hace que las paredes que separan las partículas sean más finas cada vez, hasta que desaparecen y aparece coalescencia de poros.

Como consecuencia de la deformación y fragmentación de las partículas de espaciador se producen las formas angulosas que son transmitidas a los poros de la espuma metálica como si de un negativo se tratase, reduciendo así las propiedades mecánicas. Aparecen efectos de entalla en las muestras por un lado con mayor nivel de presión de compactación y por otro lado en todas aquellas con un mayor contenido en NaCl. Esto indica que el uso de 500 MPa como presión de compactación no está justificado ya que la reducción de las propiedades mecánicas junto con el efecto de concentrador de tensiones de las morfologías deformadas de las partículas de espaciador puede causar el fallo del material especialmente para aquellos con 80%v de porosidad. Reducciones similares de las propiedades mecánicas se pueden alcanzar aplicando menores presiones de compactación sin producir tan marcados concentradores de tensiones.

El nivel de interconexiones entre poros resulta escaso ya que lo buscado son canales de 100 μm y aunque existen no son suficientes para los materiales con 60%v de espaciador. En el caso de los materiales con 70 y 80%v de espaciador son más pero continúan siendo una baja proporción.

En cuanto al metal base, ambos, CP-Ti y Ti6Al4V resultan poseer porosidades similares en cuanto a distribución forma y tamaño siendo principalmente la porosidad irregular y abierta.

b. Superficies de fractura

De la observación de las imágenes tomadas por microscopía de electrónica de barrido (Figuras 83 a 88) se deduce que el mecanismo de fractura para todos compactos independientemente del material base es el clivaje.

El clivaje es un mecanismo de fractura de baja energía que se propaga a través de planos cristalográficos de bajo índice y que estén bien definidos [ASM Volumen 12]. Se trata de una fractura transgranular. En teoría, una fractura por clivaje se presenta por caras completamente planas, lisas y que están unidas entre sí por escalones. La realidad es que dichas caras pueden no ser tan perfectas debido a que los materiales policristalinos contienen bordes de granos y subgranos, inclusiones, dislocaciones y otras imperfecciones que afectan a la propagación de la fractura y por lo tanto a los planos de clivaje creando así por ejemplo los ríos (coalescencia de planos de clivaje), lenguas como la que se observa en la Figura 84b o más claramente en la Figura 87f en el centro de la imagen en un color más claro u otras marcas.

Las fracturas por clivaje en general se inician a partir de muchos planos de clivaje que se van uniendo a medida que la fractura se propaga como si de afluentes de un río se tratasen y con esa unificación va aumentando la altura de los escalones. Gracias a esto se puede averiguar la procedencia de la fractura, buscando el lugar de donde proceden los planos de clivaje. En las imágenes mostradas se observa que las fracturas provienen de los bordes en contacto con los poros especialmente en zonas angulosas como en la Figura 88c.

Además del mecanismo de clivaje se puede observar en la Figura 83f la presencia de algunos cracks también propios de una rotura frágil. Ambos mecanismos aparecen combinados, aunque el clivaje continúa siendo el principal.

Los dos materiales base producen fracturas por clivaje, tal y como se ha comentado, pero pueden ser distinguidas a través de los cambios en los planos de clivaje cuando llegan a los bordes de grano. De este modo el CP-Ti muestra en ocasiones su morfología equiaxial como en la Figura 83f o 84f. Por su lado,

el Ti6Al4V presenta estructura acicular por lo que los planos de clivaje cambian incluso de dirección en función del grano, Figura 86d o 87c y 87d.

c. Microestructura

A partir de las Figuras 89 a 94 se puede deducir la microestructura de los compactos creados. La principal diferencia entre ellos reside en el tipo de microestructura en función del material base: CP-Ti y Ti6Al4V.

El CP-Ti se trata del único material con estructura tipo α que es ampliamente utilizado. La microestructura fotografiada resulta claramente una estructura equiaxial con granos de aproximadamente 50-200 μm que responde al diagrama de equilibrio mostrado en la Figura 4a.

En el caso del Ti6Al4V el aluminio actúa como elemento estabilizador de la fase α , mientras que el vanadio ensancha la fase β . Como resultado se obtiene un metal con estructura $\alpha+\beta$. Los compactos examinados bajo microscopía muestran una estructura acicular básicamente compuesta por láminas de α como componente principal pegadas a las de β . Esta microestructura se forma de acuerdo al diagrama de equilibrio tipo Figura 4b.

A la vista de las micrografías no se aprecia ninguna diferencia en cuanto a microestructura entre los compactos de diferentes grados de porosidad o presión de compactación ya que no se aprecian cambios en la morfología o tamaño de los granos cuando estos parámetros cambian. Esto tiene su origen en que todas las probetas sufren el mismo tratamiento térmico: la sinterización, y por lo tanto hace que la estructura inicial se solubilice y pase todo a fase β para luego enfriarse lentamente y formar la microestructura pertinente. Por lo tanto se pueden considerar la presión de compactación y contenido en espaciador parámetros no influyentes.

La microestructura sí influye en la capacidad resistente del material respecto al nivel de espaciador impuesto ya que al aumentar la porosidad las paredes entre poros se estrechan y la cantidad de granos que caben en su ancho mengua, hasta el punto de que algunas paredes de las observadas en las micrografías, como en el caso de la Figura 91b para el CP-Ti o Figura 94e para el Ti6Al4V, están compuestas por un único grano que contacta a ambos lados con porosidad. Esta situación genera que no haya posibilidad de endurecimiento al provocar dislocaciones en zonas intergranulares ya que no existen y tiene que ser la estructura interna del grano la que soporte la deformación. En el caso del Ti6Al4V es la fase α la que soporta el material cuando se comprime, al no existir granos, sólo las láminas de α pegadas a las de β , de modo que puede suceder que el material se colapse.

Conclusiones

Conclusiones

De la investigación de espumas de titanio para uso en biomedicina se deducen las conclusiones que a continuación se denotan:

- Se pueden obtener materiales altamente porosos con técnicas pulvimetalúrgicas a través de CP-Ti y Ti6Al4V de <45 μm y espaciador de NaCl de 425 a 600 μm presente en 60, 70 y 80 %v.
- La completa eliminación del espaciador se puede lograr mediante la realización de dos ciclos consistentes en disolución del espaciador en agua durante 8h, renovando el agua cada 2h, seguido de secado en estufa durante 16h.
- La consistencia de las probetas con 80%v de NaCl durante el proceso de eliminación de la sal resulta bastante baja por lo que los procesos de desmorroneamiento para este tipo de compactos son significativamente habituales.
- El aumento de la presión de compactación contribuye a la densificación en verde de los materiales pero ayuda a dar estabilidad dimensional en sinterizado. Por ello, los compactos obtenidos a 500 MPa resultan ser los más densos en verde pero los que contienen más porosidad tras el sinterizado.
- Del ensayo de flexión a tres puntos se deduce que un aumento de la presión de compactación aumenta la capacidad de deformación del material antes de rotura pero la resistencia y en especial la rigidez tienden a disminuir. Respecto a los metales base presentados en chapa, las reducciones tanto de resistencia a flexión como de rigidez son de aproximadamente un 85% para los materiales con 60%v de NaCl, del 90% para los que contienen un 70%v y del 95% para los compactos con 80%v de espaciador. Las probetas con 80% de NaCl en general no alcanzan la resistencia mínima a flexión de 100 MPa.
- Para el ensayo de compresión no se ha podido fijar la máxima resistencia que el material puede ofrecer. Sin embargo, sólo para los compactos con 80%v de espaciador no se puede asegurar con claridad que supere el límite mínimo de resistencia establecido en 150 MPa.
- Comparando el comportamiento mecánico ofrecido por los dos tipos de metales no se puede decir que el Ti6Al4V presente mayores propiedades mecánicas que el CP-Ti pese a su inicial superioridad mecánica sino que ambos metales base, CP-Ti y Ti6Al4V ofrecen resistencias y rigideces similares.

- Las porosidades medidas oscilaron entre el 50 y el 75% en función del compacto. Se trata de una porosidad uniformemente distribuida, abierta y de morfología irregular, especialmente para las probetas compactadas a altas presiones y también para los compactos de 80%v de espaciador donde el NaCl sufrió mayores deformaciones e incluso fragmentación durante la compactación.
- La formación de esquinas angulosas introduce efectos de entalla en las probetas, por lo que los materiales de 80%v NaCl compactados a 500 MPa se consideran no utilizables debido al riesgo de fallo teniendo además en cuenta sus menores propiedades mecánicas.
- El tamaño de los poros resulta suficientemente grande ($>>100\mu\text{m}$) pero las interconexiones entre ellos no son tan abundantes como se esperaba y sus tamaños no parecen superar muchas veces los $100\ \mu\text{m}$, límite que establece la capacidad de vascularización.
- Las superficies de fractura muestran rotura frágil por clivaje.
- Las micrografías revelan que la microestructura del CP-Ti es de tipo equiaxial mientras que la del Ti6Al4V es acicular $\alpha+\beta$, ambas típicas de enfriamientos lentos.
- Las paredes entre los poros se hacen más finas al aumentar el contenido en espaciador, estando compuestas en algunos casos, especialmente para los materiales con 80%v de NaCl de un único grano que contacta por ambas caras con poros lo que conlleva a un posible colapso de la pared de manera prematura.

A partir de las conclusiones citadas anteriormente se puede decir que:

- Es posible obtener materiales por procesos de pulvimetalurgia con porosidades muy altas y propiedades mecánicas similares a las naturales del hueso cortical y esponjoso.
- Los materiales con 80%v de espaciador no resultan ventajosos ya que sus poros son muy irregulares (efecto entalla), sus propiedades mecánicas son demasiado bajas y sus paredes entre poros muestran excesivo riesgo de colapso, además de tener problemas de estabilidad durante la eliminación del espaciador.
- La presión de compactación de 500 MPa no es recomendable ya que ejerce demasiados procesos de deformación en el espaciador y por lo tanto aumenta el riesgo de fallo por presencia de concentradores de tensiones.

- Las espumas con 60%v de NaCl superan bien los niveles de resistencia exigidos sin por ello mostrar una resistencia excesiva pero su porosidad no es tan interconectada como la de los materiales con 70%v NaCl.
- Materiales con 70%v de espaciador parecen los más adecuados debido a su buena relación de propiedades mecánicas y porcentaje, morfología e interconexiones de la porosidad.
- CP-Ti y Ti6Al4V poseen propiedades similares, adecuadas para su uso en ortopedia pero el CP-Ti tiene la ventaja de tener una más fácil sinterabilidad.

Investigaciones futuras

Investigaciones futuras

A la vista de las conclusiones se pueden ofrecer nuevas vías para continuar profundizando en la obtención de espumas de titanio para uso biomédico de acuerdo a las siguientes líneas:

- Sería interesante poder crear probetas de compresión de material poroso más grandes para poder estudiar así con mayor fiabilidad la rigidez a compresión además de fijar la máxima resistencia.
- Sería conveniente estudiar la influencia de la variación ligera de las temperaturas y tiempos de sinterizado con el fin de ver su influencia en el comportamiento mecánico de las espumas en cuando a su influencia en la porosidad interna del metal propia del sinterizado y comprobar si el Ti6Al4V sinteriza mejor y por lo tanto sus propiedades mecánicas no se ven tan degradadas.
- Otra vía de continuidad puede ser la evaluación del efecto que el prensado isostático en caliente podría tener sobre la porosidad interconectada y en las paredes del material.
- Es necesario ensayar a fatiga los materiales intentando simular los ciclos de carga a los que se podría ver sometido el material en uso para evaluar el límite de fatiga del material, el número de ciclos críticos y la tenacidad a la fractura.

Bibliografía

Bibliografía

H.C. **Amstutz**, P. Grigoris, Metal on metal bearings in hip arthroplasty, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 1996, Vol. 329S (Supplement), pp. S11-S34.

ASM Handbook Volumen 3- Alloys Phase Diagrams, Edited by George Vander Voort, ASM International, 2004.

ASM Handbook Volumen 9- Metallography and Microstructures, Edited by George Vander Voort, ASM International, 2004.

ASM Handbook Volumen 12- Fractography, Edited by George Vander Voort, ASM International, 2004.

A. **Bansiddhi**, D. C. Dunand, Shape-memory NiTi foams produced by replication of NaCl space-holders, *Acta Biomaterialia*, 2008, Vol 4, pp. 1996–2007.

M. **Bram**, C. Stiller, H. P. Buchkremer, D. Stöver, H. Baur, High-Porosity Titanium, Stainless Steel, and Superalloy Parts, *Advanced Engineering Materials* 2000, Volume 2, No. 4, pp. 196-199.

M. **Bram**, C. Stiller, H. P. Buchkremer, D. Stöver, H. Baur, High-porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts, *Advanced Engineering Materials*, 2000, Vol 2, No. 4, pp. 196-199

M. **Bram**, H. Schiefer, D. Bogdanski, M. Köller, H. P. Buchkremer, D. Stöver, Evaluation of mechanical and biological properties of highly porous titanium parts, *Eupo PM* 2005.

R. J. **Bruner**, K. Merritt, S. A. Brown and M. J. Kraay, Metal sensitivity in patients undergoing total joint revision. *Transactions of Society of Biomaterials*. XVI, Vol 219.

L. R. **Cerdá**, V. A. Borrás, D. B. Mataix Desarrollo de piezas porosas de Ti6Al4V mediante técnicas pulvimetalúrgicas, Tesis doctoral, 2009.

J. **Cordero**, La sustitución articular. Criterios de diseño en la artroplastia de cadera. En: M. Vallet Regí, L. Munuera eds. *Biomaterales: aquí y ahora*. Madrid: Dykinson, 2000; 173-186.

Z. **Esen**, S. Bor, Processing of titanium foams using magnesium spacer particles, *Scripta Materialia*, 2007, Vol 56, pp 341-344.

R. M. **German**, "Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing", Metal Powder Industries Federation (2005) pp. 226–245.

E. **Gregorová**, W. Pabst, Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics-Achievements and problems, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, Vol 27, pp 669–672.

J. C. H. **Goh**, New Challenges beyond computer-aided prosthetic socket design and manufacturing, Proc. 10th International Conference on Biomedical engineering, 6-9 Dec. 2000, Singapore, ed.. JCH Goh, publ. National University of Singapore, pp. 61-62

J. D. **Hartgerink**, E. Beniash, S.I. Stupp, Self-assembly and mineralization of peptide-amphiphile nanofibers, *Science*, 2001, Vol. 294, pp. 1684-1693.

H. W. **Hayden**, W. G. Moffatt and J. Wulff, The structure and properties of materials: mechanical behavior. Wiley, New York, 1965.

W. A.J. **Higgs**, P.Lucksanasombool, R.J.E.D. Higgs and M.V. Swain, Characterization of a new bioactive bone cement, a comparison with PMMA, Poster Session –Biomaterials– Valencia D, 46th Annual Meeting, Orthopaedic Research Society, 12-15 March, 2000, Orlando, Florida, USA.

N. P. **Huang**, R. Michel, J. Voros, M. Textor, R. Hofer, A. Rossi, D.L. Elbert, J.A. Hubbell and N.D. Spencer, Poly (L-lysine)-g-poly (ethylene glycol) layers on metal oxide surfaces: surface-analytical characterization and resistance to serum and fibrinogen adsorption, *Langmuir*, 2001, Vol. 17, pp. 489-498.

G. L. **Kenausis**, J. Voros, D.L. Elbert, N. Huang, R. Hofer, L. Ruiz- Taylor, M. Textor, J.A. Hubbell and N.D. Spencer, Poly (L-lysine)-g-poly (ethylene glycol) layers on metal oxide surfaces: Attachment mechanism and effects of polymer architecture on resistance to protein adsorption, *Journal of Physical Chemistry, Series B*, 2000, Vol. 104, pp. 3298-3309.

G. **Kotan**, A. S. Bor, Production and characterization of high porosity Ti-6Al-4V foam by space holder technique in powder metallurgy, 2006, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*, 2007, Vol 31, pp. 149 – 156.

A. **Lapte**v, M. Bram, H. P. Buchkremer, D. Stöver, Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape, Powder Metallurgy, 2004, Vol 47, pp 85-94.

C. **Larsson**, M. Esposito, H. Liao, P. Thomsen, The titanium-bone interface in vivo, in titanium in medicine, Ed. D.M.Brunette, P.Tengvall, M.Textor and P.Thomsen, 2001, pp. 588-648 Springer Publications.

C. **Leyens** and Manfred Peters, Titanium and Titanium Alloys, Fundamentals and Applications. Edited by Christoph Leyens and Manfred Peters. Wiley-VCH, 2003, pp 20-23.

R. E. **Luederman** and K. J. Bund, The effect of dynamic stress on the corrosion characteristics of surgical implant alloys. Transactions of Society of Biomaterials XII, 1989, Vol 56.

A. G. **Nerlich**, A. Zink, U. Szeimies, H.J. Hagedorn, Ancient egyptian prosthesis of the big toe, The Lancet, 2000, Vol. 356, pp. 2176-79.

M. V. de **Oliveira**, L. C. Pereira, L. M. Reis, Processing and characterization of titanium sponges with different porosity levels, 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

M. V. **Oliveira**, R. P. Pereira, L. C. Pereira, Processing of porous samples from Ti and TiH₂ powders for implant applications, 2008, 18º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 24 a 28 de Novembro, Porto de Galinhas-PE, Brasil.

W. **Pabst**, E. Gregorová, I. Sedlářová, M. černý, Preparation and characterization of porous alumina–zirconia composite ceramics, Journal of the European Ceramic Society xxx (2011) xxx–xxx.

L. F. **Portal**, Actualizaciones en cirugía ortopédica y traumatología, Sociedad Española de Cirugía y Traumatología, Actualizaciones SECOT 3, 2002, pp 6-7.

S. **Ramakrishna**, Z-M. Huang, G.V. Kumar, J. Meyer, A.W. Batchelor, Introduction to biocomposites, Imperial College Press, London, 2004, p 36.

G. **Ryan**, A. Pandit, D. P. Apatsidis, Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications, Biomaterials, 2005, Volume 27, Issue 13, pp 2651-2670

W. **Schatt**., KP Wieters, Powder Metallurgy, Processing and Materials. Shrewsbury : European Powder Metallurgy Association, 1997

C. M. **Sharkness**, S. K. Acosta, R. M. More, S. Hamburger and T. P. Gross, Metallic orthopedic implants and their possible association with cancer. J. Long-Term Effects of Medical Implants, 1993, Vol 3, pp 237-249

S. **Shinzato**, T. Nakamura, T. Kokubo and Y. Kitamura, PMMA-based bioactive cement: Effect of glass bead filler content and histological change with time, Journal of Biomedical Materials Research, 2002, Vol. 59, No. 2, pp. 225-232.

C. **Sittig**, G. Hahner, A. Marti, M. Textor, N.D. Spencer and R. Hauert, The implant material, Ti6Al7Nb: surface microstructure, composition and properties, Journal of Materials Science: Materials in Engineering, 1999, Vol. 10, pp. 191-198.

C. **Sittig**, M. Textor, N.D. Spencer, M. Wieland, P.-H. Vallotton, Surface characterization of implant materials C.P.Ti, Ti-6-Al-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatments, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1999, Vol. 10, pp. 35-46.

N. **Spencer**, ETH Zurich, Department of Materials, LSST, Functionalized surfaces for improved biocompatibility of titanium implants, web page www.surface.mat.ethz.ch/lst/bio/functionalisation.html

M. **Thieme**, K. P Wieters, F. Bergner, D. Scharnweber, H. Worch, J. Ndop, T. J. Kim, W. Grill, Titanium powder sintering for preparation of a porous functionally graded material destined for orthopaedic implants, Journal of Material Science: Materials in Medicine, 2001, Vol 12, pp 225-231.

F. **Thümler**, R. Oberacker, Introduction to powder metallurgy, The Institute Materials, London, 1993, pp. 121–188.

C. **Tojal**, J. Devaud, V. Amigó, J. A. Calero, XII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos PMS2010, Aránzazu-Guipúzcoa, 2010, pp. 116–123.

Y. **Torres**, J. Pavón, I. Nieto, S. Lascano, J. A. Rodríguez, PM conventional processing and characterization of porous Ti c.p. for biomedical applications III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia, (Valencia, 2010) pp. 229–240.

Y. **Torres**, J. Pavón, G.B. Hernández, I. Nieto, S. Lascano, J. A. Rodríguez, Processing and characterization of porous titanium by using NaCl as space-holder, III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia, (Valencia, 2010) pp. 455–468.

H.G. **Wang**, K.T. Wan and K.K. Liu, Osmotic swelling: a new method to characterize cell-substratum adhesion, Proc. 10th International Conference on Biomedical Engineering, Singapore, edit. JCH Goh, publ. National University of Singapore, 6-9 Dec. 2000, Singapore, pp.89-90.

C. E. **Wen**, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, H. Hosokawa, M. Mabuchi, Novel titanium foam for bone tissue engineering, Journal of Material Research, 2002, Vol. 17, pp. 2633–2639.

C.E. **Wen**, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, T. Asahina, M. Mabuchi, Processing and mechanical properties of autogenous titanium implant materials, Journal of Material Science: Materials in Medicine, 2002, Vol 13, pp 397-401.

D. F. **Williams**, Electrochemical aspects of corrosion in the physiological environment, Fundamental Aspects of Biocompatibility, D. F. Williams, ed CRC Press, Boca Raton, FL, 1981, Vol 1, pp. 11-42.

B. **Ye**, D. C. Dunand, Titanium foams produced by solid-state replication of NaCl powders, Materials Science and Engineering A, 2010, Vol 528, pp. 691–697.

X. **Zhao**, H. Sun, L. Lan, J. Huang, H. Zhang, Y. Wang, Pore structures of high-porosity NiTi alloys made from elemental powders with NaCl temporary space-holders, Materials Letters., 2009, Vol 63, pp. 2402–2404.