

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

Tesis Doctoral



Desarrollo de estructuras porosas de titanio
biocompatible, obtenidas por pulvimetalurgia

Autor: Ing. Roger Marcio López Padilla

Director: Prof. Dr. Carlos Rodolfo Oldani

Diciembre de 2013

Desarrollo de estructuras porosas de titanio biocompatible, obtenidas por pulvimetalurgia

por

Ing. Roger Marcio López Padilla

Prof. Dr. Carlos Rodolfo Oldani

Director

COMISIÓN ASESORA

Profesor Dr. Carlos Rodolfo Oldani

FCEFYN – UNC

Profesora Dra. Patricia Silvia Silvetti

FaMAF – UNC

Dr. Fernando Actis

TERNIUM - TECHINT

Esta Tesis fue enviada a la Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Córdoba para cumplimentar los requerimientos de obtención del grado académico de Doctor en Ciencias de la Ingeniería.

Córdoba, Argentina
Diciembre de 2013

Agradecimientos

Al Doctor Carlos Oldani, mi director de tesis, por su gran generosidad, aliento permanente y apoyo incondicional.

A los doctores Patricia Silvetti y Fernando Actis, por su orientación y sugerencias.

Al Departamento de Metalurgia de la Facultad Regional Córdoba de la Universidad Tecnológica Nacional por facilitarme sus instalaciones para la realización de la parte experimental de esta tesis.

Al INTI Córdoba por la realización de ensayos de caracterización mecánica. Al Grupo de Física del Estado Sólido del FaMAF de la UNC, por la caracterización por microscopía electrónica. A los integrantes del Departamento de Materiales de la FCEFYN de la UNC por el apoyo brindado.

A todas las personas que de una manera u otra me ayudaron en la realización de la tesis.

A mi familia por su cariño, comprensión, ayuda y apoyo constante a lo largo de los años dedicados a la tesis.

Resumen

El aumento en la edad de los seres humanos, trae aparejada la degradación del hueso, su enfermedad o trauma. Actualmente, el reemplazo de huesos fracturados por osteoporosis y otras enfermedades crónicas del sistema músculo esquelético relacionadas con la edad, es uno de los problemas de salud pública más importantes.

En las cirugías de reemplazamiento óseo, como por ejemplo en artroplastías de cadera o rodilla y para fijaciones ortopédicas en osteosíntesis, se emplean principalmente materiales metálicos. El uso de materiales cerámicos y poliméricos está restringido debido a su fragilidad intrínseca o baja resistencia mecánica.

Los materiales metálicos presentan baja biocompatibilidad mecánica, dada su gran diferencia en sus módulos de elasticidad con los del hueso alojante. Esto produce una falla de transmisión de la carga aplicada, tomando una parte desproporcionada el dispositivo protésico respecto a la que soporta el tejido óseo. Esto lleva en algunos casos a la osteoporosis y aflojamiento del implante con el tiempo, que obliga a su retiro y reemplazo por uno nuevo con los riesgos que implica una nueva cirugía de revisión.

El titanio y sus aleaciones presentan la mejor biocompatibilidad mecánica entre todos los biomateriales metálicos dado que poseen valores de módulo elástico del orden de 100 GPa, aproximadamente la mitad del acero inoxidable y las aleaciones CoCrMo, pero todavía muy alejados al que presentan los huesos humanos.

En este trabajo de tesis se propuso desarrollar por pulvimetalurgia estructuras porosas de titanio con características similares a la de los huesos, que presenten una adecuada biocompatibilidad mecánica y oseointegración para su uso en la fabricación de implantes óseos, empleando como material precursor polvos de hidruro de titanio.

Para la obtención de estructuras de titanio porosas se empleó el proceso de partículas espaciadoras, que consiste en mezclar los polvos a sinterizar con componentes que volatilizan a bajas temperaturas y que al hacerlo, dejan espacios vacíos (poros) en la estructura. Posteriormente al elevar la temperatura los polvos sinterizan formando paredes metálicas alrededor de los poros creados previamente.

Se investigó la influencia de los principales parámetros del proceso; porcentaje y granulometría de las partículas espaciadoras, presión de compactación, temperatura y tiempo de sinterización, sobre los valores de módulo de elasticidad, límite de fluencia y microestructura. Los resultados obtenidos indican que:

- Es posible ajustar los valores de módulo de elasticidad y límite de fluencia de los compactos porosos de titanio producidos, de manera que se asemejen a los que poseen tanto los huesos trabeculares como corticales.
- Se pueden adecuar las porosidades alcanzadas, a los valores requeridos para satisfacer las necesidades de vascularización y transporte de productos metabólicos que son fundamentales en la formación del tejido óseo.
- El rango de tamaño de poro alcanzado se encuentran dentro de los valores adecuados, para una correcta integración del material poroso con el hueso alojante ya que permiten una buena migración y adhesión celular.

Finalmente se puede concluir que a través del estudio realizado en este trabajo de tesis, se ha podido cumplir con el objetivo planteado de desarrollar estructuras de titanio porosas por pulvimetalurgia con características similares a la de los huesos, que presenten biocompatibilidad mecánica y oseointegración, que podrían utilizarse para la fabricación de implantes.

Abstract

Bone degradation, illness or trauma are consequence of aging. Replacement of fractured bones, caused by osteoporosis and/or other aging related chronic diseases in the human musculoskeletal system, is one of the most important problems in public health.

In bone replacement surgeries such as hip or knee arthroplasty, and orthopedic temporary fixation devices, mainly metallic materials are employed. The use of ceramic and polymer materials is restricted due to their intrinsic brittleness or low mechanical strength.

Metallic materials have poor mechanical bio-compatibility as consequence of the large difference between their elastic moduli and the host bones. This difference produce a failure in the transmission of the applied load, where the prosthetic device supports disproportionate part of it in comparison to the one supported by the bone tissue. Over time, this leads in some cases to osteoporosis and the loosening of the implant, forcing its extraction and replacement with a new one, with the risks involved in a revision surgery.

Titanium and its alloys have the best mechanical bio-compatibility among all metallic biomaterials, considering that they possess elastic moduli values in the order of 100 GPa, about half of that of the stainless steel and the CoCrMo alloys, however still far from that of human bones.

In this thesis, we proposed to develop porous titanium structures by means of powder metallurgy, and titanium hydride as starting material, with characteristics similar to that of bones aiming to obtain proper mechanical bio-compatibility, and osseointegration aptitudes.

A space-holder process was employed to obtain porous titanium structures. It consisted in mixing the powders to be sintered with components that volatilize at low temperatures creating voids (pores) in the structure. Subsequently, at elevated temperature the powder-metal is sintered forming walls around the pores previously created.

In the thesis, the influence of the main parameters of the process -percentage and particle size of the spacer material, compaction pressure, temperature and time sintering- on the elastic modulus, the yield strength value, and microstructure were studied.

The results showed that:

- Elasticity moduli and yield strength values can be adjusted in the produced porous titanium compacts to values comparables to the ones measured in trabecular bones and cortical bones.
- Porosity can be adequated to achieve values required to meet vascularization and transport needs of metabolic products, critical in the formation of bone tissue.
- The Pore size range reached is within the appropriate values required for a correct integration of the porous material and host bone. It allows good cell adhesion and cell migration.

Finally, it can be concluded that the present work has met the objective of developing, by means of powder metallurgy, porous titanium structures with characteristics similar to that of bones with proper mechanical bio-compatibility and osseointegration that could be employed in the manufacture of implants.

Resumo

O aumento da idade dos seres humanos, traz consigo a degradação óssea, doença ou traumatismo. Atualmente, a substituição de ossos quebrados de osteoporose e outras doenças crônicas do sistema osteomuscular relacionada com a idade, é uma das questões mais importantes de saúde pública.

Na cirurgia de substituição do osso, tal como artroplastia total do quadril ou joelho e para fixações ortopédicas de osteossíntese, são usados principalmente materiais metálicos. A utilização de materiais cerâmicos e poliméricos é restringido devido à sua fragilidade intrínseca ou baixa resistência mecânica.

Os materiais metálicos apresentam baixa biocompatibilidade mecânica, dada a sua grande diferença em seu módulos elásticos, com osso alojante. Isto produz uma falha de transmissão da carga aplicada, sobre o dispositivo protético desproporcionado, em relação ao tecido do osso de suporte. Isso leva, em alguns casos a osteoporose e soltura do implante ao longo do tempo, forçando sua retirada e substituição por um novo com os riscos de uma nova cirurgia de revisão.

O titânio e as suas ligas têm a melhor biocompatibilidade mecânica entre todos os biomateriais metálicos porque possuem valores do módulo de elasticidade da ordem de 100 GPa, cerca de metade da de aço inoxidável e ligas de CoCrMo, mas ainda muito longe do que no osso humano.

Neste trabalho de tese teve como objetivo desenvolver a metalurgia do pó estruturas porosas de titânio com características semelhantes ao do osso, que tem uma biocompatibilidade mecânica e osseointegração adequado para utilização no fabrico de implantes de osso, utilizando como material de partida de titânio, pó de hidreto de titânio.

Para obtenção de estruturas porosas de titânio foi usado o processo partículas espaçador, o qual consiste em misturar os pós a serem sinterizadas com componentes que volatilizam às temperaturas baixas e, assim, deixam vazios (poros) na estrutura. Posteriormente, o aumento da temperatura de metal em pós são sinterizado formando paredes em torno dos poros criados anteriormente.

Foi investigada a influência dos principais parâmetros do processo; percentagem e do tamanho de partícula das partículas de espaçador, a pressão de compactação, a temperatura de sinterização e do tempo, na os valores do módulo de elasticidade, limite de resistência e microestrutura. Os resultados indicam que:

- É possível ajustar os valores do módulo de elasticidade e tensão de cedência dos compactos produzidos de titânio poroso, de modo a assemelhar-se aqueles que possuem tanto osso trabecular e cortical.
- Porosidades podem ser alcançados para adaptar os valores necessários para satisfazer as necessidades de transporte da vascularização e produtos metabólicos que são críticas para a formação de tecido ósseo.
- A gama de tamanhos de poro são atingidas dentro dos valores apropriados para uma correcta integração do material poroso e do alojante óssea que permita uma boa adesão e migração celular.

Finalmente pode concluir-se que, através do estudo da presente tese tem sido capaz de cumprir o seu objectivo de desenvolvimento de estruturas de titânio poroso por metalurgia do pó, com características semelhantes ao do osso, apresentando biocompatibilidade mecânica e osseointegração e poderia utilizado para o fabrico de implantes.

INDICE GENERAL

CAPITULO 1 – Introducción general y Objetivos

1.1 Biomateriales.....	1
1.2 Importancia de los biomateriales de reemplazamiento óseo.....	1
1.3 Materiales metálicos de uso ortopédico.....	2
1.3.1 Aceros Inoxidables.....	3
1.3.2 Aleaciones cobalto – cromo – molibdeno	3
1.3.3 Titanio y aleaciones de titanio.....	4
1.4 Biocompatibilidad mecánica.....	6
1.4.1 Apantallamiento de tensiones sobre el hueso (stress shielding).....	6
1.4.2 Biocompatibilidad mecánica de las aleaciones metálicas.....	6
1.5 Estructura y propiedades del hueso.....	9
1.6 Estructuras metálicas porosas.....	10
1.6.1 Fabricación de estructuras porosas de titanio.....	12
1.6.2 Método de las partículas separadoras.....	13
1.6.3 Antecedentes del uso del proceso de partículas espaciadoras en la fabricación de estructuras de titanio.....	14
Objetivo del trabajo.....	16
Referencias Capítulo 1.....	17

CAPITULO 2 – Desarrollo experimental

2.1 Materiales de partida	21
2.1.1 Hidruro de titanio.....	21
2.1.1.1 Metalografía.....	22
2.1.1.2 Difracción de rayos X.....	23
2.1.1.3 Observación microscópica.....	23
2.1.1.4 Distribución granulométrica y superficie específica.....	24
2.1.2 Carbonato ácido de amonio.....	25
2.1.2.1 Observación microscópica.....	25
2.1.2.2 Propiedades físicas.....	25
2.2 Procedimiento de obtención de compactos porosos.....	26
2.2.1 Tamizado de carbonato ácido de amonio.....	26
2.2.2 Mezclado de los polvos.....	27
2.2.3 Compactación.....	28
2.2.4 Equipo experimental	31
2.2.5 Ciclo térmico.....	33
2.2.6 Eliminación de las partículas espaciadoras.....	33
2.2.7 Descomposición del hidruro de titanio.....	34
2.2.8 Sinterización.....	35
2.3 Programación de experiencias – Variables estudiadas.....	37
2.4 Caracterización de los compactos porosos obtenidos.....	38
2.4.1 Densidad aparente.....	38

2.4.2 Microestructura – Microscopía óptica.....	39
2.4.2.1 Porosidad.....	40
2.4.2.2 Tamaño de poro.....	41
2.4.2.3 Relación entre los tamaños de poro y partícula espaciadora.....	45
2.4.2.4 Coalescencia de poros.....	46
2.4.2.5 Variación de la estructura con la altura del compacto.....	46
2.4.2.6 Espesor de las paredes celulares.....	48
2.4.2.7 Microporosidad.....	48
2.4.2.8 Tamaño de grano del titanio en las paredes celulares.....	50
2.4.3 Microestructura – Microscopía electrónica.....	50
2.4.4 Propiedades mecánicas – Ensayos de compresión.....	53
2.4.4.1 Equipo y dispositivo de ensayo.....	53
2.4.4.2 Curvas características de metales compactos y porosos.....	54
2.4.4.3 Modificación de características físicas luego del ensayo.....	55
2.4.4.4 Influencia de las variables estudiadas sobre las propiedades mecánicas.....	56
2.4.4.5 Influencia de la porosidad.....	56
2.4.2.6 Influencia de la presión de compactación.....	57
2.4.4.7 Influencia del tamaño de partículas espaciadoras.....	58
2.4.4.8 Influencia de la temperatura de sinterización.....	58
2.4.4.9 Influencia del tiempo de sinterización.....	58
2.4.4.10 Determinación grafica de tensiones de fluencia mínimas.....	59
2.4.4.11 Variación de la tensión de fluencia con la porosidad.....	60
2.4.4.12 Determinación grafica de los módulos de elasticidad.....	61

2.4.4.11 Variación del módulo de elasticidad con la porosidad..... 63

Referencias Capítulo 2..... 64

CAPITULO 3 – Discusión

3.1 Comportamiento mecánico..... 65

3.1.1 Curva tensión deformación en compresión..... 65

3.1.2 Módulo de elasticidad y límite de fluencia..... 66

3.1.3 Influencia de las variables del proceso sobre los valores de E y σ_{pl} 70

3.1.4 Comparación con estudios de otros autores..... 72

3.1.5 Comparación de las propiedades mecánicas de los compactos de titanio y de los huesos..... 74

3.2 Análisis de la estructura de los compactos porosos..... 76

3.2.1 Porosidad..... 76

3.2.2 Tamaño de poro..... 77

3.2.3 Espesor de pared e interconexión entre poros..... 79

3.2.4 Microporosidad..... 80

3.2.5 Forma de las paredes celulares y su tamaño de grano.....81

3.3 Conclusiones..... 82

Referencias Capítulo 3..... 84

CAPITULO 4 – Conclusiones finales

Conclusiones finales.....	86
Anexo I.....	88

CAPITULO 1

Introducción general y Objetivos

1.1 Biomateriales

Un biomaterial es aquel farmacológicamente inerte diseñado para ser implantado dentro de un organismo vivo [1]. El biomaterial se implanta con el objeto de sustituir o regenerar tejidos que han sufrido daños o se han perdido por traumatismos, malformaciones o enfermedades degenerativas.

Mientras que durante la mayor parte del siglo veinte, para la fabricación de dispositivos biomédicos se utilizaron materiales industriales lo más inertes posibles, actualmente, los biomateriales de uso médico son diseñados y procesados específicamente con ese fin. En el diseño de los biomateriales se toman en cuenta no solo las propiedades mecánicas, químicas y físicas requeridas en los materiales de uso industrial sino también los requerimientos biológicos tales como biocompatibilidad, bioactividad y oseoinducción.

Los biomateriales deben cumplir con tres exigencias elementales: ser biocompatibles, resistir a la corrosión de los fluidos corporales y poseer propiedades mecánicas adecuadas para soportar las cargas fisiológicas aplicadas. La propiedad trascendental en la interacción biomaterial cuerpo humano es la biocompatibilidad, o sea, la ausencia de reacción fisicoquímica perniciosa del biomaterial implantado, con los tejidos y los fluidos biológicos corporales. La falta de biocompatibilidad induce a una reacción negativa entre el implante y su entorno biológico creando en forma progresiva, irritación, inflamación o infección, a tal grado que se debe remover el implante para evitar la destrucción de los tejidos o perjudicar la función de los órganos cercanos con graves consecuencias en la salud del paciente [2].

Según su composición química, los biomateriales se clasifican en metálicos, poliméricos, cerámicos y compuestos, de acuerdo con su origen en naturales y sintéticos y por su estructura, en compactos y porosos. En la fabricación de dispositivos biomédicos adaptados al cuerpo humano se utilizan los cuatro materiales de ingeniería mencionados según sea un tejido duro o blando a reemplazar o reparar.

En las cirugías de reemplazamiento óseo, como por ejemplo en artroplastías de cadera o rodilla y para fijaciones ortopédicas en osteosíntesis, se emplean principalmente materiales metálicos. El uso de materiales cerámicos y poliméricos está restringido debido a su fragilidad intrínseca o baja resistencia mecánica.

1.2 Importancia de los biomateriales de reemplazamiento óseo

El mundo nunca antes había tenido una población anciana de tan alta magnitud como la de nuestros días. Esto ha originado actualmente que uno de los problemas de salud pública más importante sean las enfermedades o traumas del hueso asociadas a su envejecimiento que lleva, en muchas ocasiones, a la necesidad de su reemplazo por prótesis metálicas.

Según la International Osteoporosis Foundation [3], a nivel mundial una persona sufre una fractura osteoporótica cada 3 segundos, una fractura vertebral cada 22 segundos y una de cada dos mujeres mayores de 50 años sufrirá una fractura osteoporótica en algún momento de su vida.

Según Rack et al. [4], en Estados Unidos de Norteamérica, el continuo envejecimiento de la población hace prever que para el año 2030, se llevarán a cabo anualmente aproximadamente 272.000 reemplazamientos de cadera y 152.000 cirugías de revisión. En América Latina las estadísticas indican que entre 2011 y 2050 se verificará un aumento de seis años en la expectativa de vida y se incrementará el porcentaje de personas de más de 70 años en un 280%. El impacto del envejecimiento originará un aumento de personas con fracturas por osteoporosis y de otras enfermedades crónicas del sistema músculo esquelético relacionadas con la edad, como la osteoartritis [3].

En Argentina, se producen aproximadamente 34.000 fracturas de cadera por año con un promedio de 90 fracturas por día. Las proyecciones demuestran que el número de fracturas de cadera por año casi se triplicará en 2050. Por otro lado, se estima una incidencia de fracturas vertebrales del 16,2% en mujeres de 50 años o más. Los costos directos aproximados que representa una fractura de cadera se calculan en 3.100 dólares [3].

Los datos anteriores indican la importancia que tienen y tendrán en el futuro los materiales utilizados en las cirugías ortopédicas de reemplazamiento óseo y justifican ampliamente su estudio y desarrollo.

1.3 Materiales metálicos de uso ortopédico

Los materiales metálicos poseen excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia, dureza, tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga que los hacen muy adecuados en aplicaciones ortopédicas como por ejemplo en la fijación de fracturas o en prótesis. En implantes de reemplazo de articulaciones, por ejemplo de cadera o rodilla, es también muy importante su resistencia al desgaste ya que las partículas metálicas (debris) que se producen en las superficies articulares, pueden producir reacciones del tejido alojante que a la larga llevan al aflojamiento del implante.

Otras propiedades que deben poseer los biomateriales metálicos son las siguientes:

- ◆ Biocompatibilidad biológica, es decir no ser tóxicos ni inducir reacciones alérgicas o inflamatorias. Los aceros inoxidables, que muestran probabilidad de inducir hipersensibilidad al níquel en los tejidos cercanos al implante, se usan en general solo en aplicaciones temporarias, no permanentes, por ejemplo en osteosíntesis.

- ◆ Resistencia a la corrosión, ya que la liberación de iones por corrosión de los implantes puede producir una respuesta inflamatoria que puede originar pérdida de hueso debido a la osteólisis y producir efectos adversos en la curación de tejido óseo y en los tejidos circundantes [5]. El titanio y sus aleaciones y las aleaciones Co-Cr-Mo, son clasificados como bioinertes. Pueden ser usados en implantes permanentes y permanecer largos periodos de tiempo en el entorno altamente corrosivo de los fluidos corporales.

- ◆ Oseointegración, se debe establecer una muy buena conexión directa y funcional entre el material y el hueso vivo. La oseointegración del implante se acelera cuando aumenta la rugosidad superficial ya que se incrementa el área de contacto entre el hueso y el implante.

- ◆ Biocompatibilidad mecánica, los materiales de fabricación de los implantes deben poseer módulos de elasticidad parecidos al del tejido óseo para evitar el apantallamiento de las tensiones aplicadas sobre el hueso, lo cual puede originar osteopenia.

Los materiales metálicos que cumplen en diferentes grados las condiciones anteriores y que son ampliamente utilizados como biomateriales son; los aceros inoxidables, las aleaciones Co-Cr- Mo y el titanio puro y las aleaciones de titanio.

1.3.1 Aceros Inoxidables

Los aceros inoxidables fueron los primeros materiales metálicos que se usaron satisfactoriamente en la fabricación de implantes en el campo de la cirugía ortopédica. El carácter de inoxidabilidad de estos aceros lo origina principalmente su contenido en cromo que al oxidarse en contacto con el aire, produce una capa de óxido de cromo muy delgada pero muy compacta que impide que la oxidación penetre en el material. El contenido mínimo para cumplir esta función debe ser superior al 11%. El primer acero inoxidable usado como material de implante fue el conocido como 18-8 (actualmente designado como AISI 302) que contiene 18%Cr y 8%Ni. La estructura microscópica de este acero es austenítica y por este motivo a estos aceros se los denomina aceros inoxidables austeníticos.

Posteriormente para mejorar la resistencia a la corrosión del acero 18-8 en soluciones salinas, tales como las presente en los fluidos corporales, se le incorporó entre 2 y 3% de molibdeno y esta nueva aleación se convirtió en el conocido acero inoxidable tipo 316. En la década de 1950 el contenido máximo de carbón del acero inoxidable 316 fue reducido de 0.08 % a 0.03 % y se lo conoció como 316L (low carbon). Esta reducción del contenido de carbono se efectuó a fin de mejorar su resistencia a la corrosión intergranular. Actualmente el acero inoxidable 316L, calidad (implant grade), es extensamente utilizado principalmente en aplicaciones en donde el implante es temporario tales como placas o tornillos pero en menor medida en prótesis permanentes. Dentro de los materiales metálicos los aceros inoxidables son los menos resistentes a la corrosión provocada por contacto con los tejidos del cuerpo. Sus propiedades mecánicas son muy buenas y adecuadas para aplicaciones de soporte de carga sobre todo si el material ha sido deformado plásticamente en frío o endurecido por solución sólida intersticial de nitrógeno, sin embargo, su módulo de elasticidad es muy elevado (200 GPa) en comparación con el del hueso.

1.3.2 Aleaciones cobalto – cromo - molibdeno

Básicamente hay dos tipos: las aleaciones Co-Cr-Mo, que se emplean generalmente en piezas fundidas, y las Co-Ni-Cr-Mo que se utilizan generalmente forjadas en caliente. Las cuatro aleaciones de cobalto más usadas en aplicaciones biomédicas son:

- ASTM F-75 (Co₂₈Cr₆Mo). Aleación de fundición,
- ASTM F-90 (Co₂₀Cr₁₅W₁₀Ni). Aleación de forja,
- ASTM F-799 (Co₂₈Cr₆Mo). Aleación de forja
- ASTM F-562 (Co₃₅Ni₂₀Cr₁₀Mo). Aleación de forja

La aleación CoCrMo fundida fue usada por muchas décadas en odontología y también en la fabricación de vástagos de articulaciones artificiales de cadera. Los implantes hechos de CoCrMo presentan una elevada dureza, una alta resistencia al desgaste y muy buena resistencia a la corrosión en los fluidos corporales [5].

Las aleaciones base cobalto están relacionadas principalmente en la fabricación de prótesis de rodilla, hombro y cadera. Actualmente las aleaciones CoCrMo son dominantes en las artroplastías totales de cadera en desmedro de las CoNiCrMo dado la probable toxicidad de los iones de níquel liberados de estas últimas y su limitada capacidad friccional [6].

Aunque las aleaciones CoCrMo son algo menos biocompatibles que el titanio puro, presentan ventajas debido a su elevada resistencia al desgaste, en las prótesis con cabeza metálica y acetábulo metálico usadas en artroplastías de cadera.

La familia de aleaciones con base cobalto, presenta excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Sin embargo, su elevado módulo de elasticidad de alrededor de 230 GPa, produce un elevado apantallamiento de tensiones sobre el hueso lo que lleva al aflojamiento de los implantes con el tiempo.

1.3.3 Titanio y aleaciones de titanio

El titanio y sus aleaciones presentan excelente biocompatibilidad, oseointegración, balance de propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y baja densidad, características destacables como material biomédico. Desde el punto de vista de la biocompatibilidad presentan el mejor comportamiento entre todos los biomateriales metálicos.

El titanio es un metal alotrópico que tiene una estructura hcp (Ti α) hasta 882 °C y una estructura bcc (Ti β) por encima de esa temperatura. La adición de elementos de aleación modifica la temperatura de transformación, estabilizando la fase alfa o la fase beta. El aluminio y el oxígeno estabilizan la fase α al aumentar la temperatura de transformación de alfa a beta y las aleaciones que contienen estos elementos presentan a temperatura ambiente una estructura alfa. Por otro lado, el cromo, el columbio, el cobre, el hierro, el manganeso, el molibdeno, el tantalio, el vanadio, estabilizan la fase β . Si la cantidad de estos elementos es suficiente, la transformación de beta a alfa no se produce aún a temperatura ambiente y las aleaciones de titanio presentan una estructura beta. Si las aleaciones contienen elementos estabilizadores de la fase alfa y de la fase beta, a temperatura ambiente la estructura estará formada por las fases alfa más beta. De acuerdo a la estructura presente a temperatura ambiente, las aleaciones de titanio se clasifican en aleaciones α , aleaciones $\alpha + \beta$ o aleaciones β .

El denominado titanio puro comercial (CP titanium) es en realidad una aleación de titanio y oxígeno con estructura alfa. Hay cuatro grados de titanio puro comercial siendo el contenido de impurezas: oxígeno, hierro y nitrógeno, la base de los diferentes grados. Las impurezas y principalmente el oxígeno, influyen sobre las propiedades mecánicas del titanio puro. El titanio Grado 4 es el que posee el mayor contenido de oxígeno y es el de mayor resistencia pero de menor ductilidad.

Los ensayos para el uso del titanio comenzaron a realizarse a fines del año 1930 y se descubrió que el titanio podía ser tolerado en el fémur de gatos así como lo era el acero inoxidable o el vitallium (aleación CoCrMo) y desde la década de 1960 comenzó a ser utilizado cada vez más en la fabricación de elementos de fijación de fracturas y en implantes quirúrgicos.

Actualmente tiene alta relevancia la utilización de aleaciones de titanio en la fabricación de implantes ortopédicos por ejemplo, prótesis artificiales de cadera y de rodilla, dispositivos de osteosíntesis como placas para unir fracturas de huesos y como implantes dentales y coronas, puentes y dentaduras postizas. Según una publicación del Titanium Information Group del año 2003 [7], más de 1000 toneladas de dispositivos protésicos de titanio son implantados por año en pacientes en todo el mundo.

En ortopedia para la fabricación de implantes se utiliza principalmente la aleación Ti6Al4V ($\alpha + \beta$). En menor medida y en aplicaciones en las que se requiere menor

resistencia mecánica, se emplea el titanio puro comercial, principalmente Grado 2 y Grado 4.

En la Tabla 1.1, se presenta una comparación de propiedades mecánicas del titanio puro y de la aleación Ti6Al4V con otras aleaciones metálicas comúnmente utilizadas en dispositivos ortopédicos temporarios o permanentes.

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas de aleaciones ortopédicas [8]

Aleación	Módulo de elasticidad (GPa)	Límite de fluencia (MPa)
Inoxidable AISI 316 L - Recocido	200	485
Inoxidable AISI 316 L - Deformado en frío	200	860
Aleación CoCrMo fundida	230	450
Aleación CoNiCrMo - Recocida	230	240-655
Aleación CoNiCrMo - Deformada en frío	230	1585
Titanio puro Grado 4	105	485
Aleación Ti6Al4V	110	795

Se puede observar en la Tabla 1.1, que los valores de límite de fluencia de los aceros inoxidables recocidos y las aleaciones Co-Cr-Mo fundidas son del orden del que posee el titanio puro Grado 4, mientras que los correspondientes al inoxidable deformado en frío se aproximan al de la aleación Ti6Al4V. Solamente la aleación CoCrMo deformada en frío muestra un límite de fluencia de 1585 MPa muy superior a los del resto de los materiales metálicos de uso ortopédico. También se aprecia la gran diferencia entre los valores de módulo de elasticidad de los aceros inoxidables y aleaciones CoCrMo, de alrededor de 200 GPa, frente a aproximadamente 110 GPa para el titanio y su aleación Ti6Al4V. Los valores de módulo de elasticidad de estos últimos materiales se encuentran más próximos a los que presentan los huesos corticales (entre 10 y 30 GPa), lo que los hace más compatibles con el tejido óseo y por tanto su utilización se ha ido incrementado en la fabricación de dispositivos protésicos.

En los últimos años sin embargo, han surgido preocupaciones en el uso de la aleación Ti6Al4V, dada la posibilidad de que los implantes fabricados con la misma liberen iones tóxicos de aluminio y vanadio por corrosión, cuando están expuestos durante largo tiempo dentro del organismo humano. Se estima que el aluminio puede causar daños neurológicos, enfermedad de Alzheimer, [9] y enfermedades metabólicas de los huesos, por ejemplo osteomalacia [10]. De manera similar, el vanadio podría alterar la cinética de la actividad enzimática asociada con las células y resultar en potenciales efectos citotóxicos y reacciones adversas de los tejidos [11]. Esto ha llevado a que se investigue y trabaje en el desarrollo de nuevas aleaciones de titanio para uso ortopédico que no contengan vanadio ni aluminio

Algunas de los sistemas de aleaciones estudiados son: las aleaciones Ti-Al-Nb y Ti-Al-Nb-Ta [12,13] sin vanadio y las aleaciones Ti-Nb-Ta-Zr [14], Ti-Zr-Nb [15], Ti-Sn-Nb [16] Ti-Nb-Mo, Ti-Nb-Pd, Ti-Nb-Zr-Sn, Ti-Nb-Zr-Fe, Ti-Ta, Ti-Mo, Ti-Mo-Zr Ti-Mo-Zr-Fe, Ti-Fe-Ta, Ti-Fe-Ta-Zr, Ti-Cr-Nb, Ti-Cr-Mn-Sn [17-29], que no poseen ni vanadio ni aluminio.

Las dos primeras aleaciones libres de vanadio para uso biomédico introducidas en el mercado fueron la Ti6Al7Nb y la Ti5Al2,5Fe. Actualmente su utilización es limitada ya

que en la fabricación de implantes se sigue utilizando extensamente la aleación Ti6Al4V debido a los muchos años de aplicaciones exitosas alcanzadas con la misma. En las últimas aleaciones estudiadas, libres de aluminio y vanadio, se ha buscado también que al mismo tiempo posean menores módulos de elasticidad que las aleaciones de titanio de uso actual de manera de mejorar su biocompatibilidad mecánica.

1.4 Biocompatibilidad mecánica

Un implante presenta biocompatibilidad mecánica con el hueso alojante cuando el módulo de elasticidad del material con el que fue fabricado es similar al del hueso. Si existe biocompatibilidad mecánica, al someter al conjunto implante – hueso a una carga mecánica externa, ésta se distribuye de manera equitativa entre el implante y el tejido óseo. Si no se da esta condición y el módulo del implante es mayor que el del hueso, el implante soportará mayormente la tensión no solicitando mecánicamente al hueso o sea, apantallando la tensión sobre el mismo y originando su resorción.

1.4.1 Apantallamiento de tensiones sobre el hueso (stress shielding)

Se puede ejemplificar el apantallamiento de tensiones con el que se presenta en el tratamiento de una fractura ósea en el que se utilizan dispositivos de fijación tales como placas metálicas que soportan las cargas fisiológicas que soportaría el hueso de no estar presentes los mismos. Este fenómeno de apantallamiento de las tensiones sobre el hueso, se denomina en inglés “stress shielding” y se manifiesta cuando las tensiones de un sistema mecánico son soportadas principalmente por el componente de mayor módulo de elasticidad. Para estabilizar la fractura se usa un dispositivo de fijación que da protección contra las tensiones al hueso, permitiendo su curado inicial. Sin embargo este efecto de apantallamiento, que disminuye la tensión de estimulación sobre el hueso, sobre todo en la etapa final de la curación de la fractura, puede llevar a una mayor duración de este proceso y a afectar la formación del callo y remodelación posterior del hueso.

El efecto de osteoporosis y resorción del hueso que se observa por el apantallamiento de tensiones (stress shielding) en muchas cirugías ortopédicas está íntimamente relacionado con lo previsto por la ley de Wolff [30]. Esta ley fue enunciada por el cirujano alemán Julios Wolff en el siglo XIX y establece que el hueso en personas o animales saludables se adaptará a las cargas a que está sometido. Si la carga sobre un hueso en particular se incrementa, el hueso se remodelará a través del tiempo para hacerse más fuerte para resistir ese tipo de carga. Lo inverso es igualmente cierto; si la carga sobre el hueso disminuye, el hueso se irá haciendo cada vez más débil debido a su menor exigencia y carecer de estímulo para el continuo remodelado que es requerido para mantener la masa ósea. Es decir, la ley de Wolff de restauración funcional del tejido óseo indica que éste es necesariamente remodelado bajo la influencia de tensiones mecánicas y que en defecto de las mismas se puede producir atrofia o absorción del hueso.

1.4.2 Biocompatibilidad mecánica de las aleaciones metálicas

Los materiales metálicos presentan baja biocompatibilidad mecánica con el hueso alojante lo que produce el apantallamiento de tensiones sobre el mismo. La baja biocompatibilidad mecánica se origina en la gran diferencia entre los módulos de elasticidad de los materiales metálicos, 200 GPa a 230 GPa para los aceros inoxidables

y las aleaciones CoCrMo y 110 GPa para las aleaciones de titanio, respecto a los del hueso, entre 10 y 30 GPa. Esto produce una mala transmisión de la carga, tomando una parte desproporcionada de la misma el dispositivo protésico y reduciendo al mismo tiempo la tensión mecánica sobre el tejido óseo circundante. La porción de la carga que recibe el hueso es proporcional a la relación $E_{\text{hueso}}/E_{\text{material}}$ del implante. Consecuentemente si el módulo del implante es mucho mayor que el del hueso, la carga real experimentada por el hueso será proporcionalmente baja y el hueso se remodelará con menor capacidad de soporte de carga, llevando en algunos casos a la osteoporosis. Cuando la pérdida de hueso es excesiva puede comprometer la performance clínica a largo plazo de la prótesis y ser responsable del aflojamiento aséptico del implante, de su migración y la generación de fracturas alrededor de la prótesis. Este aflojamiento del implante con el tiempo obliga a su retiro y reemplazo por uno nuevo con los riesgos que implica una nueva cirugía de revisión [30].

El deterioro de la calidad del hueso originada en la baja biocompatibilidad, ha llevado a los diseñadores a tratar de asemejar la rigidez del hueso y del material del implante, a través del desarrollo de aleaciones de menor módulo elástico. La introducción del titanio puro y la aleación Ti6Al4V cuyos módulos de elasticidad son aproximadamente la mitad de los que poseen los aceros inoxidables o aleaciones CoCrMo fue un gran avance. Sin embargo aún el titanio y su aleación Ti6Al4V tienen valores de módulo de elasticidad bastante mayores que los de los huesos humanos.

Tabla 1.2. Nuevas aleaciones de titanio de bajo módulo de elasticidad de uso médico [31]

Aleación	Norma	Estructura
Ti-13Nb-13Zr	ASTM F 1713	β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	ASTM F 1813	β
Ti-12Mo-5Zr-5Sn	-	β
Ti-15Mo	ASTM F 2066	β
Ti-16Nb-10Hf	-	β
Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si	-	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al	JIS T 7401-6	β
Ti-30Ta	-	β
Ti-45Nb	AMS 4982	β
Ti-35Zr-10Nb	-	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta	-	β
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	-	β
Ti-8Fe-8Ta	-	β
Ti-8Fe-8Ta-4Zr	-	β

Con el objetivo de obtener aleaciones de titanio con valores de módulo de elasticidad más bajos, de mayor biocompatibilidad mecánica con el hueso, en los últimos años se están estudiando y proponiendo para aplicaciones ortopédicas aleaciones de titanio β . Algunas de las aleaciones de titanio estudiadas en los últimos años para aplicaciones

biomédicas se dan en la Tabla 1.2. Se puede observar en la misma, que algunas de las aleaciones ya están normalizadas dentro de una institución de normalización como la ASTM. Otras se encuentran en una etapa de desarrollo menor.

En la Figura 1.1, se muestra un gráfico extraído del trabajo de Geetha et al. [32], que muestra los valores de módulo de elasticidad de diversos materiales metálicos biocompatibles y del hueso cortical (Bone).

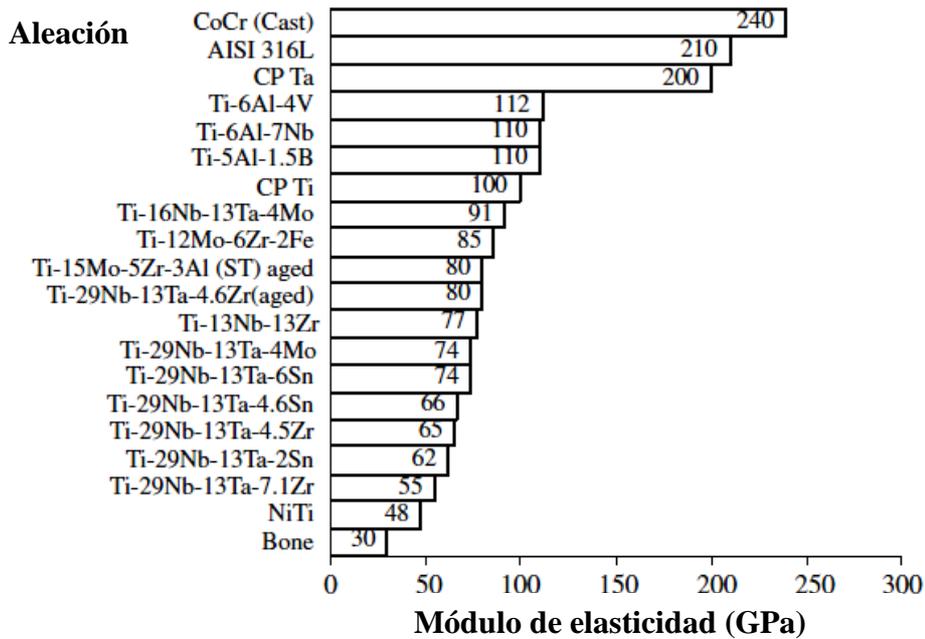


Figura 1.1 Valores comparativos de módulo de elasticidad para distintas aleaciones metálicas biocompatibles y el hueso cortical humano [32]

Se observa en la Figura 1.1, que muchas de las nuevas aleaciones de titanio beta, presentan módulos elásticos por debajo de los 80 GPa alcanzando en algunas de ellas valores menores a los 70 GPa, por ejemplo las aleaciones Ti29Nb13Ta4,6Sn, Ti29Nb13Ta4,5Zr, Ti29Nb13Ta2Sn y Ti29Nb13Ta7Zr. En el trabajo de Niinomi [31], se informa de las aleaciones Ti10Zr5Ta5Nb con $E = 51,9$ y la aleación Ti-24Nb-4Zr-8Sn cuyo valor de módulo de Young es de 42 GPa.

Si bien las aleaciones de titanio β presentadas poseen muy bajos módulos y se aproximan a los valores de los huesos corticales, todavía son muy superiores a los que presentan los huesos trabeculares. Por este motivo, otra vía que se está estudiando últimamente como forma de reducir aun más los módulos de elasticidad hasta valores próximos tanto a los de los huesos corticales como trabeculares, es la utilización del titanio y sus aleaciones con estructuras porosas. En las mismas se busca imitar las estructuras y propiedades observadas en el tejido óseo, ajustando la porosidad para reducir los valores del módulo de elasticidad a los encontrados en los huesos. Además las estructuras obtenidas, de poros interconectados mejoran la oseointegración al permitir el crecimiento interno del tejido óseo.

1.5 Estructura y propiedades del hueso

El tejido óseo combina dureza con flexibilidad. La dureza del hueso se debe a las sales inorgánicas de que está impregnado mientras que su flexibilidad está dada por el componente orgánico de la matriz y en particular por las fibras colágenas. La matriz ósea responsable de las propiedades biomecánicas del hueso, está formada por iones fosfato y calcio depositados en forma de cristales de hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) entre las fibras de colágeno. En líneas generales, la fase mineral del hueso le confiere resistencia a la compresión y corte, mientras que el colágeno le proporciona resistencia a la tracción [33].

El hueso está compuesto de dos tipos de tejidos diferentes; en el exterior el hueso cortical, denso y compacto y en el interior el hueso trabecular poroso celular. En la Figura 1.2, se muestra un esquema de la estructura ósea.

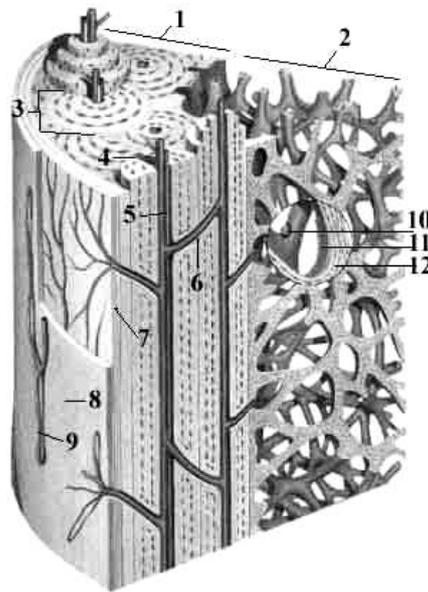


Figura 1.2. Estructura ósea. 1Hueso cortical, 2Hueso trabecular, 3Sistema de Havers, 4Vaso sanguíneo, 5Canal de Havers, 6Canal de Volkmann, 7Periostio, 8Revestimiento óseo, 9Vasos del periostio, 10Osteoclastos, 11Osteoblastos, 12Osteocitos [33]

El hueso cortical es compacto y contiene osteonas organizadas cilíndricamente, arreglo conocido como sistema Haversiano. El hueso trabecular es altamente poroso y está formado por una red interconectada de trabéculas que tienen un diámetro entre $50 \mu\text{m}$ y $300 \mu\text{m}$. Ambos tipos de hueso difieren en densidad y porosidad, mientras que la densidad aparente del hueso cortical es de $1,99 \text{ g/cm}^3$ y su porosidad del 5% al 10%, la densidad del hueso trabecular es de $0,05$ a $0,10 \text{ g/cm}^3$ y su porosidad de 75% y 90 [34]. El hueso trabecular es el principal constituyente de las epífisis de los huesos largos y del interior de la mayor parte de los huesos planos. Los huesos poseen una adecuada vascularización a través de una red de vasos sanguíneos que son canales que penetran en el hueso esponjoso y cortical y permiten el intercambio de nutrientes con los osteocitos y la remoción de residuos celulares.

El hueso esponjoso soporta principalmente cargas de compresión, en cambio, el hueso cortical debe soportar cargas de compresión, tracción y corte. El hueso es un material anisotrópico y sus propiedades mecánicas dependen de su ubicación anatómica y de la

dirección de carga. Se informa en la bibliografía, para los huesos corticales, valores de límite de fluencia entre 104 y 224 MPa y módulo de elasticidad entre 10 y 30 GPa y para los huesos trabeculares valores mucho más variables, entre 0,1 y 35 MPa para el límite de fluencia y 0,01 a 3,5 GPa para el módulo de elasticidad [6, 35-37].

1.6 Estructuras metálicas porosas

El éxito de la implantación en el hueso de un material protésico requiere que el mismo cumpla tanto con las demandas biológicas como con las mecánicas es decir que sea tanto biológicamente compatible como mecánicamente biocompatible.

La introducción de poros en el material metálico imita la arquitectura del hueso y mejora su biocompatibilidad mecánica al reducir el valor de su módulo de elasticidad hasta valores cercanos a los que posee el tejido óseo alojante. Como se vio, esto mejora en la transferencia de carga hacia el hueso y disminuye el fenómeno de apantallamiento de tensiones (stress shielding) que se origina por el desajuste entre los valores de los módulos del implante y del hueso.

El uso de metales porosos en lugar de metales compactos incrementa además la unión interfacial hueso - implante debida al crecimiento interno del hueso dentro del implante lo que mejora la transferencia de carga. La fijación biológica mediante el crecimiento de hueso nuevo dentro de los poros del implante, es mucho más adecuada a largo plazo que la fijación mediante el uso de cementos [6].

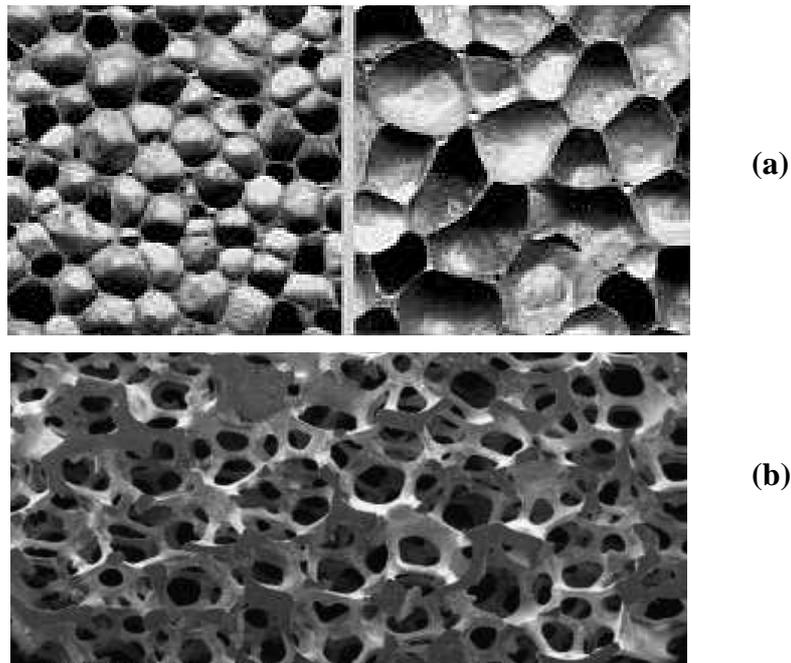


Figura 1.3. Estructuras metálicas (a) de poro cerrado. Fotos superiores.
(b) de poro abierto. Foto inferior [38]

La estructura metálica porosa del material, tiene relación directa con su comportamiento mecánico y su posibilidad de utilización en implantes para aplicaciones ortopédicas. Las estructuras pueden ser de poros cerrados rodeados por paredes que los aíslan unos de otros o de poros abiertos en los que los poros están conectados a través de canales (Figura 1.3).

Para aplicaciones en ortopedia, se requieren estructuras de poro abierto ya que permiten el crecimiento interno del tejido óseo que asegura la fijación del implante con el hueso alojante. La porosidad abierta promueve las funciones celulares de vascularización, regeneración del hueso e integración. La interconectividad de los poros permite el acceso de sangre, oxígeno, minerales, iones, hormonas, factores de crecimiento y nutrientes para la mineralización ósea.

En la década de 1970 se realizaron numerosas investigaciones sobre materiales porosos cerámicos, poliméricos y metálicos que mostraron la potencialidad de su uso en implantes y el trabajo de Weber y White de 1972 fue uno de los primeros en mencionar la conveniencia de usar metales porosos en aplicaciones biomédicas para mejorar la oseointegración [39].

Los implantes metálicos que poseen estructura porosa se clasifican en: a) los que poseen un sustrato compacto, parcial o totalmente recubierto por una capa porosa, b) los de estructura totalmente porosa, con porosidad constante y c) aquellos con estructura de porosidad gradual desde la superficie al centro de la pieza. Estos últimos son los que más imitan la estructura del hueso que varía desde el hueso cortical de baja porosidad en la superficie hasta el hueso trabecular de alta porosidad en el centro [40,41].

Para fabricar piezas complejas como son los implantes, con la porosidad y tamaño de poro adecuado, los procesos pulvimetalúrgicos son los más adecuados. Estos métodos permiten una fabricación rápida, económica, con las dimensiones finales requeridas en la pieza y que no requieren mecanizado.

Actualmente se están estudiando distintos procesos desde la sinterización clásica a altas temperaturas, de polvos o fibras metálicas compactadas o sin compactar hasta procedimientos más elaborados que permiten producir metales porosos con características que no son posibles de obtener con los procesos clásicos pulvimetalúrgicos.

Tabla 1.3. Métodos de fabricación de metales porosos de celda abierta [39]

POROSIDAD		
No homogénea	Homogénea	Porosidad variable
Sinterización de polvos	Malla de alambre orientada	Prototipado rápido
Sinterización de fibras	Deposición en fase vapor	Compactación por electrodescarga
Partículas espaciadoras	Arreglo de fibras ferromagnéticas	
Replicación	Prototipado rápido	
Síntesis por combustión		
Atomizado por plasma		

En estos nuevos procesos por ejemplo, se puede lograr una mayor porosidad, interconectividad, poros de tamaño más uniforme y un mayor control sobre la distribución de poros. En la Tabla 1.3 se presentan distintos procesos propuestos para la

fabricación de materiales metálicos porosos de celda abierta de uso ortopédico, de porosidad homogénea, no homogénea y porosidad variable revisados por Ryan et al. [39].

1.6.1 Fabricación de estructuras porosas de titanio

El titanio y sus aleaciones con estructura porosa presentan una combinación única de propiedades de resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, oseointegración y biocompatibilidad mecánica, que los hacen materiales muy atractivos para la fabricación de implantes de uso ortopédico.

Para fabricar estas estructuras porosas de titanio con las que se pueden obtener módulos de elasticidad muy semejantes a los que presentan los huesos humanos se han propuesto técnicas pulvimetalúrgicas tradicionales de compactación y sinterización como así también procedimientos más sofisticados.

La sinterización a altas temperaturas y en alto vacío de polvos de titanio compactados en matrices, permite obtener piezas con la forma final deseada, con buena resistencia mecánica, pero con una muy baja porosidad, en general menor al 30%, insuficiente para el crecimiento interno de tejido óseo. Se ha propuesto ya sea utilizar presiones de compactación muy bajas o directamente sinterizar “polvos o fibras sueltas” sin compactación previa (loose sintering), para obtener estructuras con mayor porosidad. En ambos casos es posible obtener porosidades de hasta el 40%. Por ejemplo, Torres et al. [42], informan que sinterizando entre 1000° C y 1300° C, polvos de morfología angular de la aleación Ti6Al4V compactados entre 38,5 MPa y 211,5 MPa, obtuvieron estructuras con una porosidad de entre 5,6% y 41,3 %. Esen et al. [43], sinterizaron polvos esféricos de la aleación Ti6Al4V sin compactación previa, a temperaturas de hasta 1250° C en atmósfera de argón y obtuvieron porosidades de 30% a 37,3%, con tamaño medio de poro de 30 μ m a 40 μ m.

Tabla 1.4. Procesos de fabricación de estructuras porosas de titanio

Método	Material poroso	Referencia
Espumado con argón (Foaming process)	Titanio	[44]
Fusión selectiva láser (Selective Laser Melting)	Titanio	[45]
“Freeze casting”	Titanio	[46]
Cera perdida	Titanio	[47]
Colada y espumado	Titanio	[48]
Colada (Slip casting)	Titanio	[49]
Prototipado (Prototyped)	Titanio	[50]
Gel casting	Titanio	[51]
Laser Engineered Net Shaping (LENS)	Titanio	[52]
Replicación (Replication)	Titanio	[53]
Fusión por haz electrónico (Electron beam melting)	Ti-6Al-4V	[54]

Para obtener estructuras de titanio con características mucho más controladas que las obtenidas con los procesos indicados anteriormente, se han estudiado procesos mucho más sofisticados (Tabla 1.4). Mediante los mismos es posible por ejemplo controlar el tamaño y forma de los poros, obtener porosidades hasta valores cercanos al 80% e

incluso obtener estructuras con gradiente de porosidad desde la superficie al centro de la pieza. Algunos de estos procesos propuestos con propiedades adecuadas para su utilización en aplicaciones de reemplazamiento óseo, se muestran en la Tabla 1.4.

1.6.2 Método de las partículas separadoras

Un proceso no incluido en la enumeración de la Tabla 4, es el denominado método de las partículas espaciadoras (space holder technique) y es uno de los más promisorios para fabricar estructuras porosas de porosidad abierta [56]. En la Figura 1.4 se muestran micrografías de estructuras porosas obtenidas mediante este método.

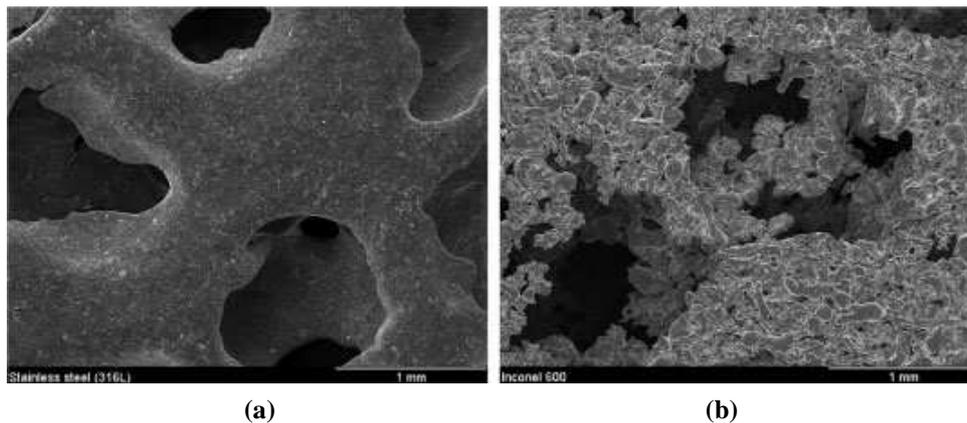


Figura 1.4. Fotos MEB de muestras sinterizadas (a) acero 316 L, (b) Inconel 600 [55]

En la Figura 1.4, se puede observar claramente la estructura porosa de celdas interconectadas con bordes de celda irregulares de espesor variable, completamente sinterizados en el caso del acero 316 L, foto (a) y parcialmente sinterizados en el Inconel 600, foto (b).

El proceso de las partículas espaciadoras comienza con el mezclado de los polvos metálicos con partículas separadoras de un material apropiado (denominado espaciador). Posteriormente la mezcla es sometida a compactación uniaxial o isostática para formar un compacto “en verde”. Los compactos obtenidos en la compactación son sometidos a un tratamiento térmico a baja temperatura para eliminar el material espaciador y dejar en su lugar poros. Luego, por calentamiento a temperaturas de entre 1100° C a 1400° C se produce la sinterización de los polvos metálicos a través de la formación de cuellos entre las partículas, lo que lleva a la densificación de la estructura y mejoramiento asociado de las propiedades mecánicas.

Algunos aspectos generales a tener en cuenta en este proceso son: a) la eliminación completa del material espaciador debe ser efectuada a bajas temperaturas para evitar su posible reacción con los polvos metálicos a elevadas temperaturas y su contaminación, b) el tamaño del polvo metálico debe ser menor que el tamaño del espaciador para facilitar los puntos de contacto y difusión en la sinterización, c) es conveniente que las partículas tengan una forma angular con aristas pronunciadas de manera que se entrecrucen durante el mezclado y compactación formando una estructura interconectada que no pierda estabilidad y colapse al eliminarse el material espaciador, d) la presión de compactación debe ser lo suficientemente alta para dar a la estructura la

suficiente resistencia mecánica para que retenga su geometría durante el proceso de sinterizado.

Este método permite obtener estructuras de poros casi homogéneas y altos niveles de porosidad (60-80%). Eligiendo el tamaño, forma y cantidad de partículas espaciadoras utilizadas se pueden ajustar las propiedades mecánicas del metal poroso como así también sus características de oseointegración. Este método produce porosidad abierta que es esencial para la fijación de los implantes en el hueso por crecimiento del tejido óseo dentro de los poros.

En la Figura 1.5, se muestra un esquema del proceso.

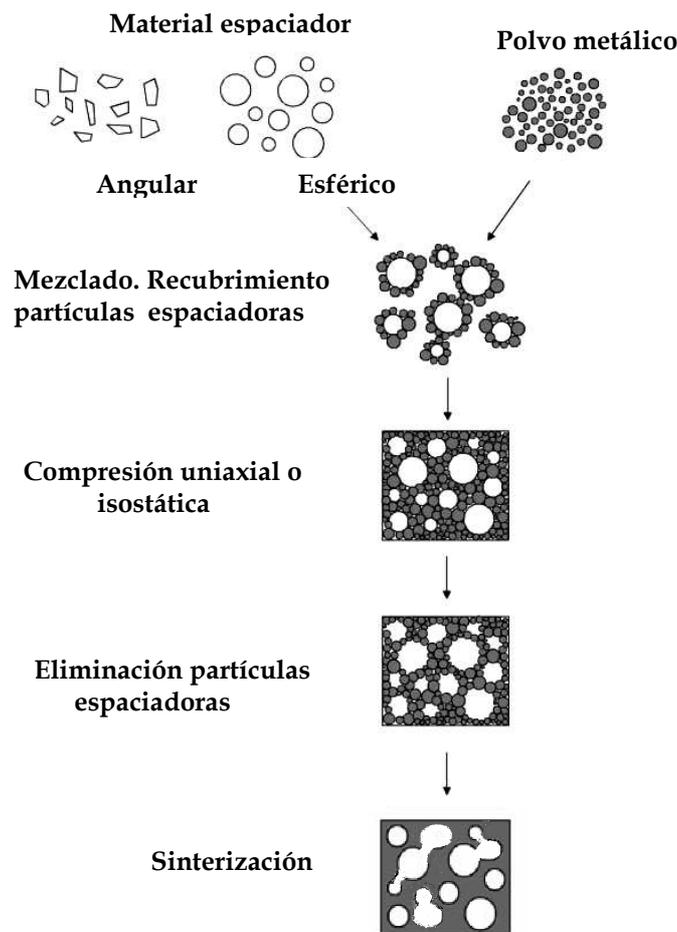


Figura 1.5. Proceso de las partículas espaciadoras para la fabricación de materiales porosos [56]

1.6.3 Antecedentes del uso del proceso de partículas espaciadoras en la fabricación de estructuras de titanio

Se encontraron muy pocos trabajos en la literatura sobre la utilización del proceso de partículas espaciadoras en la obtención de estructuras de titanio porosas. En los mismos se utilizaron como materiales precursores polvos de titanio o de la aleación Ti-6Al-4V. El material espaciador empleado fue mayormente carbonato ácido de amonio o urea salvo en un trabajo en el que se utilizó cloruro de sodio y en otro sacarosa.

En la Tabla 1.5 se muestran las referencias de todos los trabajos encontrados en la literatura sobre el uso del proceso de fabricación de estructuras porosas de titanio por el método de las partículas espaciadoras. Asimismo se indica el material a sinterizar, el espaciador utilizado y la morfología de ambos.

Tabla 1.5. Procesos de fabricación de estructuras porosas de titanio y aleación Ti6Al4V empleando partículas espaciadoras

Material a sinterizar	Forma de las partículas	Material espaciador	Forma de las partículas espaciadoras	Referencia
Titanio puro	Angular	NH ₄ HCO ₃	Angular	[57]
Titanio puro	Angular	Urea	Esféricas	[58]
Titanio puro	Angular	NH ₄ HCO ₃	Angular	[59]
Titanio puro	Angular	Urea	Angular	[60]
Titanio puro	Angular	NaCl	Angular	[61]
Titanio puro	Esférica	Sacarosa	Angular	[62]
Titanio puro	Esférica	NH ₄ HCO ₃	Angular	[63]
Ti6Al4V	Angular	Urea	Esférica	[64]
Ti6Al4V	Angular	NH ₄ HCO ₃	Angular	[65]
Ti6Al4V	Esférica	NH ₄ HCO ₃	Angular	[66]

Se puede observar a partir de los datos presentados en la Tabla 1.5, que prácticamente todos los trabajos realizados se efectuaron en condiciones diferentes en cuanto al tipo del material espaciador y al tipo de material a sinterizar y a la morfología de estos materiales que fue en algunos casos esférica y en otros angular. Además en los trabajos cuyas referencias se indican en la Tabla 1.5, se pudo observar una gran dispersión en los valores de los parámetros operativos empleados en las experiencias realizadas como ser: presión de compactación, granulometría del espaciador y temperatura y tiempo de sinterización. Asimismo, es de destacar que en la mayoría de ellos, solo se estudió la influencia de la porosidad sobre las propiedades de las estructuras porosas de titanio obtenidas.

Tomando en cuenta los antecedentes presentados se consideró que era necesario efectuar un estudio más completo del proceso de fabricación de estructuras de titanio mediante el método de partículas espaciadoras. En el mismo se debería estudiar como influyen sobre el módulo de elasticidad y límite de fluencia y sobre la microestructura las variables del proceso: tamaño de las partículas espaciadoras, porcentaje de partículas espaciadoras, presión de compactación, temperatura de sinterización y tiempo de sinterización. Además debido a dificultades en obtener titanio en polvo, en este trabajo se utilizó como material precursor hidruro de titanio. Este material presenta ventajas respecto al titanio en polvo, dado que es mucho menos reactivo y por lo tanto necesita menos cuidados en su manipulación para evitar su contaminación durante el proceso que los requeridos por el polvo de titanio. Además, no se encontró en la bibliografía ningún trabajo que emplee hidruro de titanio como material precursor de estructuras porosas de titanio.

Objetivo del trabajo

Este proyecto se enmarca en la necesidad de desarrollar por pulvimetalurgia estructuras porosas de titanio que presenten biocompatibilidad mecánica y aptitud de oseointegración, características adecuadas para su utilización en implantes, a partir de polvos de hidruro de titanio.

Objetivos particulares

- Desarrollar un proceso pulvimetalúrgico de obtención de estructuras de titanio poroso que presenten las siguientes características:
 - Muy bajo módulo elástico, similar al del tejido óseo humano
 - Resistencia mecánica semejante a la de los huesos
 - Estructura de poros interconectados con tamaño de poro compatible con el requerido para la vascularización y crecimiento interno de las células óseas.
- Establecer la influencia de las variables operativas del proceso pulvimetalúrgico, en sus etapas de preparación de la materia prima (hidruro de titanio), compactación de los polvos y sinterización sobre las propiedades mecánicas, porosidad y distribución y tamaño de poros de las estructuras porosas de titanio obtenidas.
- Caracterizar la materia prima, hidruro de titanio y carbonato ácido de amonio y los compactos obtenidos luego de la sinterización a través de ensayos mecánicos, metalográficos, difractométricos y de microscopía electrónica de barrido.
- Relacionar las propiedades mecánicas de las estructuras mecánicas obtenidas con el porcentaje y tamaño de poros.

Referencias Capítulo 1

1. Park J, Biomaterials Science and Engineering, New York: Plenum Press, Vol. 1, 1, 1981
2. Valdez B, Schorr M, Valdez E, Carrillo M, Biomateriales para la rehabilitación del cuerpo humano, Ciencia y Desarrollo en Internet, 12 - 2005, 1-10
3. Epidemiología, costos e impacto de la osteoporosis en 2012, International Osteoporosis Foundation en América Latina, Libertad 860, 4° piso, Oficina E Buenos Aires, Argentina, iofla@iofbonehealth.org
4. Rack H, Qazi J, Titanium alloys for biomedical applications, Materials Science and Engineering: C Volume 26, 8, September, 1269-1277, 2006
5. Nag S, Banerjee R, Fundamentals of medical implant materials, ASM Handbook Volume 23, Materials for Medical Devices, ASM Internacional, Metals Park Ohio, 2012
6. Nouri A, Hodgson P, Wen C, Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications, Institute for Technology Research and Innovation, Deakin University, Waurn Ponds, Victoria 3217, Australia, 2010
7. Titanium Alloys in Medical Applications, The titanium information group, www.titaniuminfogroup.co.uk, 2003
8. Park, J, Bronzino J, Biomaterials – Principles and Applications, CRC Press, 1-21, 2003
9. Mjoberg B, Mallmin H, Lindh U, Aluminum, Alzheimer's disease and bone fragility. Acta Orthopaedica Scandinavica, Vol. 68, 511–514, 1997
10. Zaffea D, Bertoldi C, Consolo U, Accumulation of aluminium in lamellar bone after implantation of titanium plates, Ti-6Al-4V screws, hydroxyapatite granules. Biomaterials, Vol. 25, 3837–3844, 2004
11. Semlitsch M, Staub F, Weber H, Titanium–aluminium–niobium alloy, development for biocompatible, high strength surgical implants. Biomedical Technology, Vol. 30, 334–339, 1985
12. Semlitsch M, Weber H, Streicher R, Schon R, Joint replacement components made of hot-forged and surface treated Ti6Al6Nb alloy. Biomaterials, Vol. 13, 781-788, 1992
13. Sasaki Y, Doi K, Matsushita T, New titanium alloys for artificial hip joints. Kinzoku, Vol. 66, 812-817, 1996
14. Niinomi M, Hattori T, Niwa S, Material characteristics and biocompatibility of low rigidity titanium alloys for biomedical applications, In: Biomaterials in Orthopedics, Yaszemski, M.J., Trantolo, D.J., Lewandrowski, K.U. et al, (Ed.), 41-62, Marcel Dekker, Inc, New York, 2004
15. Yu S, Scully J, Vitus C, Influence of niobium and zirconium alloying additions on the anodic dissolution behavior of activated titanium in HCl solutions. Journal of the Electrochemical Society, Vol. B148, 68-78, 2001
16. Nouri A, Li Y, Yamada Y, Hodgson P, Wen C, Effects of process control agent (PCA) on the microstructural and mechanical properties of Ti-Sn-Nb alloy prepared by mechanical alloying. World Congress on Powder Metallurgy and Particulate Materials, Washington D.C., USA: 222-233, 2008
17. Al-Zain Y, Kim H, Hosoda H, Nam T, Miyazaki Y, Shape memory properties of Ti-Nb-Mo biomedical alloys, Acta Mater, Vol.58, 4212–4223, 2010.

18. Ping D, Mitarai Y, Yin F, Microstructure and shape memory behavior of a Ti–30Nb–3Pd alloy, *Scripta Mater*, Vol.52, 1287–1291, 2005
19. Miura K, Yamada N, Hanada S, Jung TK, Itoi E, The bone tissue compatibility of a new Ti–Nb–Sn alloy with a low Young's modulus, *Acta Biomater*, Vol.7, 2320–2326, 2011.
20. Guo Z, Fu J, Zhang Y, Hu Y, Wu Z, Shi L, Sha M, Li S, Hao Y, Yang R, Early effect of Ti₂₄Nb₄Zr₈Sn intramedullary nails on fractured bone, *Mater Sci Eng C*, Vol.29, 963–968, 2009
21. Cui W, Guo A, Microstructure and properties of biomedical TiNbZrFe β -titanium alloy under aging conditions, *Mater Sci Eng A*, Vol.527, 258–262, 2009
22. Málek J, Hnilica J, Vesely J, Smola B, Bartakova S, Vanék J, The influence of chemical composition and thermo-mechanical treatment on Ti–Nb–Ta alloys, *Mater Des*, Vol.35, 731–740, 2012
23. Wei Q, Wang L, Fu Y, Qin J, Lu W, Zhang D, Influence of oxygen content on microstructure and mechanical properties of Ti–Nb–Ta–Zr alloy, *Mater Des*, Vol.32, 2934–2939, 2011
24. Zardiackas L, Mitchell D, Disegi J, Characterization of Ti–15Mo beta titanium alloy for orthopedic implant, In: Brown SA, Lemons JE, editors, *Medical applications of titanium and its alloys*, ASTM STP 1272. West Conshohocken, PA: ASTM International, 60–75, 1996
25. Cao D, Mechanical and electrochemical characterization of Ti–12Mo–5Zr alloy for biomedical application, *J. Alloys Compd*, Vol.509, 8235–8238, 2011
26. Wang K, Gustavson L, Dumbleton J, Microstructure and properties of a new beta titanium alloy, Ti–12Mo–6Zr–2Fe, developed for surgical implants, In: Brown SA, Lemons JE, editors, *Medical applications of titanium and its alloys*, ASTM STP 1272. West Conshohocken, PA: ASTM International, 76–87, 1996
27. Kuroda D, Kawasaki H, Hiromoto S, Hanawa T, Development of new Ti–Fe–Ta and Ti–Fe–Ta–Zr system alloys for biomedical applications, *Mater Sci Eng C*, Vol.25, 312–320, 2005
28. Slokar L, Matkovic T, Matkovic P, Alloy design and property evaluation of new Ti–Cr–Nb alloys, *Materials and Design*, Vol.33, 26–30, 2012
29. Kasano Y, Inamura T, Kanetaka H, Miyazaki S, Hosoda H, Phase constitution and mechanical properties of Ti–(Cr, Mn)–Sn biomedical alloys, *Mater Sci Forum*, Vol.654–656, 2118–2121, 2010
30. Forriol F, Respuesta ósea a las solicitaciones mecánicas en condiciones fisiológicas, *Rev Ortop Traumatol*, 3:258-265, 2001
31. M.Niinomi, Recent metallic materials for biomedical applications, *Metall. and Materials Trans. A*, vol. 33 A, 477-486, 2002
32. Geetha M, Singh A, Asokamani R, Logia A, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science* 54, 397–425, 2009
33. López A, Estudio del quitosano como biomaterial portador de rhBMP-2: Desarrollo, caracterización y aplicabilidad en regeneración de tejido óseo, memoria para optar al grado de doctor, universidad complutense de Madrid, Facultad de Biológicas, Departamento de bioquímica y biología molecular, Madrid, 2008

34. Rho J, Spearing L, Zioupos P, Mechanical properties and the hierarchical, structure of bone. *Medical Engineering and Physics*, Vol. 20, 92-102, 1998
35. Keaveny T, Morgan E, Yeh O, *Standard Handbook of biomedical engineering and design*, Chapter 8: Bone mechanics, 2004
36. Vaz M, Canhão H, Fonseca J, Bone: A Composite Natural Material, *Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials*, 195-228, Edited by Dr. Pavla Tesinova, 2011
37. Fung Y, *Biomechanics: mechanical properties of living tissues* (2nd Ed.), Springer Verlag, ISBN 0-387-97947-6, New York, USA, 1993
38. Degischer, H, *Handbook of cellular materials; production, processing, applications*, Willey, 2002
39. Ryan G, Pandit, A, Apatsidis, D, Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. *Biomaterials*, Vol. 27, 2651-2670, 2006
40. Zhang Y, Li D, Zhang X, Gradient porosity and large pore size NiTi shape memory alloys. *Scripta Materialia*, Vol. 57, 1020–1023, 2007
41. Wen C, Yamada Y, Nouri A, Hodgson P, Porous titanium with porosity gradients for biomedical applications. *Materials Science Forum*, Vol. 539-543, 720-725, 2007
42. Torres Y, Pavón J, Nieto I, Rodriguez J, Influence of sintering conditions on the microstructural and mechanical properties of porous Ti c.p. for biomedical applications, *Journal of Materials Processing Technology* 209, 1092-1099, 2009
43. Esen Z, Tarhan B, Bor S, Characterization of loose spowder sintered porous titanium and Ti6Al4V alloy, *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 33, 207-219, 2009
44. Spoerke E, Murray G, Li H, Brinson C, Dunand C, Stupp S, A bioactive titanium foam scaffold for bone repair, *Acta Biomaterialia* 1, 523–533, 2005
45. Barbas A, Bonnet S, Lipinski P, Pesci R, Dubois G, Development and mechanical characterization of porous titanium bone substitutes, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 9, 34-44, 2012
46. Yook S, Kim H, Koh Y, Fabrication of porous titanium scaffolds with high compressive strength using camphene-based freeze casting, *Materials Letters* 63, 1502–1504, 2009
47. Zbigniew S. R, Janusz W, Porous titanium foil by tape casting technique, *Journal of Materials Processing Technology* 175, 358–363, 2006
48. St-Pierre J, Gauthier M, Lefebvre L, Tabrizian M, Three-dimensional growth of differentiating MC3T3-E1 pre-osteoblasts on porous titanium scaffolds, *Biomaterials* 26, 7319–7328, 2005
49. Neirinck B, Mattheys T, Braem A, Fransaer J, Van der Biest O, Vleugels J, Preparation of Titanium Foams by Slip Casting of Particle Stabilized Emulsions, *Advanced Engineering Materials*, 11, No. 8, 2009
50. Ryan G, Pandit A, Apatsidis D, Porous titanium scaffolds fabricated using a rapid prototyping and powder metallurgy technique, *Biomaterials* 29, 3625–3635, 2008
51. Teixeira L, Crippa G, Lefebvre P, De Oliveira P, Rosa A, Beloti M, The influence of pore size on osteoblast phenotype expression in cultures grown on porous titanium, *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.* 41: 1097–1101, 2012
52. Xue W, Vamsi Krishna B, Bandyopadhyay A, Bose S, Processing and biocompatibility evaluation of laser processed porous titanium, *Acta Biomaterialia* 3, 1007–1018, 2007

53. Ahmada S, Muhamadb N, Muchtarb A, Saharib J, Ibrahima M, Jamaludincand K, Nord N, Development and characterization of titanium alloy foams, *International Journal of Mechanical and Materials Engineering (IJMME)*, Vol. 5, No.2, 244-250, 2010
54. Li X, Wang Ch, Zhang W, Li Y, Fabrication and characterization of porous Ti6Al4V parts for biomedical applications using electron beam melting process, *Materials Letters* 63, 403–405, 2009
55. Degister H.P., Kriszt B, *Handbook of cellular metals: Production, processing, applications*, Degister and Kriszt editors, Willey-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2002
56. Banhart J, Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, *Progress in Materials Science* 46, 559–632, 2001
57. Laptev A, Bram M, Buchkremer H, Stöver D, Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape, *Powder Metallurgy*, Vol. 47 No. 1, 81-92, 2004
58. Wen C, Mabuchi M, Yamada Y, Shimojima K, Chino Y, Asahina T, Processing of biocompatible porous Ti and Mg, *Scripta Materialia* 45, 1147-1153, 2001
59. Wenjuan N, Chenguang B, GuiBao Q, Qiang W, Processing and properties of porous titanium using space holder technique, *Materials Science and Engineering A* 506,148-151, 2009
60. Reis de Vasconcellos L, Varella de Oliveira M, de Alencastro Graça M, Oliveira de Vasconcellos L, Rodarte Carvalho Y, Alves Cairo C, Porous Titanium Scaffolds Produced by Powder Metallurgy for Biomedical Applications, *Materials Research*, Vol. 11, No. 3, 275-280, 2008
61. Torres Y, Pavón J, Rodríguez J, Processing and characterization of porous titanium for implants by using NaCl as space holder, *Journal of Materials Processing Technology* 212,1061–1069, 2012
62. Jakubowicz J, Adamek G, Dewidar M, Titanium foam made with saccharose as a space holder, *J Porous Mater*, Publisher online: 02 April 2013
63. Pattanayak D, Matsushita T, Doi K, Takadama H, Nakamura T, Kokubo T, Effects of oxygen content of porous titanium metal on its apatite-forming ability and compressive strength, *Materials Science and Engineering C* 29,1974–1978, 2009
64. Kotan G, Bor A, Production and Characterization of High Porosity Ti-6Al-4V Foam by Space Holder Technique in Powder Metallurgy, *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 31,149 – 156 , 2007
65. Reig L, Amigo V, Busquets D, Calero J, Stiffness variation of porous titanium developed using space holder method, *Powder Metallurgy* , 1- 5 , 2010
66. Dizlek M, Guden M, Turkan U, Tasdemirci A, Processing and compression testing of Ti6Al4V foams for biomedical applications, *J Mater Sci*, 44:1512–1519, 2009

CAPITULO 2

Desarrollo experimental

2.1 Materiales de partida

Como se explicó anteriormente, en la fabricación de compactos porosos de titanio por el método de partículas espaciadoras, se mezclan polvos de titanio con algún compuesto (material espaciador) que volatiliza durante el calentamiento hasta la temperatura de sinterización dejando cavidades en la muestra.

En el caso presente como material espaciador, se utilizó carbonato ácido de amonio (NH_4HCO_3), compuesto que es completamente eliminado por debajo de los 200°C , sin producir contaminación del titanio [1]. Este producto fue fácilmente adquirido en el país. Para el otro componente de la mezcla, el titanio metálico en polvo, no se encontró ningún proveedor en Argentina. Se realizaron gestiones para adquirirlo en el exterior pero los resultados no fueron satisfactorios. Algunas de las empresas proveedoras no contestaron nuestro requerimiento mientras que otras ofrecieron incluso donarlo, en función de la pequeña cantidad solicitada, alrededor de un kilogramo. Sin embargo, manifestaron que dado el carácter pirofórico de este material debido a su gran reactividad, su transporte no era simple y les originaba una gran complicación de embalaje y despacho.

Esto llevó a evaluar la posibilidad de producir el polvo de titanio en nuestro laboratorio a través del proceso de hidruración, molienda y deshidruración. Durante el análisis de esta alternativa surgió la posibilidad de utilizar en la mezcla, polvos de hidruro de titanio en lugar de polvos de titanio, ya que éstos últimos se formarían por deshidruración durante el calentamiento hasta la temperatura de sinterización. Se estimó esta alternativa como ventajosa por el hecho de que los polvos de hidruro de titanio son químicamente mucho más estables que los de titanio lo que disminuye su posibilidad de contaminación durante su mezcla y compactación y facilita su manipulación sin riesgos de ignición.

Otras razones que ayudaron a decidir la utilización de hidruro de titanio fueron: (a) se evaluó como factible su producción en nuestro laboratorio a partir de láminas de titanio puro disponibles en el mercado local, (b) el hidruro de titanio es un buen precursor del titanio ya que por encima de los 550°C descompone completamente en titanio e hidrógeno [2], (c) no se encontraron antecedentes en la bibliografía acerca de la producción de compactos porosos de titanio partiendo de la utilización de polvos de hidruro de titanio como precursor del titanio, lo cual hacía que la investigación a realizar fuera innovadora en este aspecto.

2.1.1 Hidruro de titanio

La fabricación del hidruro de titanio fue la primera etapa del desarrollo experimental llevado a cabo. Los resultados obtenidos en esta etapa dieron lugar al trabajo "Obtención de polvos de hidruro de titanio" que fue presentado en el 8° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM 2008, Octubre 28 al 31 de 2008. Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile, que se muestra en el Anexo I.

El hidruro fue obtenido por hidruración de láminas de titanio metálico ASTM Grado 2 cuya composición química se muestra en la Tabla 2.1.

En las experiencias llevadas a cabo se determinó que durante el proceso de hidruración, trabajando a 700° C y con una presión de hidrógeno de dos atmósferas se lograba una transformación completa del titanio en hidruro de titanio.

Tabla 2.1. Titanio Grado 2, composición química nominal (%p)

ASTM	N _{máx}	C _{máx}	H _{máx}	Fe _{máx}	O _{máx}	Ti
Grado 2	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	resto

Finalizada la hidruración, las muestras fueron molidas durante 30 minutos en un molino de barras trabajando con un vacío de 10⁻² mm de Hg, obteniéndose partículas con morfología angular y tamaño granulométrico adecuados para la obtención pulvimetalúrgica de piezas por compactación y sinterización. El procedimiento experimental completo empleado en la obtención de hidruro de titanio a partir de titanio metálico, se describe en el Anexo I.

2.1.1.1 Metalografía

Para evaluar el avance de la hidruración, se prepararon muestras metalográficas de las láminas del titanio puro de partida y luego de distintos tiempos de hidruración.

En la Figura 2.1, se presentan micrografías del titanio metálico Grado 2 de partida y de dos muestras una parcialmente hidrurada y otra totalmente hidrurada.

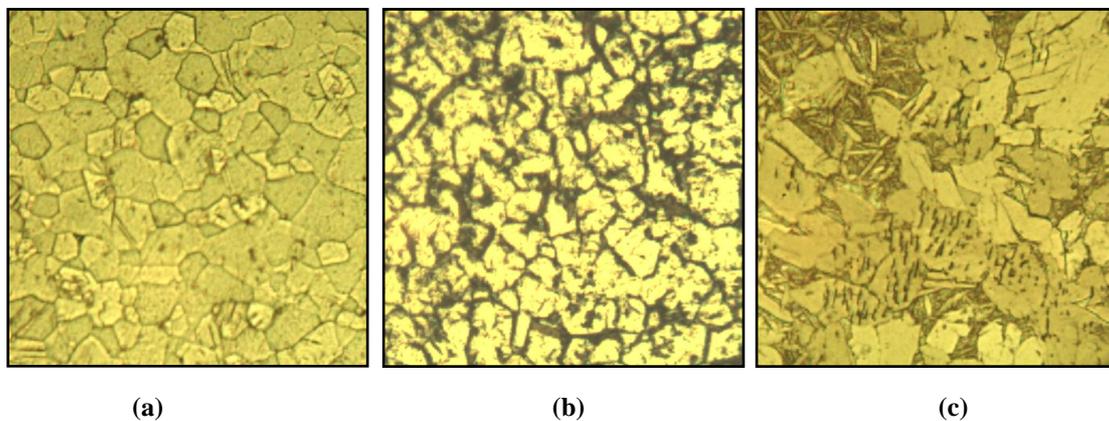


Figura 2.1. (a) Titanio puro recocido. (b) Titanio parcialmente hidrurado. (c) Hidruro de titanio

En la micrografía de la izquierda se observa la estructura equiaxial del titanio recocido (fase alfa). En la central se observa una estructura parcialmente hidrurada compuesta por las soluciones de hidrógeno en titanio, α en el centro de los granos y β , en los límites de grano. La micrografía de la derecha muestra la estructura ramificada que se obtiene luego de la hidruración completa. Corresponde a la fase γ (hidruro de titanio), compuesto que presenta una alta fragilidad.

2.1.1.2 Difracción de rayos X

Se realizaron difractogramas de una muestra de hidruro de titanio en polvo y de una lámina de titanio puro Grado 2, material a partir del cual fue obtenido el hidruro por hidruración. Los difractogramas de ambos materiales se muestran en la Figura 2.2.

Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro PHILIPS PW 3020 con radiación de $\text{Cu K}\alpha$. Las mediciones fueron realizadas en un intervalo angular $30^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$

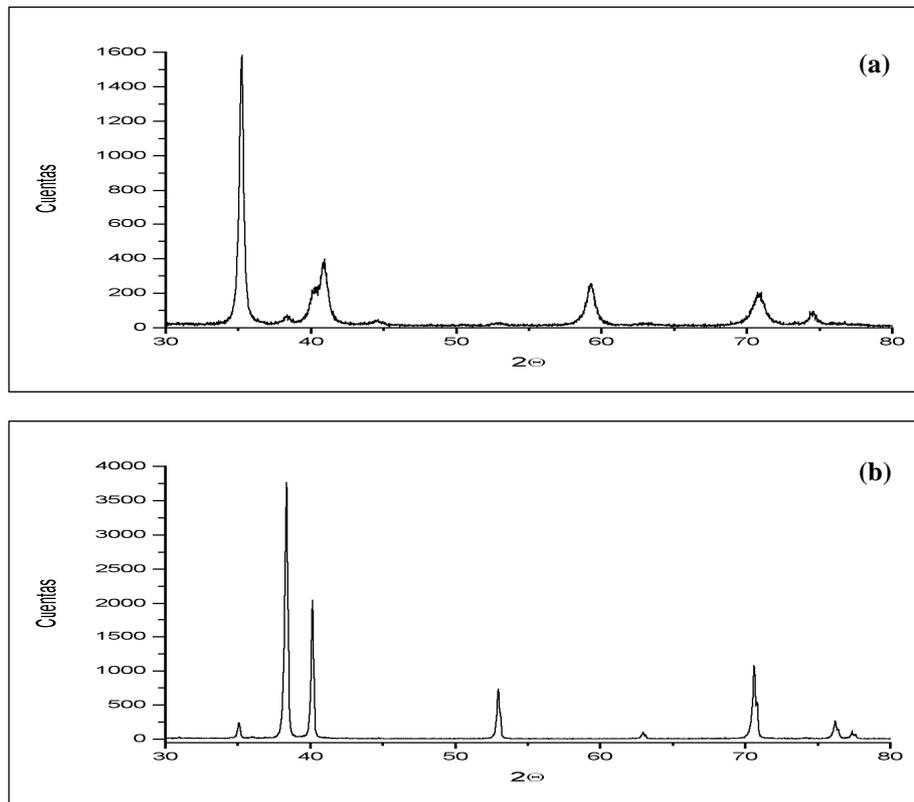


Figura 2.2. Difractogramas de (a) muestra de polvo de TiH_2 , (b) lámina de titanio

Se compararon ambos difractogramas y se observó que si bien en el difractograma del TiH_2 todas sus reflexiones corresponden a la fase γ [2], también se advirtió que para $2\theta=37^\circ$ y $2\theta=40^\circ$ se presentaban reflexiones correspondientes al titanio puro, lo que indicó que durante la hidruración, la transformación de titanio en hidruro no alcanzó a completarse.

Dado que se estimó que la presencia de pequeños porcentajes residuales de titanio en el hidruro de titanio no era perjudicial en el proceso estudiado, se decidió utilizar este material para la realización de las experiencias previstas en la investigación.

2.1.1.3 Observación microscópica

La morfología y tamaño del polvo de hidruro de titanio fue caracterizada mediante microscopía electrónica de barrido. El microscopio utilizado fue un Carl Zeiss Sigma FEG, modelo Oxford, equipado con un detector de electrones secundarios SEZ – Inlens. Las condiciones de trabajo fueron 10 kV y 17 mm de distancia de trabajo. En la Figura 2.3 se muestran micrografías obtenidas a 300 y 1500 aumentos. En las mismas se puede

observar el pequeño tamaño de las partículas del orden de pocos micrones, su forma angular con aristas vivas y su amplia dispersión de tamaños.

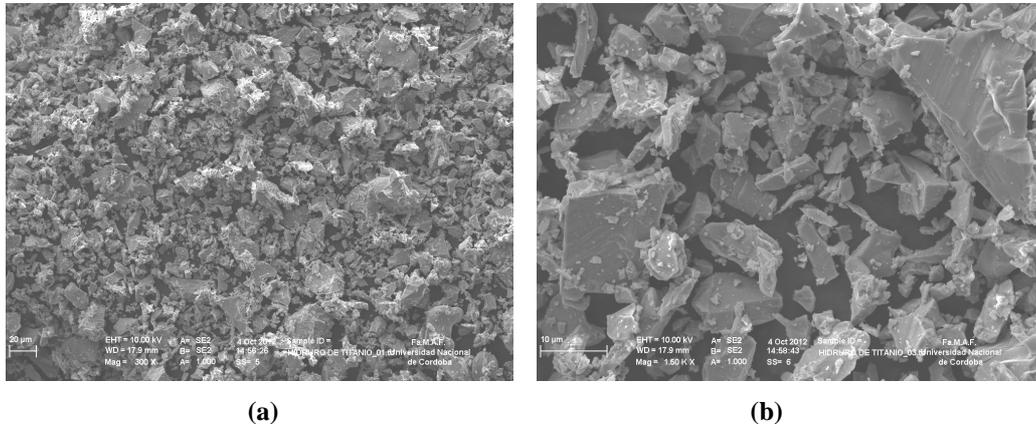


Figura 2.3. Fotomicrografías MEB de TiH_2 , (a) 300x, (b) 1500x

Es de notar que todas las características observadas en el hidruro de titanio son muy apropiadas para su utilización en los procesos pulvimetalúrgicos, tal como el de la presente investigación.

2.1.1.4 Distribución granulométrica y superficie específica

Para determinar la distribución granulométrica del hidruro de titanio, se utilizó un analizador Malvern Mastersizer 2000 que usa la técnica de difracción de láser. En la Figura 2.4, se muestra la curva de distribución granulométrica acumulativa obtenida. El análisis granulométrico indicó que: $d(0,1) = 4,97\mu m$, $d(0,5) = 19,34\mu m$ y $d(0,9) = 50,04\mu m$.

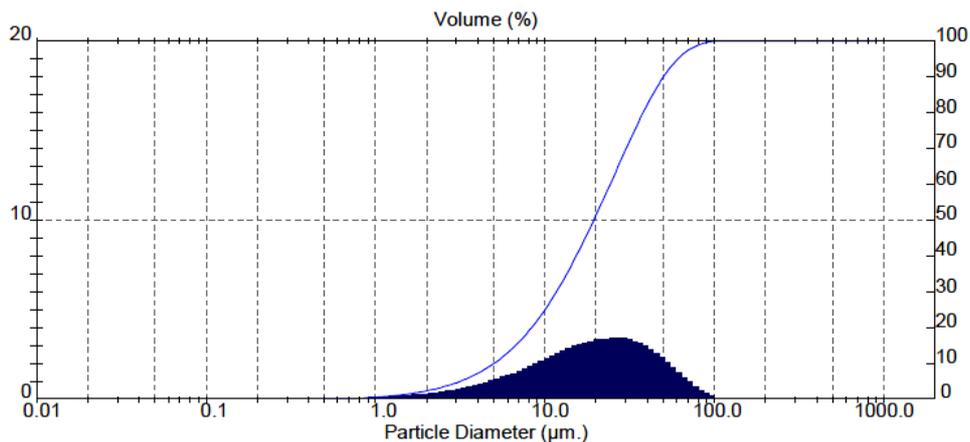


Figura 2.4. Distribución granulométrica acumulativa de TiH_2

La superficie específica del hidruro de titanio se determinó por el método BET de flujo estático, en un equipo Strohlein Area meter II y dio un valor de $0,76 m^2/g$.

2.1.2 Carbonato ácido de amonio

El carbonato utilizado fue de calidad proanálisis de origen inglés, provisto por laboratorio Anedra. Su composición química según el certificado de análisis se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Carbonato ácido de amonio pro análisis, composición química nominal

Cloruros	Sulfatos	Hierro	Metales pesados	NH ₄ HCO ₃
<0,001%	< 0,001%	< 10 ppm	< 5 ppm	mín. 99,6%

2.1.2.1 Observación microscópica

El análisis de la morfología, topografía así como su uniformidad del carbonato ácido de amonio (NH₄HCO₃) se llevó a cabo por MEB. En la Figura 2.5, se muestran micrografías a 25 y 40 aumentos de la fracción con tamaño de partícula entre 250 μm y 350 μm, utilizada en las experiencias de sinterización.

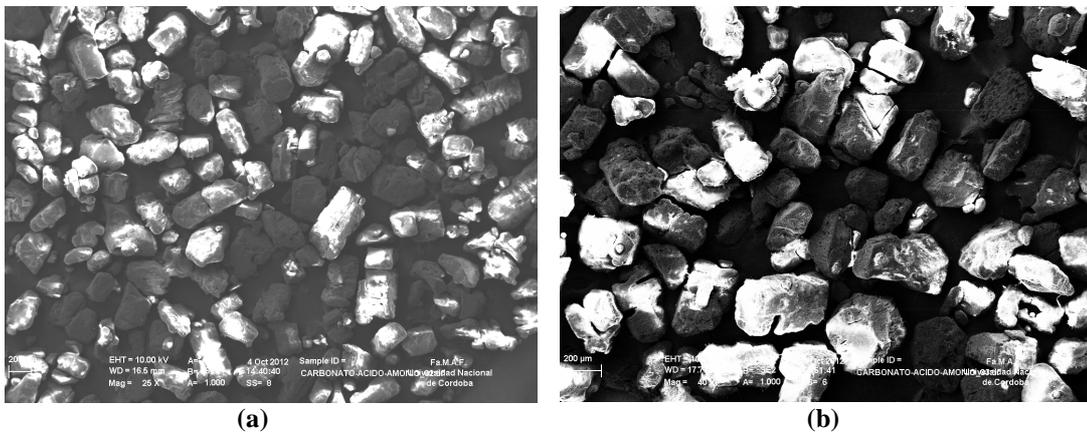
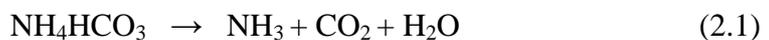


Figura 2.5. Micrografía MEB del NH₄HCO₃, fracción 250 μm - 350 μm (a) 25x, (b) 40x

Se puede observar que las partículas presentan una morfología angular, irregular, mayormente alargada según su eje longitudinal y con aristas redondeadas.

2.1.2.2 Propiedades físicas

El carbonato ácido de amonio es un sólido cristalino blanco con cristales prismáticos cuya densidad es de 1.586 g/cm³. Por calentamiento en el aire a temperaturas mayores a 60° C descompone según la siguiente reacción:



liberando vapor de agua, dióxido de carbono y amoníaco.

2.2 Procedimiento de obtención de compactos porosos

El procedimiento de obtención de compactos porosos de titanio utilizado consta de varias etapas a saber: (a) tamizado del carbonato de amonio para obtener partículas espaciadoras de la granulometría adecuada, (b) mezcla del hidruro de titanio con el carbonato de amonio, (c) compactación de la mezcla, (d) descomposición y eliminación del carbonato por calentamiento a 200° C dejando un compacto poroso de hidruro de titanio, (e) descomposición del hidruro de titanio a 500° C resultando en un compacto poroso de titanio y (f) sinterización del titanio a 1300° C para lograr compactos de titanio porosos con suficiente resistencia mecánica para su utilización. Un esquema del proceso de fabricación se muestra en la Figura 2.6.

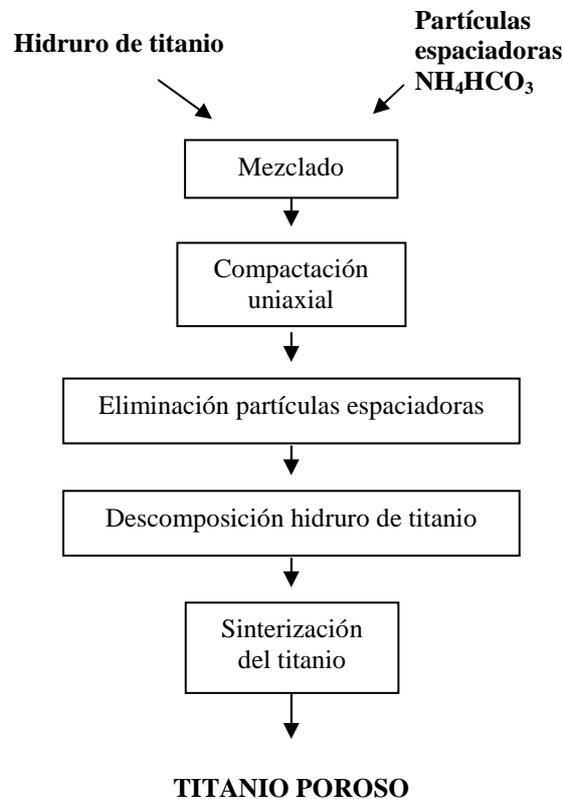


Figura 2.6. Esquema de fabricación de compactos de titanio poroso

A continuación se desarrollan cada una de las etapas descritas anteriormente.

2.2.1 Tamizado del carbonato ácido de amonio

De acuerdo a lo indicado en la bibliografía [3,7], para aplicaciones osteoconductoras a fin de facilitar la oseointegración y vascularización el tamaño de poros del compacto debe encontrarse preferentemente entre 150 μ m y 600 μ m. Dada la amplia dispersión en tamaños de partícula que poseía el carbonato utilizado como material espaciador, se procedió a su tamizado. Para realizar dicha operación se utilizó un tamizador vibratorio

magnético Retsch y un juego de tres tamices: de 500 μm , 350 μm y 250 μm . Las fracciones granulométricas comprendidas entre 350 μm y 500 μm y 250 μm y 350 μm fueron separadas para su utilización como partículas espaciadoras.

2.2.2 Mezclado de los polvos

A fin de obtener compactos porosos de titanio con distintas porosidades, se mezcló el polvo de hidruro de titanio con diferentes proporciones de carbonato ácido de amonio. La mezcla se llevó a cabo en un mezclador de vidrio tipo Y, accionado por un motor de corriente continua con regulador electrónico de velocidad Precytec, que se muestra en la Figura 2.7.

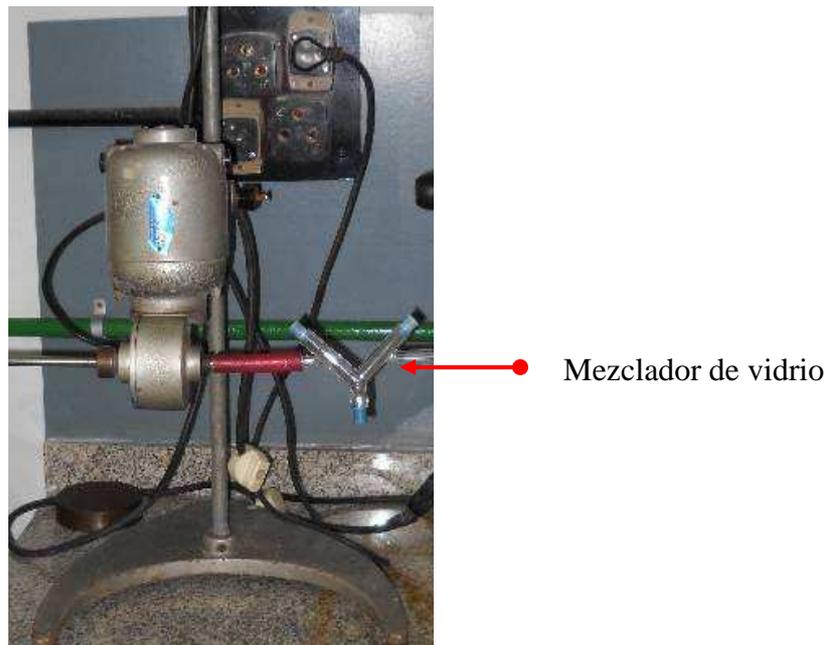


Figura 2.7. Mezclador de vidrio tipo Y, con impulsor mecánico

La relación de peso del polvo de hidruro de titanio a polvo espaciador (NH_4HCO_3) para obtener porosidades en verde de 35, 50, 61% y 72% se calculó considerando los volúmenes ocupados por el titanio y el (NH_4HCO_3), luego de la sinterización, como se describe a continuación. Se fabricaron compactos de 8,4 mm de diámetro y aproximadamente 10 mm de altura, con un volumen total de alrededor de $0,50 \text{ cm}^3$. Para una muestra de $0,5 \text{ cm}^3$ y para una porosidad de 50%, los volúmenes de polvo de titanio y de NH_4HCO_3 son de $0,25 \text{ cm}^3$ cada uno. Aplicando la ecuación (2.2), se obtuvieron las masas de polvo de titanio y carbonato ácido de amonio.

$$M = V \cdot \rho \quad (2.2)$$

La masa de polvo de titanio requerido, considerando que la densidad del titanio es $4,51 \text{ g/cm}^3$ es:

$$M = V_{\text{Ti}} \cdot \rho_{\text{Ti}} = 0,25 \text{ cm}^3 \cdot 4,51 \text{ g/cm}^3 = 1,13 \text{ g} \quad (2.3)$$

De igual manera, considerando que la densidad del carbonato es de 1,586 g/cm³, la masa requerida de este material espaciador, para una muestra con el 50% de porosidad, será igual a 0,40 g.

Ahora bien, teniendo en cuenta que en la mezcla no se usó titanio sino hidruro de titanio, que descompone en titanio durante el proceso de fabricación, se hizo necesario calcular el peso equivalente de hidruro de titanio. Para efectuar este cálculo, se consideró la diferencia entre las masas moleculares del titanio, igual a 47,87 y del hidruro de titanio, igual a 49,87. Teniendo en cuenta estos valores, se determinó que el hidruro de titanio equivalente, a utilizar en la mezcla, es igual a 49,87/47,87 veces la cantidad de titanio calculada aplicando la ecuación 2.3.

Por ejemplo para un compacto de 50% de porosidad, que de acuerdo a la ecuación 2.3, requería mezclar 1,13 g de Ti con 0,40 g de NH₄HCO₃, si se emplea TiH₂, se deberán usar 49,87/47,87 x 1,13 = 1,17 g en la mezcla, de acuerdo a lo indicado anteriormente.

Para calcular las masas necesarias de polvo de hidruro de titanio y de carbonato de amonio para obtener compactos con las distintas porosidades buscadas se aplicó el mismo procedimiento descripto.

Las masas calculadas de hidruro y bicarbonato fueron preparadas en una balanza analítica electrónica con una sensibilidad de 0,0001 g.

Tabla 2.2. Masas de TiH₂ y NH₄HCO₃ requeridas para obtener muestras con porosidades de 35% a 72%

Porosidad	Volumen total (cm ³)	Volumen Ti (cm ³)	Masa TiH ₂ equiv. (g)	Volumen NH ₄ HCO ₃ (cm ³)	Masa NH ₄ HCO ₃ (g)
0	0,50	0,50	2,35	0	0
35	0,50	0,33	1,53	0,17	0,28
50	0,50	0,25	1,17	0,25	0,40
61	0,50	0,20	0,94	0,30	0,48
72	0,50	0,11	0,52	0,39	0,62

2.2.3 Compactación

La compactación de la mezcla de polvos de hidruro de titanio y NH₄HCO₃ se llevó a cabo en la matriz mostrada en la Figura 2.8, compuesta de tres partes:

- El cuerpo prismático de sección cuadrada de 50 mm de lado y 65 mm de altura, con agujero pasante de 8,4 mm de diámetro en el centro de la sección cuadrada y constituido por dos piezas simétricas que se fijan entre sí con cuatro tornillos lo que permite dividir la matriz en dos mitades iguales para extraer la probeta compactada con facilidad.
- La base de la matriz tiene la misma sección que el cuerpo, 10 mm de altura, y se fija al cuerpo a través de cuatro tornillos. Tanto el cuerpo como la base de la matriz fueron construidos en acero AISI 8620.
- El vástago de compresión tiene un diámetro ligeramente inferior al del agujero pasante del cuerpo de la matriz, para poder introducirse y deslizarse dentro de él. El vástago se fabricó con acero AISI 4140 y fue endurecido por tratamiento de temple para soportar las altas presiones de compactación sin sufrir deformaciones plásticas. Luego del revenido presentó una dureza de 35 Rc.

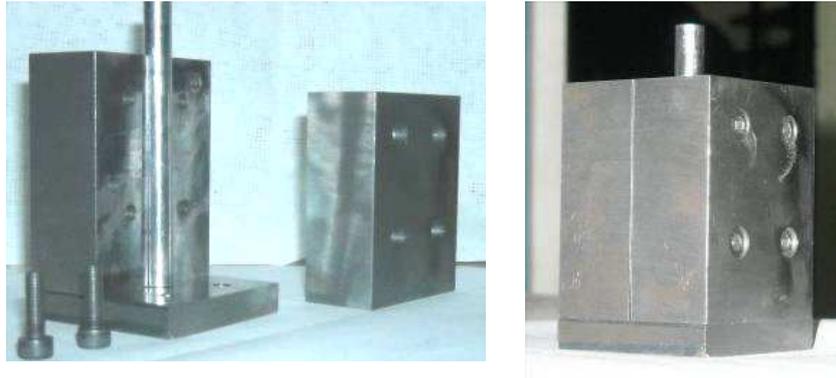


Figura 2.8. Foto de la matriz empleada en la compactación

La compactación de los polvos fue realizada a presiones de 300 MPa, 400 MPa y 500 MPa. Se calculó la carga de compactación en kilogramos fuerza considerando el área de contacto del perno.

La carga fue aplicada mediante una máquina universal de ensayos marca Alfred J. Amsler (Figura 2.9), trabajando en modo compresión.



Figura 2.9. Equipamiento utilizado en la compactación de las muestras

El procedimiento de compactación fue realizado introduciendo la mezcla de polvos dentro del orificio central de la matriz, armada con la base, pero sin el perno. Posteriormente se colocaba el perno y ubicaba la matriz armada en la prensa hidráulica

en la que se aplicaba una precarga de aproximadamente 200 kg, para asegurar el correcto contacto entre el plato de la prensa y el vástago de compactación. Luego se aumentaba gradualmente la carga a fin de que el polvo se acomodara correctamente, de manera de evitar efectos dinámicos que alteren la compactación. Una vez alcanzado el valor establecido para lograr la presión deseada, se mantenía la carga constante durante un minuto. Finalmente, se desmontaba la matriz para retirar la muestra, operación que debía hacerse con cuidado para que no se rompiera el compacto.

Si bien no se empleó ningún tipo de aglutinante en la mezcla que se compactaba, la resistencia en verde de los compactos fue suficiente para su manipulación durante la medición de diámetros y longitudes y colocación sobre las navetas para su sinterización en el horno. Esta resistencia se debe en gran medida a la morfología angular de los polvos de hidruro de titanio que produce el entrecruzamiento y anclaje de las partículas entre sí.

En la Figura 2.10, se observan muestras compactadas con distinta proporción de carbonato de amonio a hidruro de titanio. Se nota que a mayor porosidad (mayor porcentaje de carbonato), la altura de la probeta compactada aumenta ligeramente.

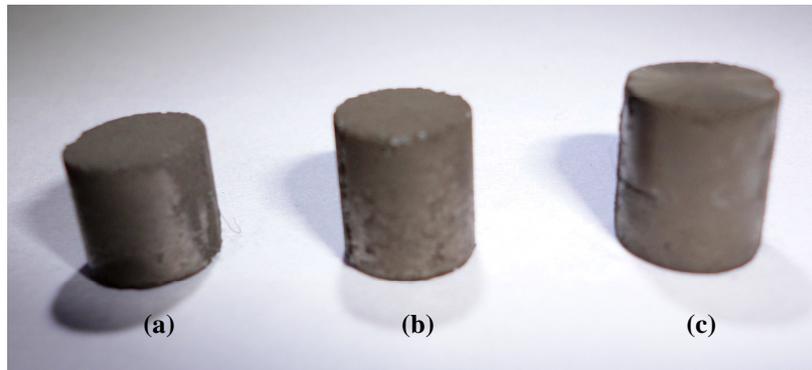


Figura 2.10. Muestras compactadas con porosidad de: (a) 50%, (b) 61%, (c) 72 %

En la Figura 2.11, se muestra una foto de un compacto en verde con 50% de porosidad tomada a 6 aumentos en una lupa estereoscópica. Se puede observar una distribución uniforme entre la fase oscura correspondiente al hidruro de titanio y la clara del carbonato ácido de amonio.

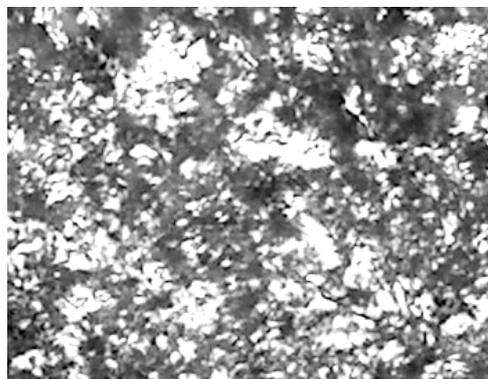


Figura 2.11. Compacto en verde. Distribución uniforme de NH_4HCO_3

2.2.4 Equipo experimental

Todas las etapas de calentamiento fueron realizadas en un horno eléctrico tubular marca Sentro Tech calentado por resistencias de silicio de molibdeno y capaz de alcanzar los 1700° C. Este horno posee un programa que permite establecer rampas y fijar velocidades de calentamiento y de enfriamiento y tiene una zona de temperatura uniforme de 15 cm en su parte central, donde se colocaban las muestras compactadas, dentro de una navecilla de titanio. El vacío deseado se alcanzaba utilizando una bomba de vacío mecánica rotativa de doble etapa Edwards RV 3 capaz de alcanzar 10^{-3} mm Hg y una bomba difusora de aceite Edwards Diffstak 63/150 que permite lograr un vacío máximo de 10^{-6} mm de Hg.

Las experiencias se llevaron a cabo dentro de un compartimiento formado por un tubo de alúmina de 38,1 mm de diámetro interior, 3,15 mm espesor y 762 mm de largo, cerrado en sus extremos y en el cual se creaba un vacío de 10^{-6} mm Hg. Se encontraron muchas dificultades para lograr el cierre hermético entre los cabezales de aluminio y el tubo de alúmina dado el alto vacío requerido, las elevadas temperaturas de trabajo de hasta 1300° C y la diferente dilatación de los materiales de cierre del tubo. Para solucionar este problema, se ensayaron distintos tipos de cabezales de cierre y luego de muchas pruebas finalmente se diseñó el mostrado en la Figura 2.12, con doble O ring de silicona y anillo intermedio de compresión, que permitió superar los problemas de vacío encontrados y asegurar la atmósfera requerida durante la sinterización.

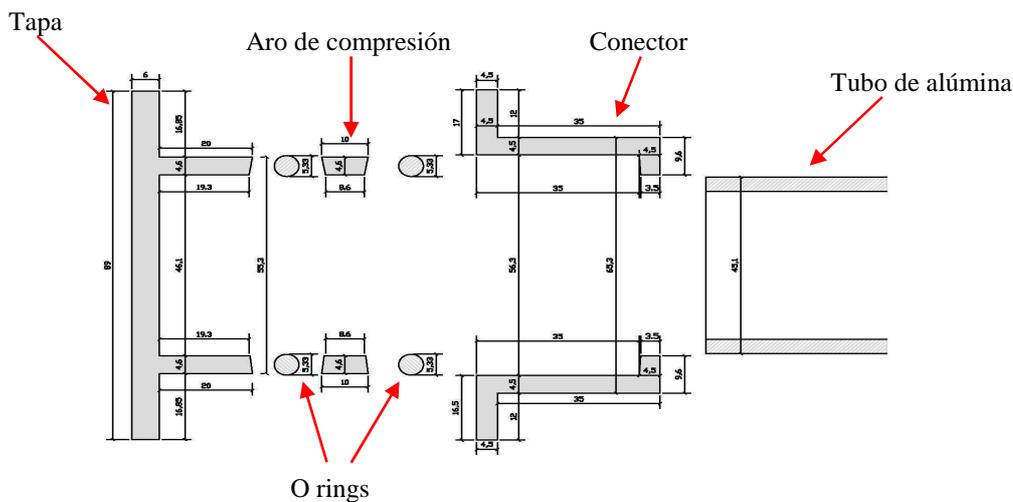


Figura 2.12. Esquema de cabezal de aluminio para alto vacío

A fin de evitar que se deteriore el material de los O rings en contacto con el tubo, el cual se encontraba a altas temperaturas, se empleó una refrigeración continua mediante serpentines de caño de cobre arrollados sobre los cabezales de aluminio. El agua que circulaba por los mismos era luego derivada a la refrigeración de la bomba difusora de aceite.

En la Figura 2.13, se muestran fotos de los cabezales donde se pueden observar las partes descritas anteriormente. El cabezal mostrado en la foto de la izquierda es el correspondiente al extremo de la cámara tubular por donde se cargan las navecillas. El

cabezal mostrado en la foto de la derecha es el que se conecta a la bomba de vacío. Se puede observar en ambos cabezales serpentines de cobre utilizados para la refrigeración. Se puede apreciar también en los cabezales, que una de las piezas posee pernos y que se une a la otra pieza mediante mariposas que se enroscan en los pernos. Al ajustar las mariposas ambas piezas se acercan presionando los O rings que se deforman contra las paredes del tubo y de una de las piezas de aluminio del cabezal, produciendo un excelente cierre entre la pieza de aluminio refrigerada y el tubo de alúmina, que permite alcanzar vacíos muy elevados dentro de la cámara, aún trabajando a altas temperaturas.

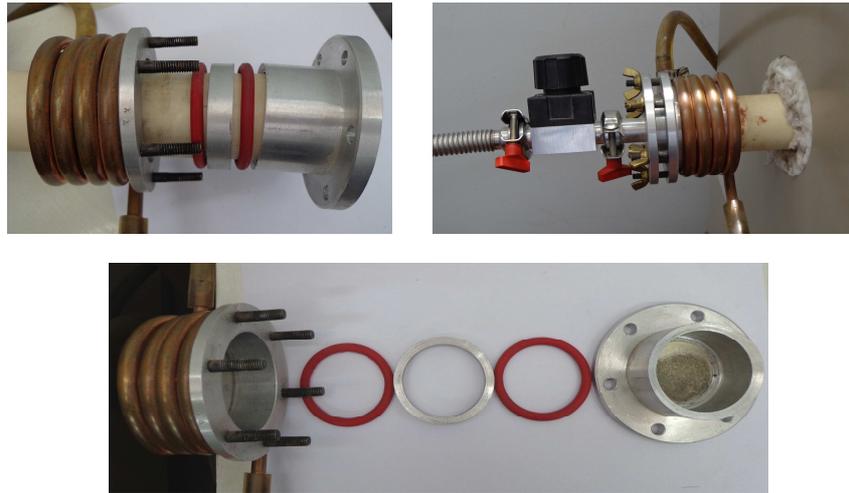


Figura 2.13. Fotografías del cabezal despiezado

Para la conexión de la cámara de trabajo a la bomba se utilizó una tubería flexible de acero inoxidable con bridas para vacío. Para las mediciones de vacío de hasta 10^{-3} mm de Hg se utilizó un medidor Pirani Edwards APG 100 y para alto vacío hasta 10^{-6} mm de Hg un medidor Edwards Active Inverted Magnetron (AIM).



Figura 2.14. Equipo experimental utilizado en los ensayos

En la Figura 2.14, se muestra el equipo experimental armado en el que se puede observar el horno, las bombas de vacío mecánica y difusora, el tubo de alúmina (cámara de trabajo), con los cabezales refrigerados y los cierres y conexiones entre el tubo y la bomba de vacío.

2.2.5 Ciclo térmico

Las muestras compactadas eran colocadas en la parte central del horno y se sometían al ciclo térmico que se muestra en la Figura 2.15. A 200° C se produce la descomposición y eliminación de las partículas espaciadoras de NH_4HCO_3 , a 500° C la descomposición del hidruro de titanio lo que resulta en un compacto de titanio poroso no consolidado y finalmente a temperaturas entre 1100° C y 1300° C, la sinterización que origina la unión de las partículas de titanio y el aumento de resistencia de la muestra porosa.

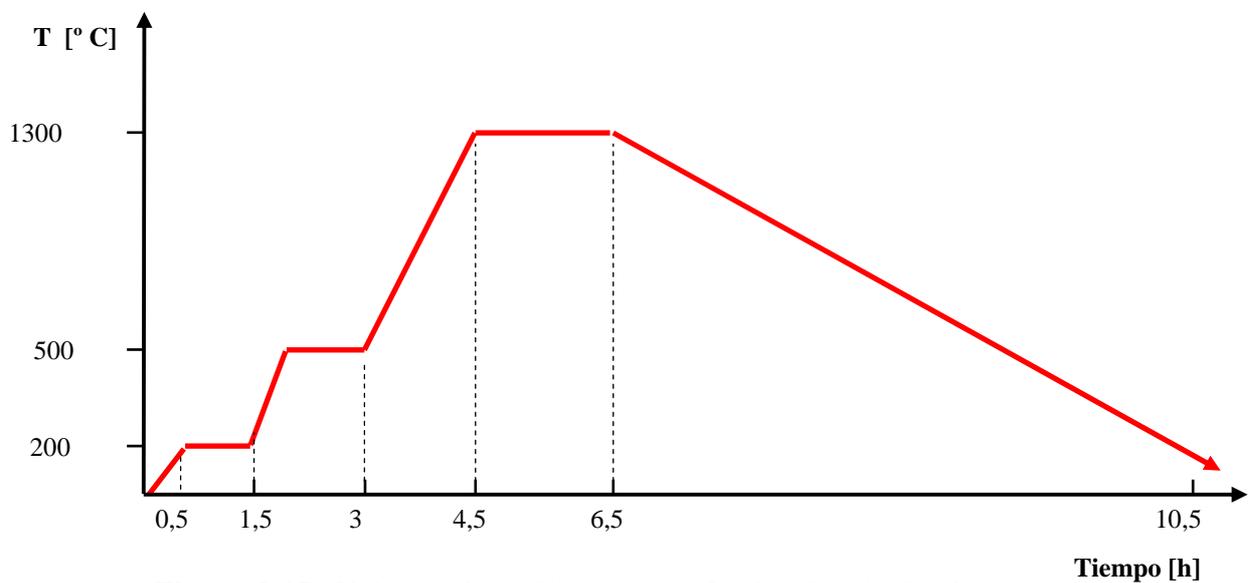


Figura 2.15. Ciclo térmico utilizado en la fabricación de titanio poroso

2.2.5.1 Eliminación de las partículas espaciadoras

Para efectuar el calentamiento de los compactos, se abría la tapa del cabezal posterior de del compartimiento de trabajo y se introducían tres o cuatro muestras compactadas dentro de una navetilla fabricada de chapa de titanio, hasta ubicarlas en la parte central del horno, mediante una varilla que tenía una marca correspondiente a esa posición.



Figura 2.16. Compactos en verde dentro de navetilla de titanio

Posteriormente se conectaba el sistema de vacío hasta alcanzar 10^{-5} mm Hg y en ese momento se encendía el horno para que se inicie el ciclo térmico programado. En la Figura 2.16, se muestra la navecilla con los compactos en verde.

En todas las experiencias realizadas se utilizó una temperatura de 200° C para la descomposición del carbonato, una velocidad de calentamiento suave de seis grados por minuto a fin de que la eliminación de gases sea suave y no altere la estructura del compacto y un tiempo de una hora de permanencia a esa temperatura para garantizar la descomposición total del carbonato. Siguiendo la evolución del vacío dentro de la cámara donde se encontraba la navecilla se pudo observar que el vacío de alrededor de 10^{-5} mm Hg que se alcanzaba a temperatura ambiente, comenzaba a disminuir por la evolución de los gases de descomposición del carbonato de amonio a partir de aproximadamente los 60° C. Al alcanzar los 200° C el vacío era de $9,51 \times 10^{-1}$ mm Hg y en función del tiempo de permanencia a esa temperatura comenzaba nuevamente a aumentar hasta recuperar las 10^{-5} mm Hg al cabo de aproximadamente 55 minutos de permanencia a esa temperatura.

La eliminación del carbonato ácido de amonio deja huecos dentro de la muestra compactada en el lugar en el que se encontraban las partículas de este material. Se crea así un compacto poroso de hidruro de titanio. En la Figura 2.17, se muestran fotomicrográficas MEB a 50x, de un compacto sinterizado. Se observa que la forma y tamaño de los poros guarda una directa relación con la forma y tamaño de las partículas del carbonato ácido de amonio.

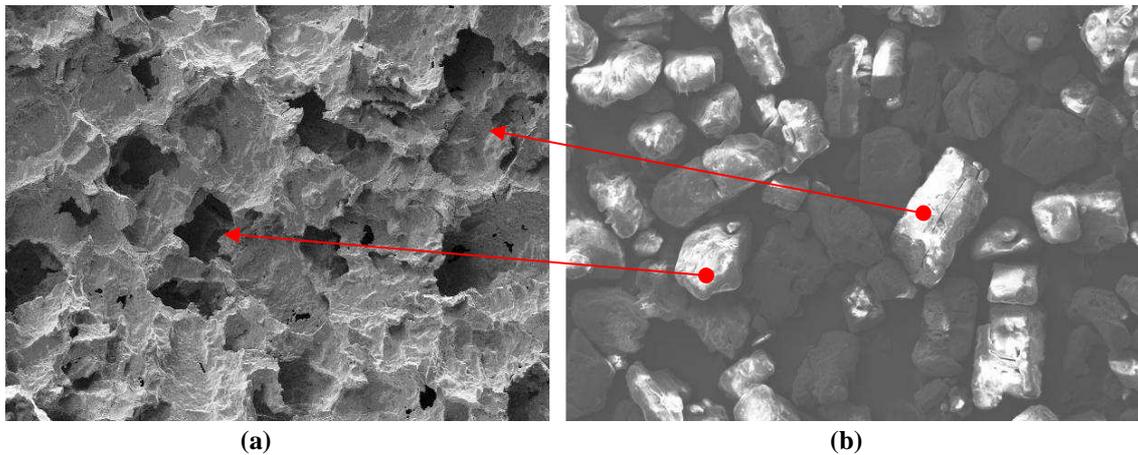


Figura 2.17. Correlación entre la forma y tamaño del poro: (a) compacto de titanio sinterizado, (b) partículas de carbonato de amonio

2.2.5.2 Descomposición del hidruro de titanio

Durante esta etapa se descompone el hidruro de titanio en titanio metálico e hidrógeno gaseoso y como resultado los compactos porosos de hidruro de titanio se transforman en compactos porosos de titanio.

Esta etapa se realizó a continuación de la etapa de eliminación de las partículas espaciadoras elevando la temperatura del horno hasta los 500° C con una velocidad de calentamiento de 10 grados por minuto y manteniendo esta temperatura durante una hora. Se observó que el vacío de 10^{-5} mm Hg dentro de la cámara, se mantuvo constante hasta aproximadamente los 380° C y luego empezó a disminuir gradualmente hasta alcanzar un mínimo de $8,41 \times 10^{-1}$ mm Hg a aproximadamente a los 10 minutos de

permanencia a 500° C. Luego el vacío empezó nuevamente a aumentar lo que indicó que iba disminuyendo la cantidad de hidruro de titanio sin transformar y al cabo de 60 minutos alcanzó un valor de 8.94×10^{-2} mm Hg . El hidruro de titanio residual terminó de transformarse completamente a aproximadamente 720° C y el vacío alcanzó nuevamente 10^{-5} mm Hg.

2.2.5.3 Sinterización

Durante la sinterización se unen las partículas de titanio que se encuentran en contacto creando cuellos entre las mismas y formando bordes metálicos. En este proceso, disminuye el número y tamaño de los espacios interparticulares, los cuales tienden a hacerse esféricos a medida que se incrementa el tiempo de sinterización, disminuye el volumen del compacto y aumenta significativamente su resistencia mecánica. En la Figura 2.18, se puede observar la diferencia en dimensiones de un compacto antes y después de la sinterización.

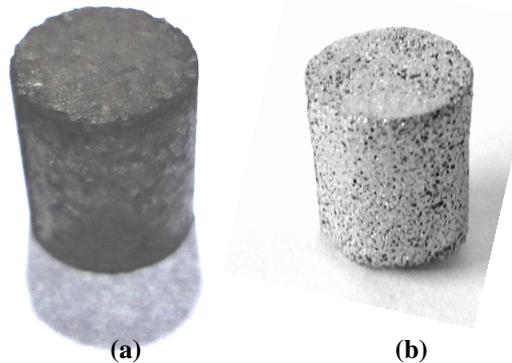


Figura 2.18. Compacto con 61% de porosidad (condición de ensayo 7, Tabla 2.3):
(a) en verde, (b) sinterizado

La sinterización se produce por difusión atómica en estado sólido. La fuerza impulsora para que se produzca la difusión es la disminución de energía libre del sistema como consecuencia de la disminución de la energía superficial que proviene de la disminución del área superficial total de las partículas que forman el compacto.

La etapa de sinterización se llevó a cabo elevando la temperatura del horno a una velocidad de 10° C por minuto, hasta alcanzar los 1100° C o 1300° C programados y manteniendo luego la temperatura constante durante una, dos o cuatro horas. Durante todo el proceso se trabajó con un vacío de 10^{-5} atm - 10^{-6} atm. Pasado el tiempo de permanencia previsto a la temperatura de tratamiento, se enfriaba el horno a una velocidad de alrededor de cinco grados por minuto hasta alcanzar una temperatura menor a los 400° C y posteriormente se lo apagaba. Al día siguiente con el horno frío, se extraían los compactos sinterizados.



Figura 2.19. Compactos sinterizados dentro de navecilla de titanio

En la Figura 2.19, se muestra una navecilla de titanio conteniendo compactos porosos luego del proceso de sinterización.

En la Figura 2.20, se muestran compactos que fueron sinterizados en posición vertical. Se observó que la posición vertical promovió una ligera deformación según su eje vertical, más notable en el compacto de mayor porosidad. Para evitar esta deformación, en las sinterizaciones posteriores se ubicaron los compactos en posición horizontal dentro de la navecilla, como se muestra en la Figura 2.19.

También se observó en todos los compactos sinterizados una mayor contracción en el diámetro en uno de sus extremos respecto de la que se producía en el otro. Esto muy probablemente se debe a la menor densidad que presentan los compactos en ese extremo que correspondería a la zona de contacto del material con la base de la matriz durante la compactación. Este efecto se observa cuando se utiliza compactación de simple efecto que produce una mayor presión de compactación en el compacto en contacto con el vástago y una menor presión de compactación y menor densidad, en el compacto en contacto con la base de la matriz.

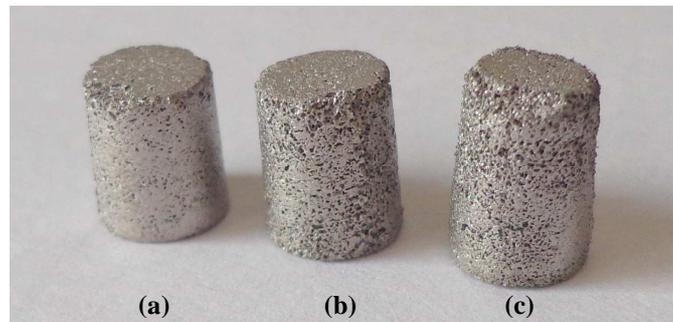


Figura 2.20. Compactos sinterizados con: (a) 50%, (b) 61%, (c) 72% de porosidad

En la Figura 2.21, se muestra un compacto sinterizado con 50 % de porosidad fotografiado en distintas posiciones. Se observa que la zona que estuvo apoyada sobre la superficie de la navecilla durante la sinterización, muestra una menor porosidad que las otras zonas del compacto.



Figura 2.21. Vistas de compactos de 50% de porosidad en distintas posiciones

En la Figura 2.22, se muestra la diferencia en aspecto que presentan compactos de titanio enteros (fotos superiores) y fracturados por impacto (fotos inferiores), fabricados utilizando partículas espaciadoras con rangos entre $250\mu\text{m}$ - $350\mu\text{m}$ y $350\mu\text{m}$ - $500\mu\text{m}$. Se pueden observar que las estructuras son altamente porosas, lo que se hace más evidente en las muestras fracturadas.

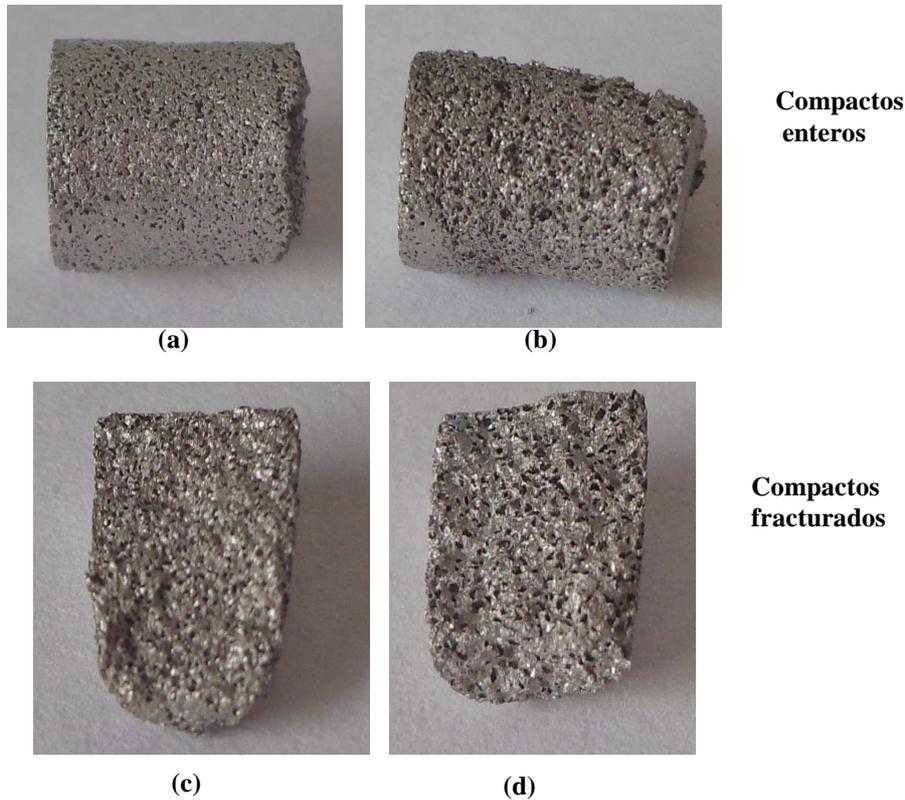


Figura 2.22. Compactos de titanio enteros y fracturados por impacto (condiciones de ensayo 6 y 8, tabla 2.3). (a) y (c) 50% de porosidad, partículas $250\mu\text{m}$, (b) y (d) 72% de porosidad, partículas $350\mu\text{m}$

2.3 Programación de experiencias – Variables estudiadas

A fin de estudiar la influencia de las variables del proceso de partículas espaciadoras sobre las características estructurales y propiedades mecánicas de los compactos porosos de titanio obtenidos, se variaron las condiciones de trabajo tanto en la etapa de fabricación de los compactos en verde como en la de sinterización. En la elaboración de los compactos en verde se modificaron el porcentaje de partículas espaciadoras (carbonato de amonio), el tamaño de las partículas espaciadoras y la presión de compactación. En la sinterización se utilizaron dos temperaturas diferentes; 1100° y 1300° C y tres tiempos distintos que fueron de una hora, dos horas y cuatro horas. Para cada condición de trabajo se fabricaron tres muestras, dos para determinar sus propiedades mecánicas y una para analizar su estructura.

En la Tabla 2.3, se detallan los rangos de: porosidad (porcentaje de partículas espaciadoras), granulometría del espaciador, presión de compactación y temperatura y tiempo de sinterización empleados en experiencias llevadas a cabo.

Tabla 2.3. Detalle de las condiciones de trabajo utilizadas en las experiencias

Condición ensayo	Porosidad calculada (%)	Granulometría espaciador (μm)	Presión compactación (MPa)	Temperatura sinterización ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (h)
1	50	250	300	1100	2
2	61	250	300	1100	2
3	72	250	300	1100	2
4	0	-	300	1300	2
5	35	250	300	1300	2
6	50	250	300	1300	2
7	61	250	300	1300	2
8	72	250	300	1300	2
9	50	250	400	1300	2
10	50	250	500	1300	2
11	35	500	300	1300	2
12	50	500	300	1300	2
13	61	500	300	1300	2
14	72	500	300	1300	2
15	50	250	300	1300	1
16	50	250	300	1300	4

2.4 Caracterización de los compactos porosos obtenidos

Luego de terminado el proceso de sinterización, los compactos de titanio poroso obtenidos en las experiencias, fueron caracterizados determinándose su densidad aparente, su microestructura: porosidad, distribución de tamaño de poro, tamaño de poro medio, microporosidades, espesor y tamaño de grano de las paredes celulares, y las propiedades mecánicas en compresión, módulo de elasticidad y límite de fluencia.

2.4.1 Densidad aparente

Los valores de densidad aparente fueron determinados a partir de los pesos y dimensiones de las muestras debido a la forma regular cilíndrica de los compactos obtenidos. El peso fue obtenido con una precisión de 0.0001 g utilizando una balanza electrónica digital marca Metler y las medidas en su altura y diámetro con una precisión de 0,1 mm mediante un calibre digital.

La porosidad P, fue calculada a partir de la densidad aparente de la muestra ρ^* , usando:

$$P = (1 - \rho^* / \rho_{\text{Ti}}) \times 100 \quad (2.4)$$

donde ρ_{Ti} es la densidad del titanio sólido igual a 4,51 g/cm³.

En la Tabla 2.4, se muestran los valores medidos de densidad aparente, en los compactos porosos de titanio obtenidos y los de porosidad, calculados usando la ecuación 2.4. Son valores promedio obtenidos a partir de mediciones en los tres compactos fabricados para cada condición de ensayo.

Tabla 2.4. Valores medios de densidad y porosidad de compactos sinterizados

Condición ensayo	Peso (g)	Ø (mm)	Altura (mm)	Densidad medida (g/cm ³)	Porosidad, ecuación 2.3 (%)
1	0,6891	6,9	8,2	2,2474	50,17
2	0,5421	6,9	8,5	1,7056	62,18
3	0,3935	6,4	9,5	1,2876	71,45
4	1,4974	7	8,95	4,4046	2,34
5	0,8938	7,2	7,4	2,9666	34,22
6	0,6794	7	8,25	2,1399	52,55
7	0,5458	6,9	8,55	1,7072	62,15
8	0,4219	6,65	9,6	1,2653	71,94
9	0,6876	6,9	8,2	2,2425	50,28
10	0,6868	7	7,95	2,2448	50,23
11	0,8813	7	7,5	3,0533	32,30
12	0,7048	6,85	8,3	2,3042	48,91
13	0,5684	7	8,15	1,8122	59,82
14	0,4128	6,7	9,55	1,2260	72,82
15	0,7018	6,8	8	2,4155	46,44
16	0,6374	6,8	8,05	2,1803	51,66

2.4.2 Microestructura – Microscopía óptica

La caracterización microestructural se realizó para evaluar el porcentaje de porosidad, el tamaño de poro promedio, la distribución de tamaño de poros, la variación del tamaño de los poros con la altura de la muestra, la forma de los poros, el tamaño de los microporos, la forma y tamaño de las paredes celulares y el aspecto de la superficie de fractura. Todas estas características en conjunto proporcionan una valiosa información para comprender y predecir el comportamiento mecánico de los compactos.

Para el análisis por microscopía óptica, los compactos sinterizados fueron preparados empleando técnicas metalográficas convencionales.

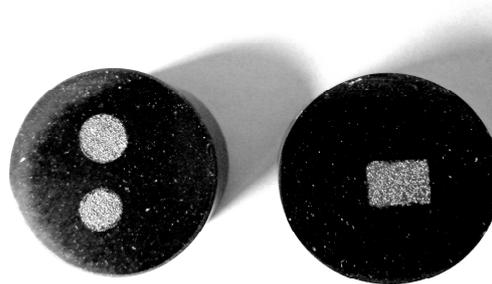


Figura 2.23. Probetas preparadas para la observación microscópica de los compactos porosos de titanio

Debido a su pequeño tamaño y para facilitar su manejo durante su preparación las muestras fueron incluidas en baquelita utilizando una incluidora metalográfica Prazis. En la Figura 2.23 se muestra una foto de las probetas metalográficas utilizadas.

En el desbaste se emplearon papeles esmeril de tamaño de grano de 180, 400, 600, 1000 y 1500 mallas. El pulido final fue efectuado en una pulidora metalográfica Prazis,

utilizando alúmina de 1 y 0,5 micrones en suspensión en agua. Salvo en algunos casos en que fue necesario atacar las muestras con el reactivo Kroll, solución compuesta por 1,5% HF, 3% HNO₃ y 95,5% H₂O en volumen, la mayoría de las muestras fueron observadas en estado de pulido, ya que en estas condiciones se podían apreciar las características buscadas. Para la observación de las muestras pulidas se empleó un microscopio metalográfico Olympus PME y una lupa estereoscópica Olympus SZX, para la adquisición de las imágenes una cámara digital Moticam 5.0 MP y para el análisis de las imágenes, el software de análisis de imágenes Image Pro Plus 6.1.

2.4.2.1 Porosidad

Para determinar la microestructura de compactos sinterizados con distinta porosidad se prepararon probetas metalográficas para su observación en el microscopio (Figura 2.24).

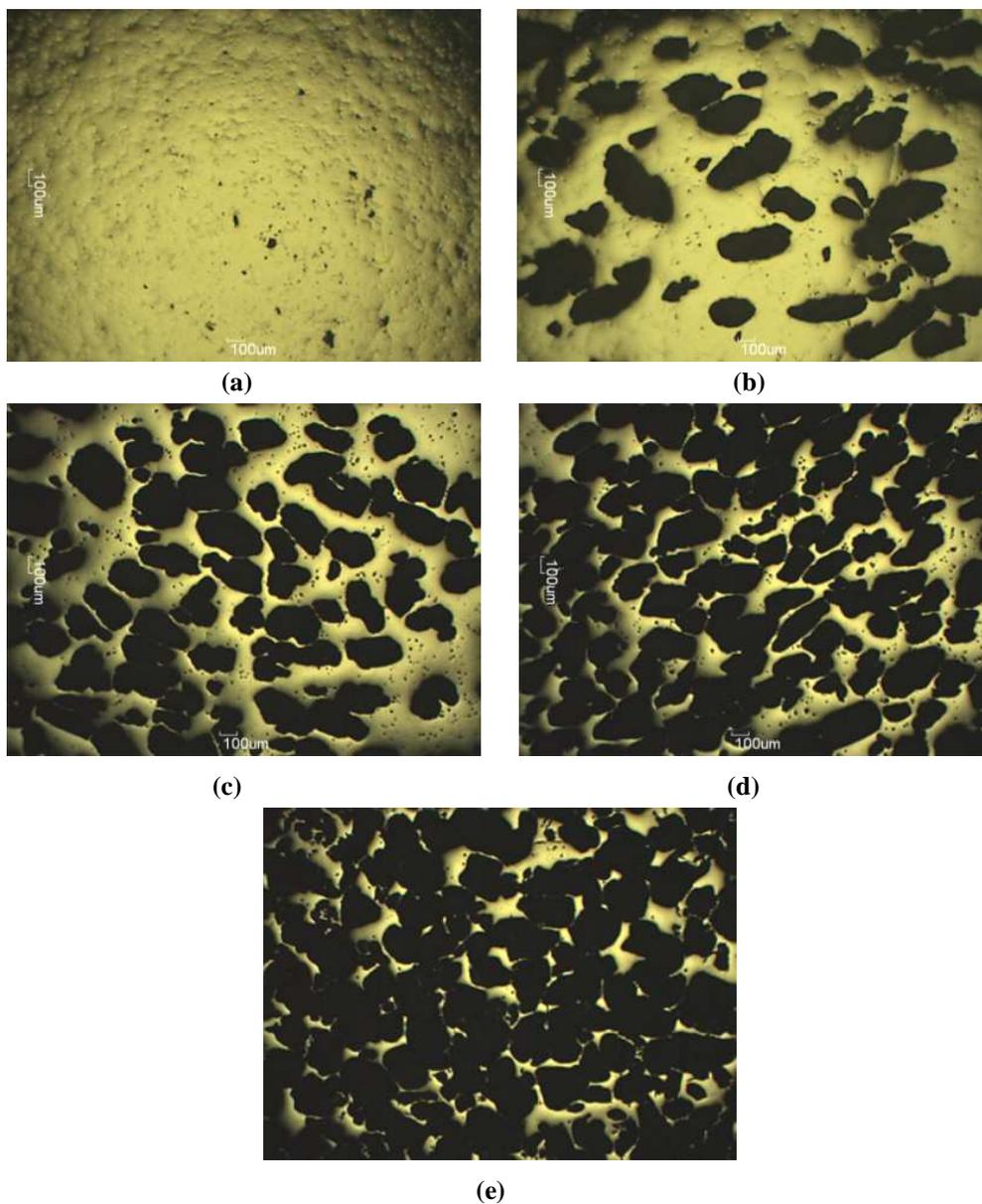


Figura 2.24. Micrografías ópticas de compactos con porosidad de: (a) 2,3%, (b) 35%, (c) 50%,(d) 61% y (e) 72%

En las micrografías de la Figura 2.24, se observa la dependencia de la porosidad con el porcentaje de partículas espaciadoras. La primera micrografía que muestra muy baja porosidad corresponde a un compacto en el que no se emplearon partículas espaciadoras sino que se compactó TiH_2 puro. Su muy baja porosidad de 2,3 %, se debe a la presencia de microporos originados en la sinterización incompleta. A medida que se fue incrementando el contenido de partículas espaciadoras utilizadas en mezcla compactada, fue aumentando la porosidad resultante en los compactos de titanio sinterizados, tal como se observa en las micrografías.

Se observa que el incremento de la porosidad produce también una disminución en la cantidad y espesor de las paredes celulares metálicas.

2.4.2.2 Tamaño de poro

El tamaño de poro está íntimamente ligado al tamaño de las partículas espaciadoras de NH_4HCO_3 utilizadas. En la Figura 2.25, se muestra a la izquierda una micrografía obtenida con lupa estereoscópica de un compacto poroso y a la derecha una micrografía MEB del NH_4HCO_3 . Se puede observar la correspondencia en tamaño y forma entre las partículas del carbonato de amonio y poros de los compactos.

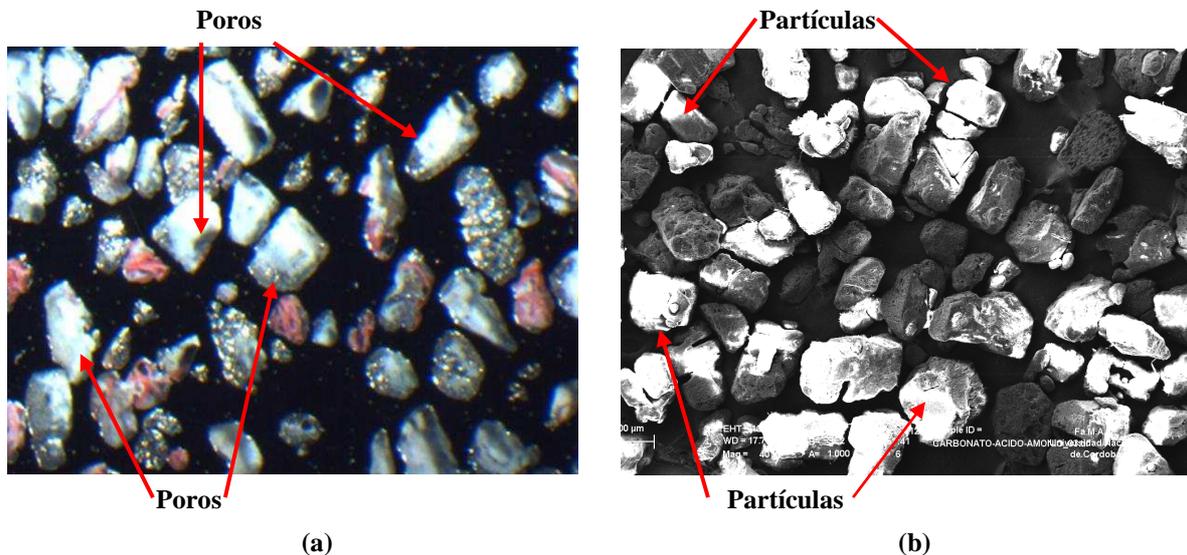


Figura 2.25. Comparación entre la forma y tamaño de las partículas espaciadoras y los poros de los compactos de titanio

Fotos obtenidas con lupa estereoscópica

A fin de determinar estadísticamente el tamaño de poro promedio y la distribución de tamaño de poros se tomaron fotos con lupa estereoscópica a bajo aumento. Esto permitió obtener imágenes que contenían una cantidad importante de poros, a diferencia de la pequeña cantidad que se distinguían en el microscopio óptico. En la Figura 2.26, se muestra una micrografía de la imagen observada en la lupa a 10 aumentos de un compacto sinterizado con 50% de porosidad (condición de ensayo 6, Tabla 2.3). En la misma se observan los poros de color blanco y las paredes metálicas de color negro.

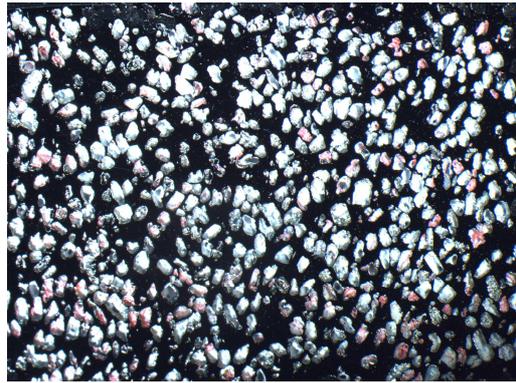


Figura 2.26. Compacto poroso sinterizado. Fotografía obtenida con lupa a 10x

Las imágenes obtenidas en la lupa fueron analizadas empleando el analizador de imágenes Image Pro Plus 6.1. Los datos obtenidos fueron exportados a Excel y con este programa se construyeron histogramas de distribución de longitud mayor, menor y media de poro (suma de la longitud mayor y menor dividida por dos) y de redondez del poro, (división de la longitud mayor por la menor de cada poro).

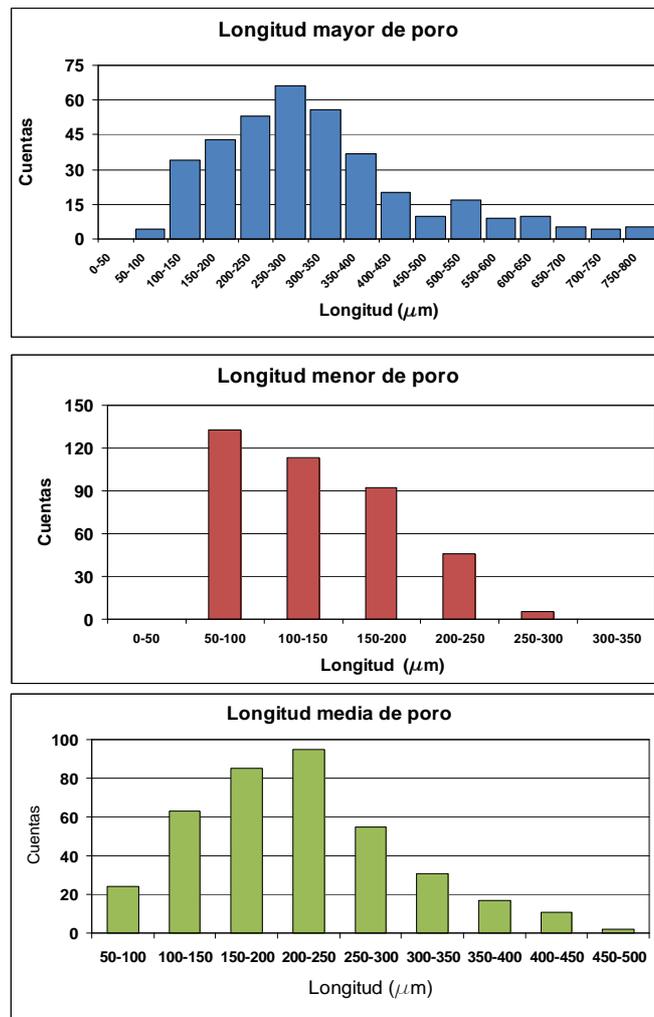


Figura 2.27. Distribución de longitudes mayor, menor y media de poro en compacto de 50% de porosidad

En la Figura 2.27, se muestran los histogramas de distribución obtenidos para un compacto con 50% de porosidad. A partir de la misma se pueden extraer las siguientes observaciones:

1. Existe una gran dispersión en las medidas de longitud mayor de los poros. Los valores muy grandes, por encima de 350 micrones y hasta 800 micrones están asociados a la coalescencia de poros que el software no discrimina y toma la medida como si se tratara de un solo poro.
2. Las medidas de longitud menor de los poros presentan una dispersión menor. Además se observa poros de longitud media de poro (tamaño de poro) mucho menor de 250 - 350 micrones que fue el tamaño de las partículas espaciadoras usadas. Esto, se puede explicar si se idealiza al poro como una esfera. En este caso, los valores chicos de tamaño de poro corresponderían a poros que han sido cortados por la superficie de observación, por encima o debajo de su circunferencia mayor. A mayor distancia de la superficie de observación respecto de la circunferencia mayor, será más chico el tamaño del poro observado.
3. La mayor frecuencia de tamaño medio de poro se encuentra en el rango de 200 a 250 micrones, lo que muestra una contracción durante la sinterización del espacio dejado por las partículas espaciadoras utilizadas cuyo tamaño es de 250 a 350 micrones.

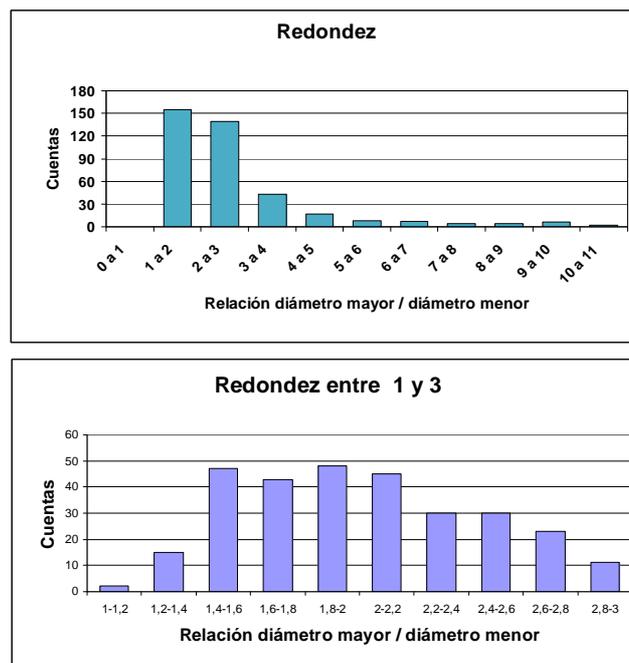


Figura 2.28. Distribución de grado de redondez de poros

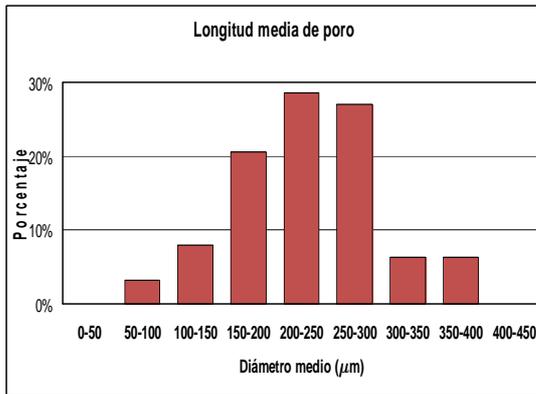
En la Figura 2.28, se muestra el grado de redondez de los poros establecida como el cociente entre, la longitud mayor del poro y la longitud menor del poro. En el gráfico superior se muestra este cociente para todos los poros y se puede observar que la relación longitud mayor dividida la longitud menor alcanza en algunos poros valores entre 10 y 11. Esto indica, que existen poros muy alargados que se forman por coalescencia de poros durante el proceso de sinterización, aunque en muy baja proporción como muestra el gráfico.

En el gráfico inferior, se descartan los poros muy alargados, y solo se grafican aquellos que presentan una relación máxima de tres. A partir del gráfico se deduce que los poros en el titanio sinterizado son alargados ya que la relación cercana a uno que indicaría un poro casi esférico se encuentra en muy pequeña cantidad. La relación más frecuente está entre 1,8 y 2. Esta observación coincide con lo indicado anteriormente, que la forma del poro deriva de la que tiene la partícula espaciadora que como se mostró en la Figura 2.5, fueron de forma alargada.

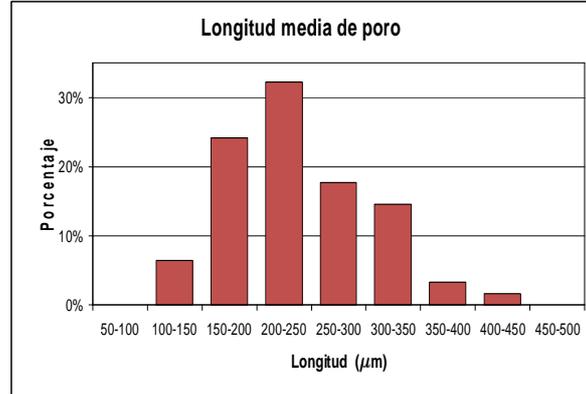
Fotos obtenidas con microscopio metalográfico

Se tomaron fotos con el microscopio al mínimo aumento posible pero aun en estas condiciones el área de campo era muy pequeña y en las imágenes se observaba una baja cantidad de poros, menos representativa del material que la observada en las imágenes adquiridas con la lupa.

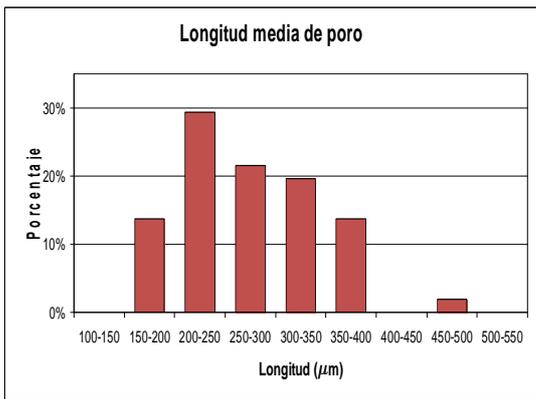
Sobre las imágenes obtenidas que tenían superpuesta una cuadrícula de 100 micrones entre líneas (Figura 2.30), se efectuaron mediciones en forma manual, del tamaño mayor y menor de cada uno de los poros. Los datos obtenidos fueron procesados en el Excel, se calculó la longitud media de los poros y se construyeron histogramas.



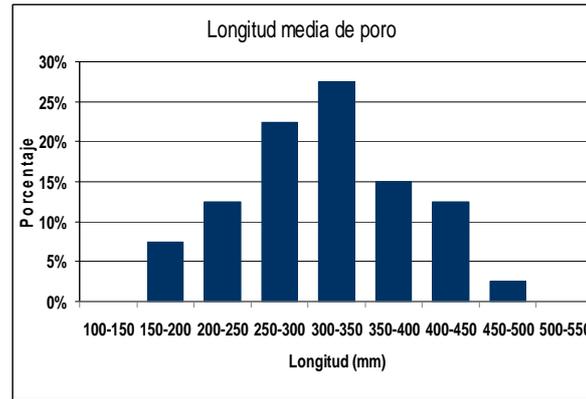
(a) Compacto 50% de porosidad



(a) Compacto 61% de porosidad



(c) Compacto 72% de porosidad



(d) Compacto 50% de porosidad, partículas espaciadoras 500 μm

Figura 2.29. Histogramas de distribución de longitud media de poro en compactos de distinta porosidad

En la Figura 2.29, se muestran histogramas de distribución de longitud media de poro (tamaño medio de poro) para compactos de 50%, 61% y 72% de porosidad fabricados con partículas espaciadoras de 250 a 350 micrones (condiciones de ensayo 6,7 y 8, Tabla 2.3) y para un compacto con 50% de porosidad y partículas espaciadoras de 350 a 500 micrones, condición de ensayo 12, Tabla 2.3, (grafico d).

A partir de la figura, se puede observar que:

1. La mayor frecuencia de tamaño medio de poro se encuentra en el rango de 200 a 250 micrones en los compactos fabricados con partículas espaciadoras de 250 a 350 micrones. Esto está de acuerdo con lo observado en el análisis de las fotos tomadas con la lupa (Figura 2.28) y se verifica en los compactos con los diferentes grados de porosidad estudiados.
2. En los compactos fabricados con partículas espaciadoras de 350 a 500 micrones, se observa que el tamaño medio de poro que aparece con mayor frecuencia está entre 300 y 350 micrones, que una cantidad importante de poros presenta tamaños entre 400 y 450 micrones y que algunos tienen un tamaño medio entre 450 y 500 micrones.
3. La contracción que se produce durante la sinterización, origina que el tamaño medio de poro sea algo menor al tamaño de las partículas espaciadoras.

2.4.2.3 Relación entre los tamaños de poro y de partícula espaciadora

La diferencia en el tamaño de poro de compactos fabricados con partículas espaciadoras de distintos tamaños es notoria visualmente como se observa en las micrografías que se muestran en la Figura 2.30.

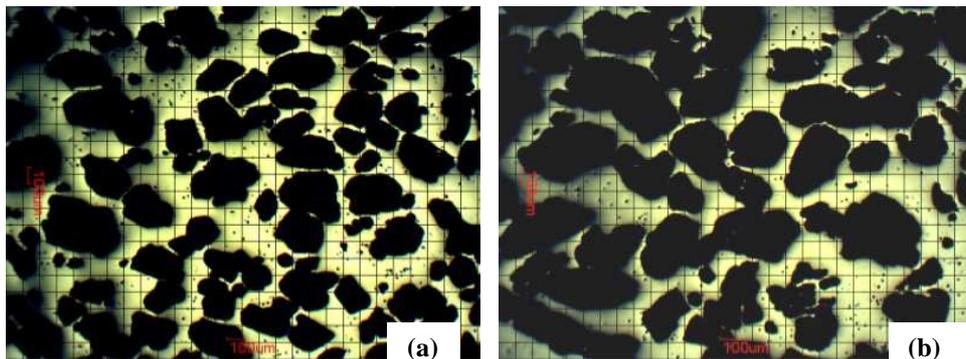


Figura 2.30. Fotografía con cuadrícula de 100 µm. Compactos con partículas espaciadoras de: (a) 250µm - 350µm y (b) 350µm - 500µm

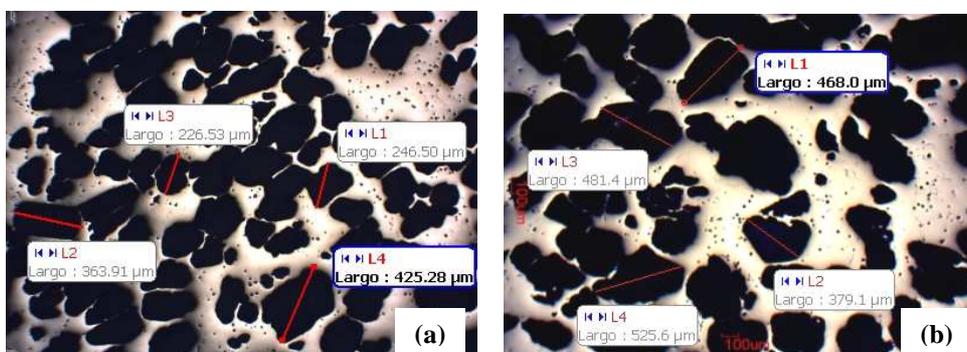


Figura 2.31. Tamaño de poros compactos de 50% de porosidad. Partículas espaciadoras de: (a) 250µm - 350µm y (b) 350µm - 500µm.

En la Figura 2.31, nuevamente se aprecia la diferencia en tamaño de poro que presentan ambos compactos. Los valores de longitudes medidas e indicadas sobre algunos poros muestran la directa relación entre el tamaño de poro y de la partícula espaciadora.

Los resultados obtenidos muestran que modificando el tamaño de las partículas espaciadoras se puede obtener el tamaño de poro requerido por la aplicación particular del material poroso.

2.4.2.4 Coalescencia de poros

En el análisis estadístico de la distribución de longitud (tamaño) de poro que se efectuó sobre imágenes obtenidas con lupa, se observó que algunas medidas de la longitud mayor de los poros eran muy superiores a las de las partículas espaciadoras utilizadas, por ejemplo de 700 ó 800 micrones. Se explicó que ésto obedecía a que el software de análisis de imágenes utilizado, al determinar la distribución de longitudes, no discernía entre un poro libre o uno unido a otro, es decir, tomaba los poros unidos como si se tratara de poros individuales. En la Figura 2.32, se puede observar claramente que esta unión de poros se verifica realmente en algunas zonas de los compactos, lo que explica que en el histograma de distribución de tamaño de poros aparezcan poros muy grandes que en realidad son poros unidos.

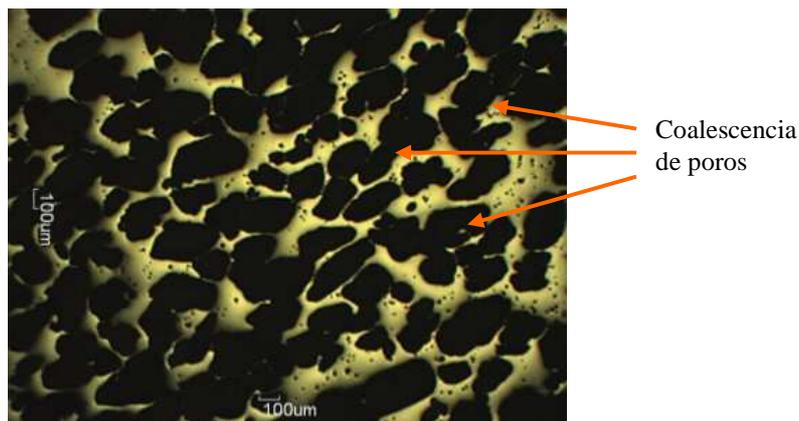


Figura 2.32. Coalescencia de poros en compacto de titanio con 61% de porosidad

2.4.2.5 Variación de la estructura con la altura del compacto

La estructura del compacto poroso que se observa en una micrografía corresponde exclusivamente a la sección del compacto que se preparó metalográficamente. Dado que el material es muy heterogéneo, si observamos una sección del compacto ligeramente por debajo de la anterior se verá que la estructura varía. A fin de comprobar esta característica del material, se sacaron fotografías luego de sucesivas operaciones de desbaste y pulido para ir viendo como se iba modificando la estructura. Se empezó fotografiando de una muestra pulida en cuya microestructura se recuadraron dos características de la misma: un poro y una pared celular. Posteriormente se desbastó la muestra con papel de 600 mallas (16 micrones), se pulió y fotografió la muestra nuevamente y se observó como se habían modificado las características recuadradas en la foto anterior al retirar 16 micrones de material. En la Figura 2.33 se muestra la serie de fotos obtenidas al repetir tres veces el procedimiento descrito. Se puede observar en

las fotos de la izquierda como se modifica el poro y en las fotos de la derecha como cambia la pared del compacto, al ir cambiando la superficie de observación.

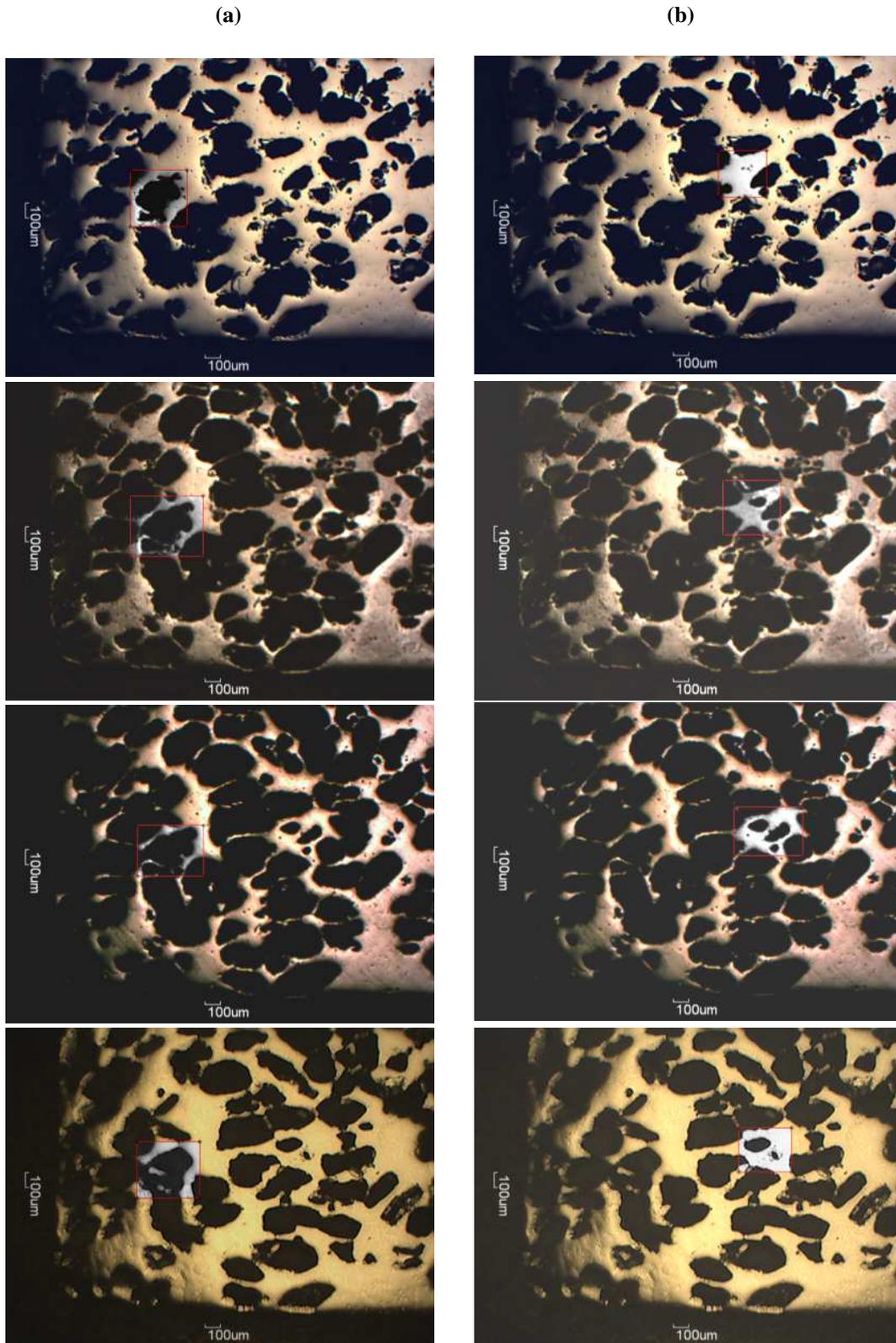


Figura 2.33. Estructura porosa en función de la altura del compacto
(a) variación de poro, (b) variación de pared celular

En la primera foto de la izquierda, se observa el poro completamente aislado de forma muy irregular mostrando en su parte inferior y superior lo que aparentemente serían otros poros. En la segunda foto se observa que el poro coalesce con el poro de la izquierda y el poro inferior aumenta de tamaño. En la tercera foto, el poro de abajo también coalesce con otro poro inferior. En la cuarta, comienza a aparecer dentro del poro una delgada pared celular.

En la primera foto de la derecha, se observa una pared celular con microporos en la cual confluyen cuatro poros. En la segunda foto desaparecen los microporos y aparece en la pared un poro. En la tercera foto, se observan tres poros uno de cuales es de pequeño tamaño y además se ve que los poros que rodean la pared han coalescido. En la cuarta foto aparecen solo dos poros ya que aparentemente los dos poros más grandes de la foto anterior se unieron para formar uno.

En el análisis efectuado sobre las fotos de la derecha también se pudo observar que la segunda y tercera foto muestra una relación mayor de poros a pared celular que la primera y cuarta foto.

2.4.2.6 Espesor de las paredes celulares

En la Figura 2.34, se muestran mediciones efectuadas sobre el espesor de algunas paredes celulares. Se puede observar que los espesores son muy variables y de acuerdo a las mediciones efectuadas y a lo observado en la foto, pueden tener valores de 30 micrones o menos y hasta de más de 220 micrones.

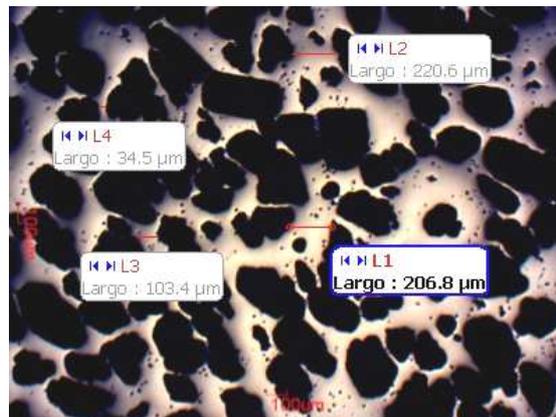


Figura 2.34. Espesores de algunas paredes en compacto 50% porosidad

2.4.2.7 Microporosidad

En todos los compactos sinterizados se observa la presencia de microporosidades en las paredes celulares metálicas. Estas microporosidades son debidas a que durante el proceso térmico no se alcanza a completar la sinterización de los polvos de titanio de las paredes celulares de manera de obtener la densificación total.

En la Figura 2.35, se muestra una micrografía de un compacto con 50% de porosidad (condición de ensayo 6, Tabla 2.3), donde se observa claramente esta característica de la microestructura.

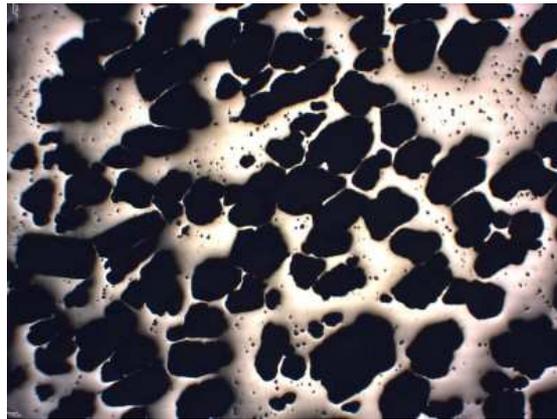


Figura 2.35. Microporosidad en paredes en compacto 50% de porosidad

En la Figura 2.36, se observan mediciones de algunos microporos que como se puede ver, tienen en general un tamaño inferior a los 10 micrones.

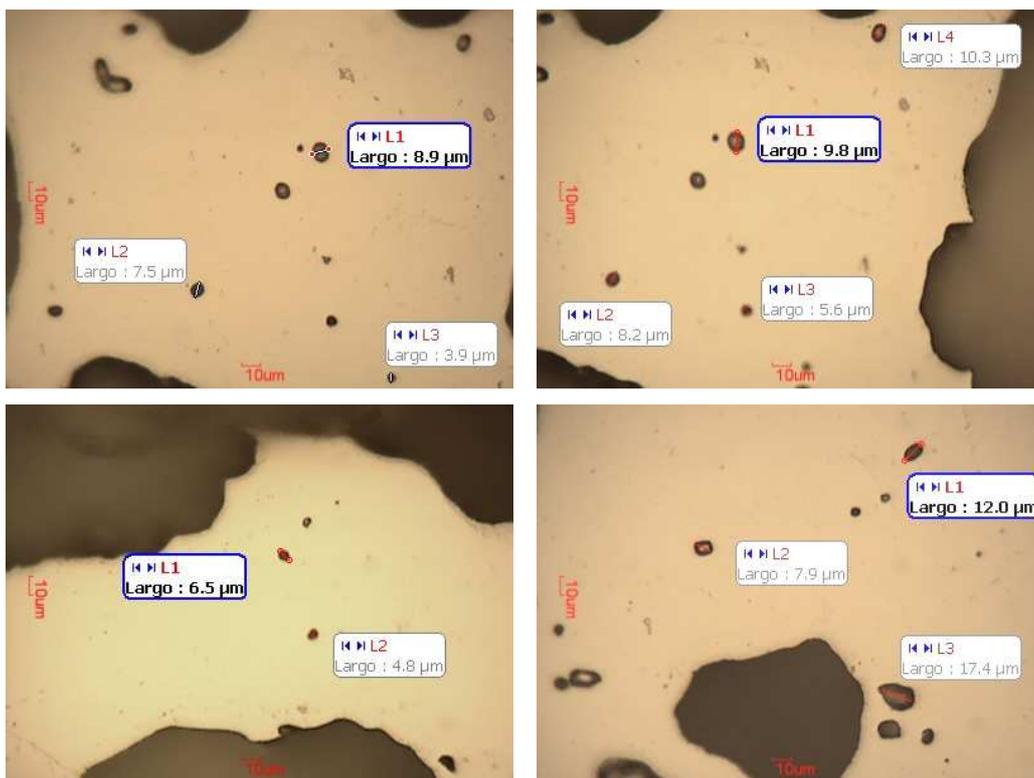


Figura 2.36. Microporos en paredes celulares

Se ha informado en la bibliografía que la presencia de microporos en las paredes celulares como así también la forma irregular de los poros y su rugosidad superficial pueden disminuir las propiedades mecánicas de los compactos porosos [8].

2.4.2.8 Tamaño de grano del titanio en las paredes celulares

A fin de observar el tamaño de grano del titanio sinterizado de las paredes celulares se atacaron con el reactivo Kroll, muestras pulidas de un compacto con 50% de porosidad, obtenido por sinterización de dos horas a 1300° C. En la Figura 2.37, se muestran fotografías obtenidas a distintos aumentos donde se puede apreciar claramente la microestructura compuesta de poros, microporos y granos metálicos. Se observa que algunos microhuecos se encuentran en el límite de grano y otros en el interior de los granos. En la microfotografía inferior derecha, se muestran mediciones de dos granos cuyos valores son 89 y 118 micrones y que dan una idea del orden de magnitud del tamaño de grano de las paredes metálicas.

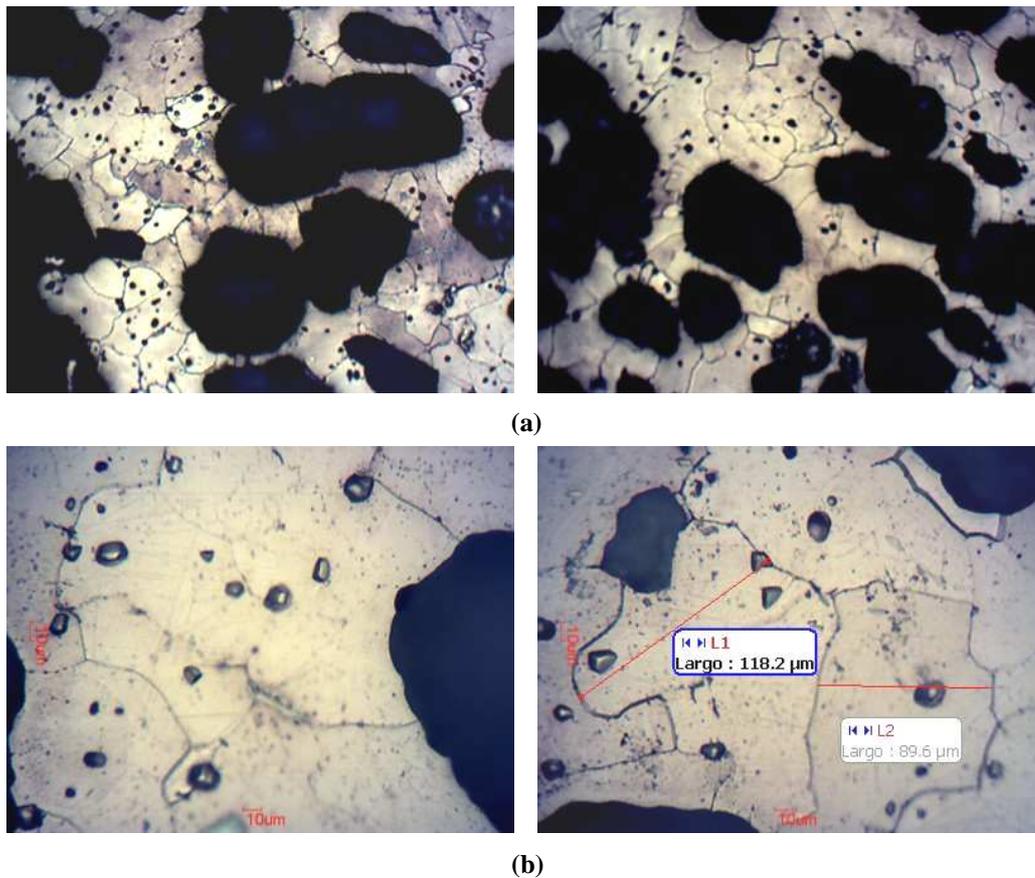


Figura 2.37. Microestructura de compacto de titanio poroso (a) 100x, (b) 300x

2.4.2 Microestructura – Microscopía electrónica

A fin de obtener mayor definición en algunos detalles de la microestructura de los compactos de titanio poroso obtenidos se llevaron a cabo observaciones por microscopía electrónica de barrido. El equipo utilizado fue un microscopio Carl Zeiss Sigma FEG, modelo Oxford, equipado con un detector de electrones secundarios SEZ – Inlens.

En la Figura 2.38, se muestran microfotografías MEB obtenidas sobre muestras pulidas de compactos de titanio de distinta porosidad fabricados con partículas espaciadoras con tamaño entre 250 y 350 micrones. Se puede observar claramente el incremento de la fracción hueca con el aumento de la porosidad de la muestra. También se aprecia que el

tamaño de los poros se corresponde con los determinados previamente en los histogramas de distribución de tamaño medio de poro en compactos de distinta porosidad mostrados en la Figura 2.29.

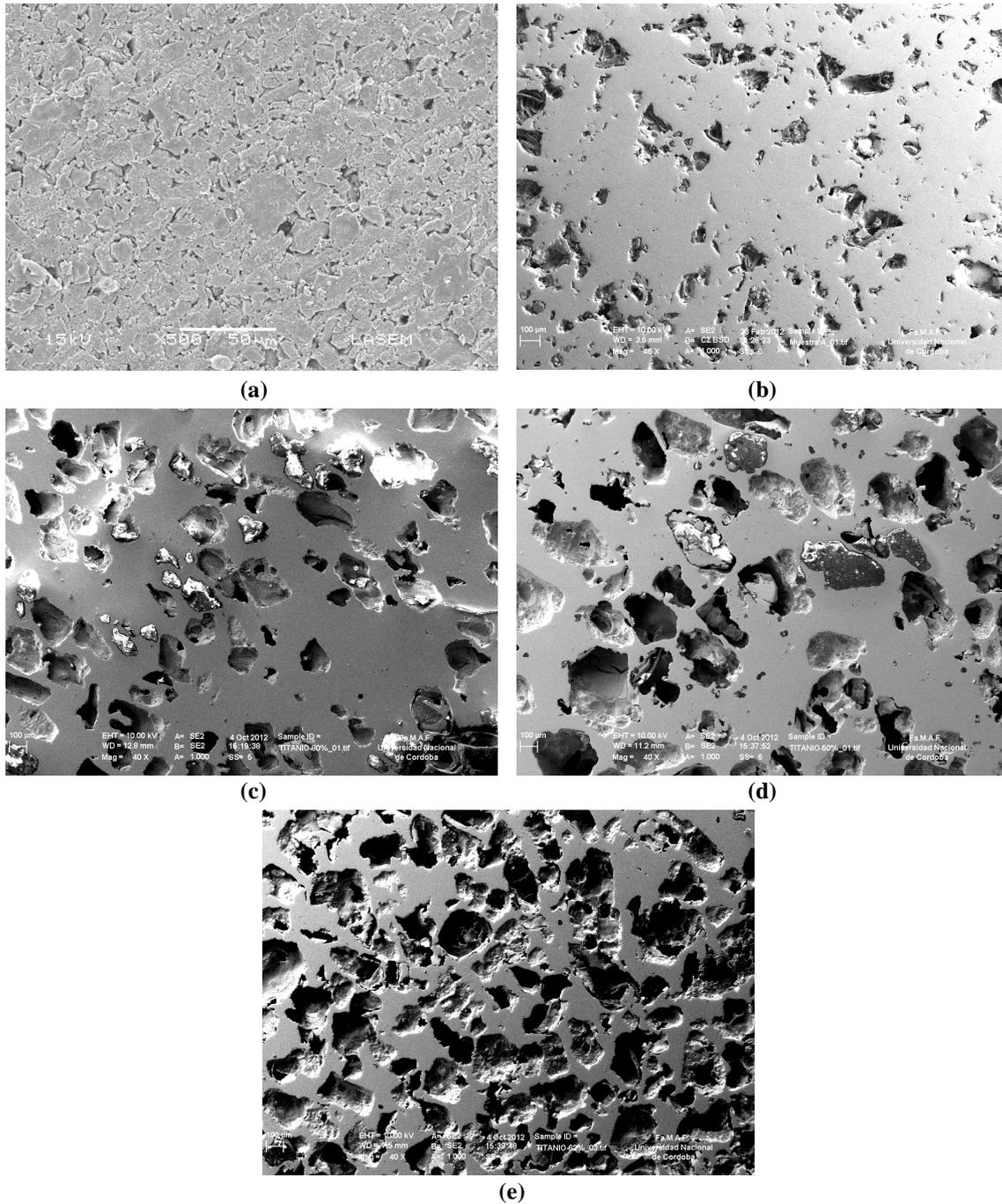


Figura 2.38. Fotomicrografías MEB de titanio poroso sinterizado con porosidad de (a) 2,3%, (b) 35%, (c) 50%, (d) 61% y (e) 72%

En la Figura 2.39, se muestran micrografías MEB a distintos aumentos de un compacto con 72% de porosidad fracturado por impacto. En la foto de la izquierda, se pueden observar los poros y microporos y la estructura interna cavernosa de las paredes de los

poros. En la micrografía de la derecha, a mayor aumento, se puede apreciar la forma de los huecos que coincide con la de las partículas espaciadoras que ocupaban esos lugares y que algunas paredes celulares son de muy pequeño espesor. Se observa también que la superficie de las paredes celulares es altamente rugosa, característica conveniente para la bioadhesión (oseointegración) del material poroso con el tejido óseo.

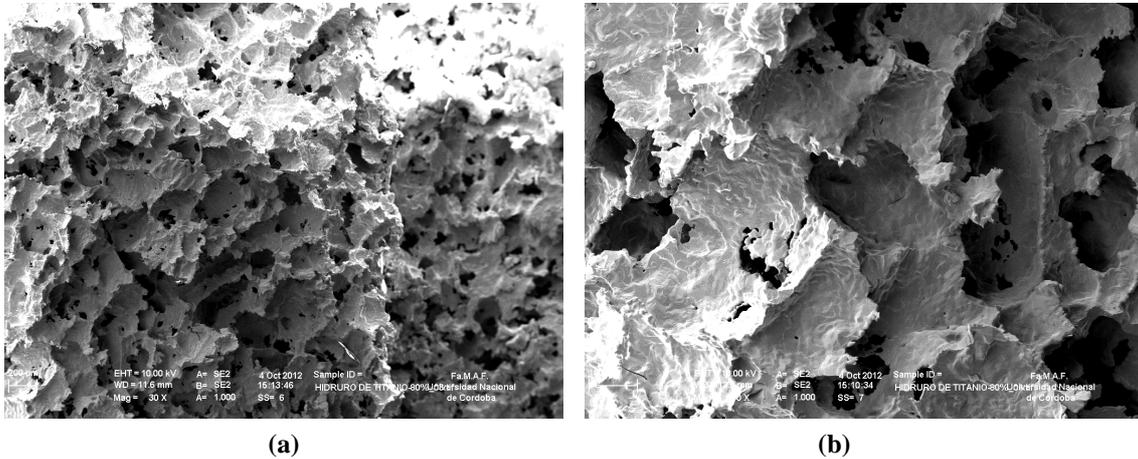


Figura 2.39. Superficie fracturada del interior de compacto de titanio de 72% de porosidad (a) 30x, (b) 100x

En la Figura 2.40, se muestra una micrografía a 500x de la zona superficial de un compacto poroso tal como sale del proceso de sinterización. Se observa la presencia de poros, microporos y paredes celulares con un aspecto mucho más redondeado y no tan rugoso como el observado en el interior del compacto fracturado como se mostró en la Figura 2.39.

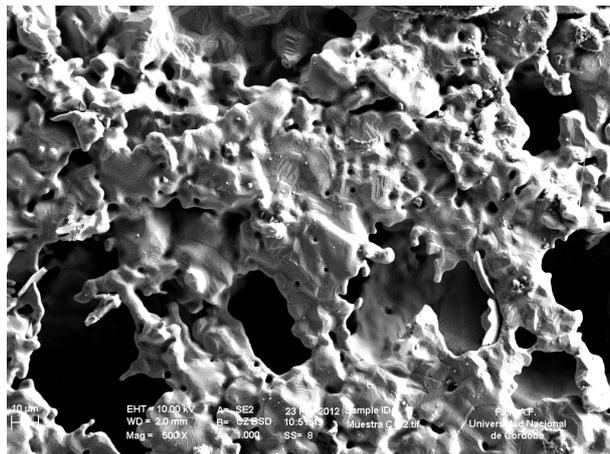


Figura 2.40. Microhuecos en zona superficial sin pulir de compacto de titanio con 72% de porosidad (500x)

En la Figura 2.41, se muestra la misma zona superficial de la Figura 2.40, pero a 2200x. Se puede apreciar la presencia de microhuecos redondeados de tamaño alrededor de cinco micrones sobre las paredes celulares. También se observan planos que

probablemente se correspondan con la cristalización del titanio y que sería de interés estudiar en otro trabajo.

Las micrografías MEB mostradas indican que las estructuras porosas de titanio obtenidas presentan características apropiadas para su utilización en la fabricación de implantes tales como, tamaño de poro adecuado, porosidad abierta y rugosidad de las paredes celulares.

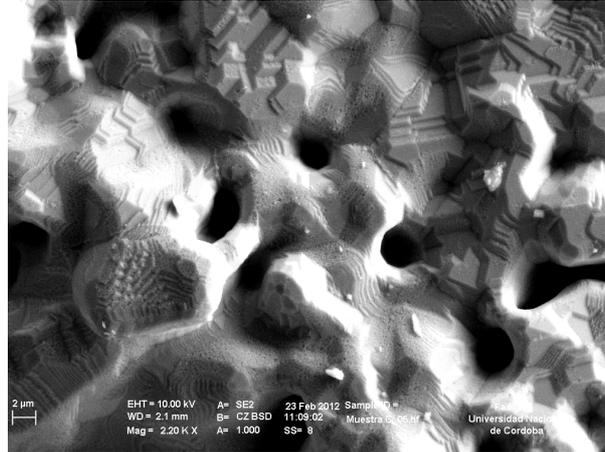


Figura 2.41. Zona superficial sin pulir de compacto de titanio con 72% de porosidad

2.4.4 Propiedades mecánicas – Ensayos de compresión

Se estableció anteriormente que los materiales con los que se fabrican los implantes deben presentar biocompatibilidad mecánica o sea, el material del implante debe tener un valor de módulo de elasticidad similar al del hueso en cuyo reemplazo será utilizado. Se ve de esta manera la importancia que reviste la determinación de los valores de los módulos de elasticidad de los materiales utilizados en la construcción de implantes.

Ahora bien, los huesos en el cuerpo humano están sometidos generalmente a cargas de compresión [9-10]. Por este motivo la determinación del módulo de elasticidad de los materiales de uso en implantes debe efectuarse en ensayos en los que se apliquen este tipo de cargas. Igualmente, bajo compresión se debe efectuar la determinación de los valores de tensión de fluencia de estos materiales para establecer si cumplen con los requerimientos a que estarán sometidos durante su utilización.

2.4.4.1 Equipo y dispositivo de ensayo

El equipo usado en la realización de los ensayos de compresión de los compactos porosos de titanio, fue una máquina de ensayos universal Instron modelo 4486. Los ensayos fueron realizados utilizando una velocidad de deformación nominal de 10^{-2} s^{-1} . Los errores asociados en la determinación de las cargas y desplazamientos se corresponden con el error de 0,5 %, en la celda de carga empleada (de clase 0,5), y el error de 0,05 mm en el sistema de posicionado.

En la figura 2.42, se muestra la máquina Instron durante el ensayo de compresión. En la misma se puede observar el dispositivo de ensayo utilizado y la muestra bajo carga con diferente grado de deformación plástica.



Figura 2.42. Máquina y dispositivo de ensayo de compresión

En todos los ensayos realizados sobre los compactos porosos de titanio se logró una deformación plástica superior al 60% sin que se observe rotura de la muestra.

2.4.4.2 Curvas características de metales compactos y porosos

En la Figura 2.43, se muestra la curva tensión deformación nominal obtenida en el ensayo de compresión llevado a cabo sobre un compacto con 50% de porosidad (condición de ensayo 6. Tabla 2.3).

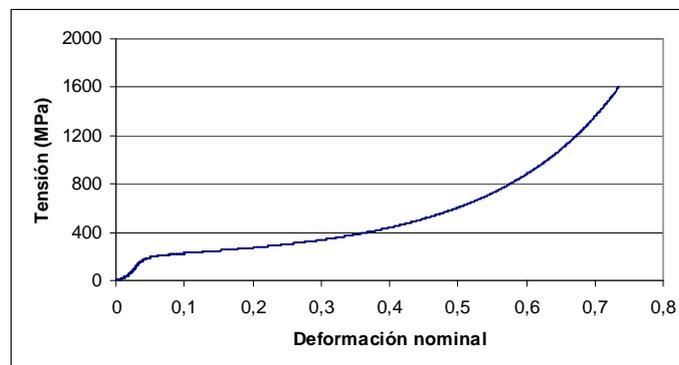


Figura 2.43. Curva tensión – deformación obtenida en ensayo de compresión, compacto 50% de porosidad

En la misma, puede observarse el comportamiento típico de los materiales metálicos porosos que presentan una deformación elástica inicial, seguida de una gran deformación plástica con suave incremento de la tensión de deformación, en la cual los poros son comprimidos y distorsionados y una etapa de densificación donde la tensión se incrementa rápidamente lo que indica un cambio de comportamiento del material desde un estado poroso a uno compacto.

En la Figura 2.44, se muestran las curvas obtenidas en el ensayo de compresión de dos compactos, uno sinterizado sin partículas espaciadoras, con porosidad muy baja de (2,3%) y el otro con una porosidad del 35% (condiciones de ensayo 4 y 5, Tabla 2.3). Se puede observar que el compacto de baja porosidad presenta el comportamiento de un metal sólido, con un aumento de la tensión de deformación hasta alcanzar un máximo y luego un descenso de la misma.

La curva obtenida en el compacto con 35% de porosidad en tanto, no presenta el comportamiento de un metal sólido sino el característico de los metales porosos descrito anteriormente, observándose una tensión de plateau casi constante.

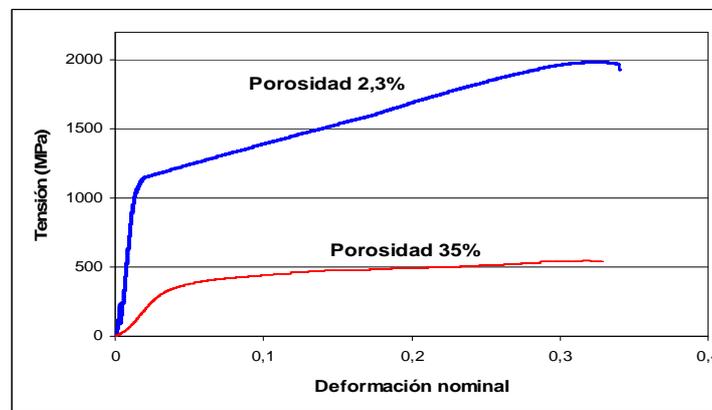


Figura 2.44. Curvas de tensión deformación compactos de 2,3% y 35% de porosidad

2.4.4.3 Modificación de características físicas luego del ensayo

En la Figura 2.45, se muestra una fotografía de un compacto de titanio de 50% de porosidad antes y después de haber sido sometido a una deformación nominal del 48%.

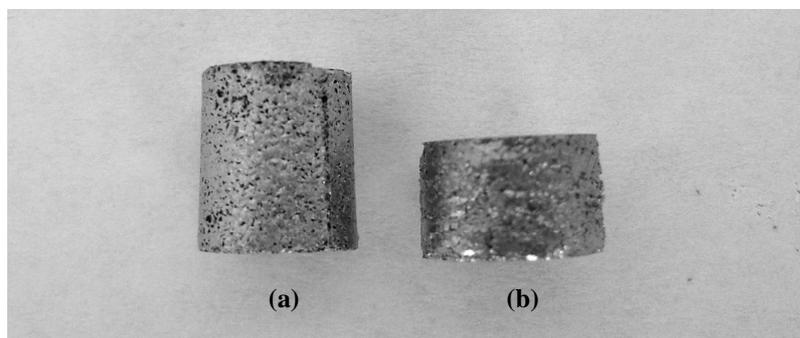


Figura 2.45. Compacto de titanio poroso, (a) sin deformación, (b) con 48% de deformación

Se midieron las dimensiones iniciales y finales del compacto y se observó que luego de la compresión la altura disminuyó de 7,9 mm a 4,10 mm y el diámetro se incrementó de 6,90 mm a 8,70 mm. La superficie de los compactos luego de la compresión mostraba un aspecto sano, sin presencia de fisuras y con menor número de poros abiertos debido al aplastamiento del material durante el ensayo.

En la Figura 2.46, se muestra el mismo compacto de la figura anterior pero con dos grados de deformación plástica; del 48% y del 73,5%. Se observa que aun luego de una deformación tan alta como del 73,5%, el material muestra una buena plasticidad y no pierde su cohesión salvo en las capas muy exteriores del compacto donde comienza a fisurarse.

La altura final del compacto fue de 2,1 mm mientras que su diámetro final fue de 10,5 mm.

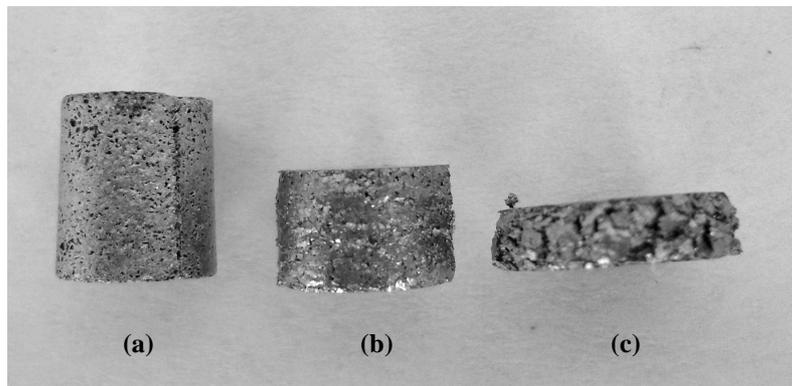


Figura 2.46. Compacto (a) sin deformación, (b) con deformación del 48%, (c) con deformación del 73,5%

2.4.4.4 Influencia de las variables estudiadas sobre las propiedades mecánicas

Los compactos de titanio obtenidos, al modificar las distintas variables empleadas en la realización de las experiencias llevadas a cabo, fueron sometidos a ensayos de compresión. A partir de los resultados se pudo evaluar la influencia que tienen las variables del proceso sobre los valores del módulo de elasticidad y límite fluencia de los compactos producidos.

A fin de confirmar los resultados obtenidos, se ensayaron por duplicado los compactos producidos en cada una de las condiciones de fabricación.

2.4.4.5 Influencia de la porosidad

Se evaluó la influencia de la porosidad a través de la realización de ensayos sobre compactos en los que se modificó el porcentaje de partículas espaciadoras en la mezcla de compactación, manteniendo constantes las demás variables del proceso en los siguientes valores: tamaño de partículas espaciadoras; 250 micrones, presión de compactación; 300 MPa, temperatura de sinterización; 1300° C y tiempo de sinterización; dos horas (condiciones de ensayo 6,7 y 8, Tabla 2.3).

En la Figura 2.47, se muestran las curvas tensión deformación resultantes. A partir de las mismas se puede observar que la porosidad que poseen los compactos ejerce una influencia muy importante sobre los valores del módulo de elasticidad y la tensión de fluencia.

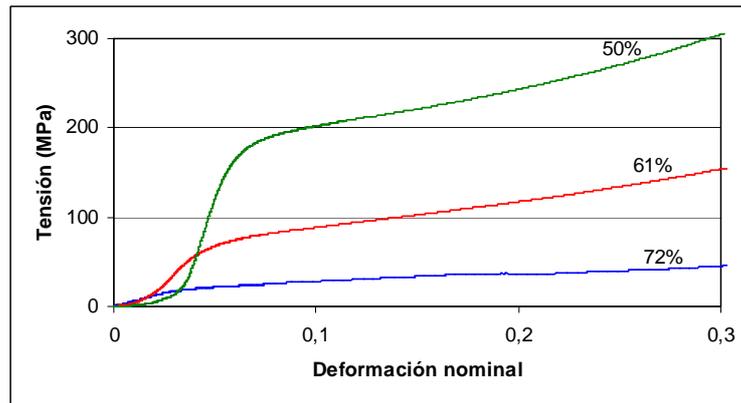


Figura 2.47. Influencia de la porosidad en las propiedades mecánicas a la compresión

2.4.4.6 Influencia de la presión de compactación

Para evaluar la influencia de la presión de compactación, como también de las otras variables del proceso, a saber: tamaño de las partículas espaciadoras, temperatura y tiempo de sinterización, se ensayaron compactos de porosidad constante.

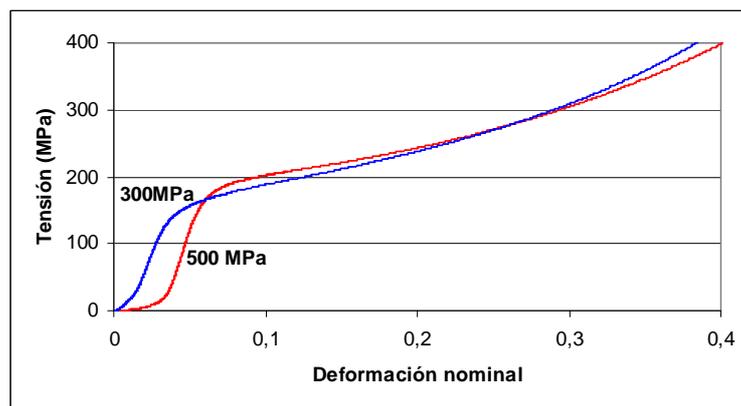


Figura 2.48. Influencia de la presión de compactación en las propiedades mecánicas a la compresión

En la Figura 2.48, se muestran curvas obtenidas para compactos de 50% de porosidad fabricados con dos presiones de compactación diferentes (condiciones de ensayo). Se puede observar una influencia baja de esta variable ya que el aumento en la presión de compactación desde 300 MPa a 500 MPa solamente produce un ligero incremento en el límite de fluencia y en el módulo de elasticidad.

2.4.4.7 Influencia del tamaño de partículas espaciadoras

En la Figura 2.49, se muestra la influencia del tamaño de las partículas espaciadoras sobre las propiedades mecánicas en compresión de un compacto de 50% de porosidad. Se puede observar, una disminución apreciable sobre el límite de fluencia y módulo de elasticidad al incrementar el tamaño de partículas espaciadoras de 250 a 500 micrones.

Como se verá más adelante (Tablas 2.5 y 2.6), el límite de fluencia baja de 120 MPa a 100 MPa y el valor del módulo de elasticidad de 6,8 GPa a 5,3 GPa.

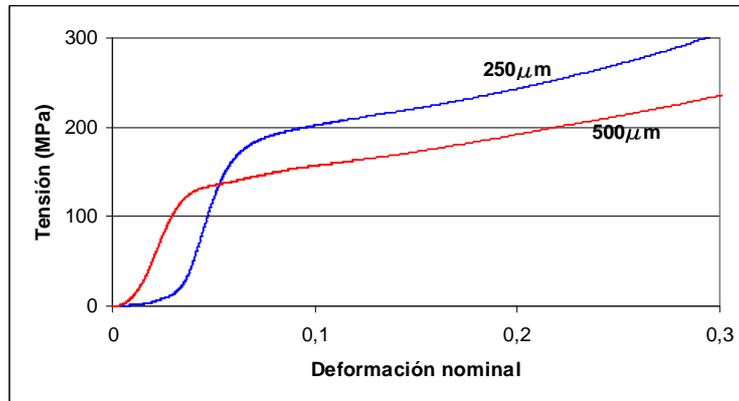


Figura 2.49. Influencia del tamaño de partícula espaciadora en las propiedades mecánicas a la compresión

2.4.4.8 Influencia de la temperatura de sinterización

En la Figura 2.50, se muestra la influencia de la temperatura de sinterización sobre propiedades mecánicas a la compresión evaluadas en un compacto de 50% de porosidad.

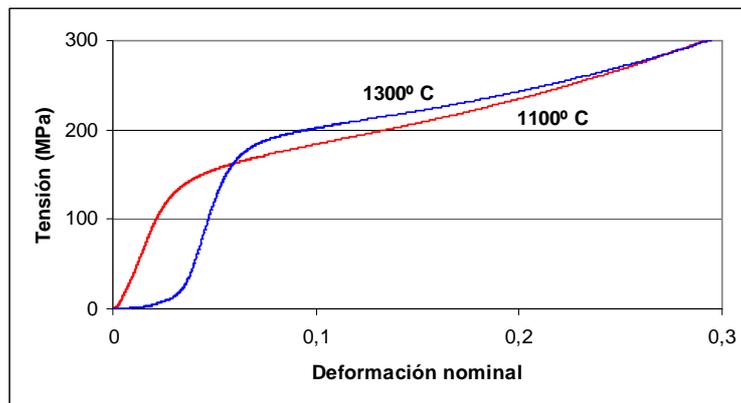


Figura 2.50. Influencia de la temperatura en las propiedades mecánicas a la compresión

Se observa que esta variable presenta una influencia apreciable ya que tanto la tensión de fluencia y el módulo de elasticidad se incrementan al incrementarse la temperatura de sinterización.

Como se muestra más adelante en las Tablas 2.5 y 2.6, los valores de estas propiedades a 1100 °C y 1300 °C (condiciones de ensayo 1 y 6, Tabla 2.3) son respectivamente: límite de fluencia, 110 MPa y 90 MPa y módulo de elasticidad 6,8 GPa y 5,6 GPa.

2.4.4.9 Influencia del tiempo de sinterización

En la Figura 2.51, se observa que el tiempo aparentemente casi no influye sobre los valores de límite de fluencia y módulo de elasticidad obtenidos en compactos de 50% de porosidad sometidos a una y cuatro horas de sinterización. Sin embargo, en las Tablas 2.5 y 2.6 en base a un tratamiento más detallado de los datos generados en los

ensayos de tracción, se muestra que la tensión de fluencia se modifica con el tiempo de sinterización, si bien poco, ya que pasa de 120 MPa para una hora a 130MPa para cuatro horas. En tanto, el módulo de elasticidad aumenta aproximadamente un 15% desde 6,3 GPa, a 7,3 GPa, al aumentar el tiempo de sinterización de una a cuatro horas.

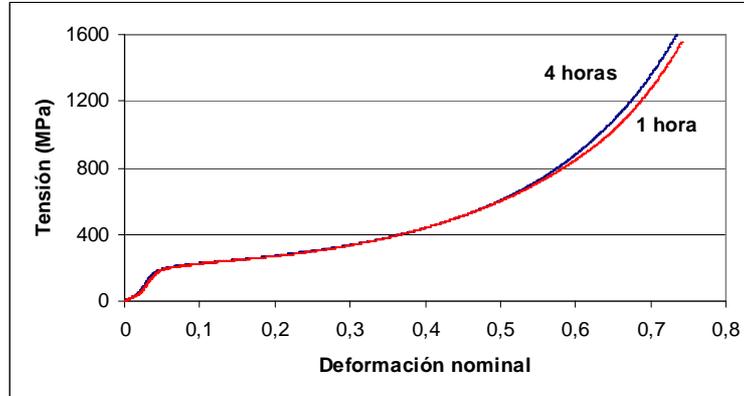


Figura 2.51. Influencia del tiempo en las propiedades mecánicas a la compresión

2.4.4.10 Determinación gráfica de tensiones de fluencia mínimas

La determinación aproximada de las tensiones de fluencia mínimas se efectuó empleando un método manual que consistió en medir con una regla, el cambio de pendiente en la parte lineal de las curvas de los diagramas tensión-deformación obtenidos en ensayos de compresión de compactos porosos. Lo primero que se hizo fue agrandar las escalas de los gráficos experimentales de manera de observar las tensiones correspondientes a valores de deformación nominal muy bajos, en general menores a 0,10. Ese método permitía efectuar una buena observación de la parte lineal de los diagramas y medir las tensiones a las cuales se producía el cambio de pendiente. Se utilizó este procedimiento para la determinación de las tensiones de fluencia en los distintos compactos producidos bajo diferentes condiciones de fabricación.

A modo de ejemplo se muestra la determinación gráfica de la tensión de fluencia obtenida para un compacto de 50% de porosidad, preparado con partículas espaciadoras de 250 μm y sinterizado durante 2 horas a 1300° C. En la Figura 2.52, se presenta la parte lineal inicial del diagrama hasta una deformación nominal máxima de 0,052.

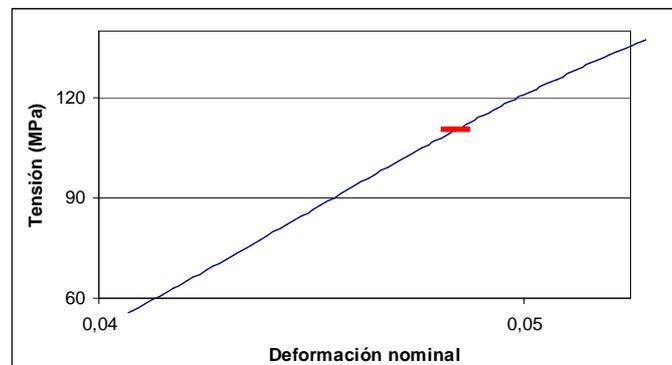


Figura 2.52. Parte inicial del diagrama tensión – deformación obtenido en ensayo de compresión para compacto de 50% de porosidad

Aproximando una regla a la línea experimental, se observa que el cambio de pendiente en la curva tensión – deformación se produce para una tensión aproximada de 110 MPa. Dicho cambio está indicado con trazo rojo.

En la Tabla 2.5, se presentan los valores de tensión de fluencia promedio obtenidos para compactos fabricados bajo distintas condiciones de trabajo empleando el procedimiento mencionado.

Tabla 2.5. Valores del límite de fluencia obtenidos en compactos producidos con distintas condiciones operativas

Exp.	Porosidad (%)	Espaciador (μm)	Presión compact. (MPa)	Sinterización		Tensión fluencia (MPa)
				T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)	
1	50	250	300	1100	2	90
2	61	250	300	1100	2	40
3	72	250	300	1100	2	12
4	2,3	-	300	1300	2	600
5	35	250	300	1300	2	225
6	50	250	300	1300	2	110
7	61	250	300	1300	2	45
8	72	250	300	1300	2	15
9	50	250	400	1300	2	120
10	50	250	500	1300	2	125
11	35	500	300	1300	2	200
12	50	500	300	1300	2	100
13	61	500	300	1300	2	40
14	72	500	300	1300	2	12
15	50	250	300	1300	1	120
16	50	250	300	1300	4	130

2.4.4.11 Variación de la tensión de fluencia con la porosidad

En la Figura 2.53, se muestra como se modifica la tensión de fluencia en función de la porosidad.

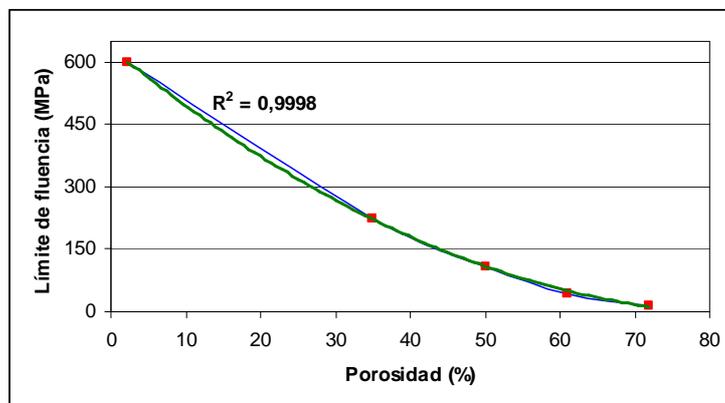


Figura 2.53. Variación del límite de fluencia con la porosidad de compactos sinterizados de titanio

Se observa una gran dependencia del límite de fluencia con la porosidad, con valores que van desde 15 MPa para 72% de porosidad hasta 225 MPa para 35% de porosidad y 600 MPa en las muestras con 2,3% de porosidad fabricadas sin NH_4HCO_3 .

A partir de la Figura 2.53, se puede observar que existe una buena correspondencia entre los valores del límite de fluencia y los de porosidad.

2.4.4.12 Determinación gráfica de los módulos de elasticidad

A fin de determinar los módulos de elasticidad se tomó la parte lineal de los diagramas tensión-deformación obtenidos en ensayos de compresión efectuados sobre compactos porosos producidos bajo diferentes condiciones de trabajo. Al igual que lo que se hizo en la determinación gráfica de las tensiones de fluencia, se agrandaron las escalas de los gráficos experimentales de manera de efectuar una buena observación de la parte lineal de los diagramas y medir sobre la misma los módulos de elasticidad. Se tomaron dos puntos sobre la línea y se determinaron los incrementos de tensión y deformación que se verifican al pasar de un punto al otro. El módulo de elasticidad E (pendiente de la línea), se calculó efectuando el cociente entre el incremento de tensión y el de deformación:

$$E = \Delta\sigma / \Delta\varepsilon \quad (2.5)$$

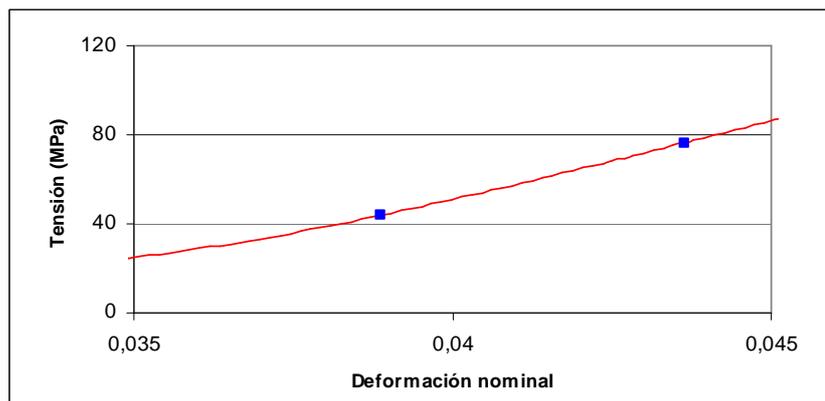


Figura 2.54. Parte inicial del diagrama tensión deformación obtenido en el ensayo de compresión para compacto de 50% de porosidad

A modo de ejemplo se muestra el procedimiento efectuado para la determinación del módulo de elasticidad de un compacto con 50% de porosidad, preparado con partículas espaciadoras de 250 μm y sinterizado durante 2 horas a 1300° C. En la Figura 2.54, se muestra la parte inicial de la curva tensión deformación experimental obtenida en el ensayo de compresión.

Se tomaron dos puntos cualquiera sobre la parte lineal, por ejemplo los dos puntos identificados con un cuadrado azul cuyas coordenadas x,y son: 0,038 – 43,93 y 0,043 – 76,387. Aplicando la ecuación (4) a los mismos resulta:

$$E = (76,387 - 43,937) / (0,043 - 0,038)$$

$$E = 6836,14 \text{ MPa} = 6,8 \text{ GPa}$$

De esta manera se encontró que el módulo de elasticidad para un compacto con 50 % de porosidad tiene un valor de 6,8 GPa.

A fin de determinar el grado de ajuste en la determinación del módulo siguiendo este procedimiento, se aproximó la curva experimental con una línea de tendencia. En la Figura 2.55, se muestra el mismo diagrama que el de la Figura 2.54 pero con la línea de tendencia superpuesta sobre la línea correspondiente a los datos experimentales. También se presenta la ecuación de ajuste a esta línea y el coeficiente de determinación R^2 .

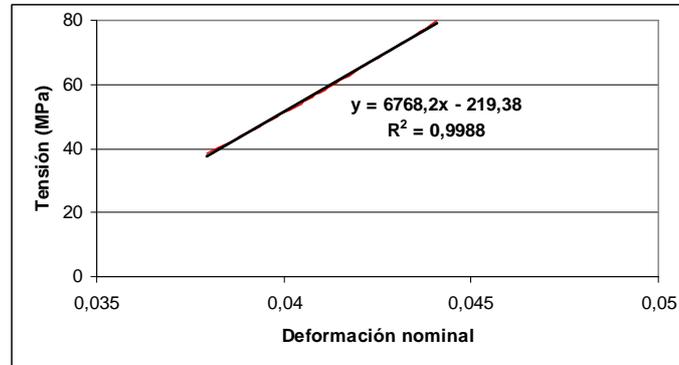


Figura 2.55. Parte inicial del diagrama tensión – deformación obtenido en ensayo de compresión para compacto de 50% de porosidad

Se puede observar un muy buen ajuste con un coeficiente de determinación $R^2 = 0,9988$.

En la Tabla 2.6, se presentan los valores de módulo de elasticidad promedio obtenidos para compactos fabricados bajo distintas condiciones de trabajo empleando el procedimiento mencionado.

Tabla 2.6. Valores del módulo de elasticidad obtenidos en compactos producidos bajo distintas condiciones operativas

Exp.	Porosidad (%)	Espaciador (μm)	Presión compact. (MPa)	Sinterización		E (GPa)	R^2
				T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)		
1	50	250	300	1100	2	5,6	0,9999
2	61	250	300	1100	2	2,5	0,9999
3	72	250	300	1100	2	0,3	0,9996
4	2,3	-	300	1300	2	98,5	0,9999
5	35	250	300	1300	2	13,2	0,9999
6	50	250	300	1300	2	6,8	0,9988
7	61	250	300	1300	2	2,4	0,9993
8	72	250	300	1300	2	0,6	0,9978
9	50	250	400	1300	2	6,9	0,9931
10	50	250	500	1300	2	7	0,9907
11	35	500	300	1300	2	7,5	0,9986
12	50	500	300	1300	2	5,3	0,9995
13	61	500	300	1300	2	1,7	0,9972
14	72	500	300	1300	2	0,5	0,9991
15	50	250	300	1300	1	6,3	0,9998
16	50	250	300	1300	4	7,3	0,9998

2.4.4.13 Variación del módulo de elasticidad con la porosidad

En la Figura 2.56, se muestra como se modifica el módulo de elasticidad en función de la porosidad. Se observa una gran dependencia de esta propiedad con la porosidad, con valores que van desde 0,6 GPa para 72% de porosidad hasta 9,6 GPa para 35% de porosidad y 98,5 GPa para muestras con 2,3% de porosidad fabricadas a partir de hidruro de titanio compactado sin carbonato de amonio.

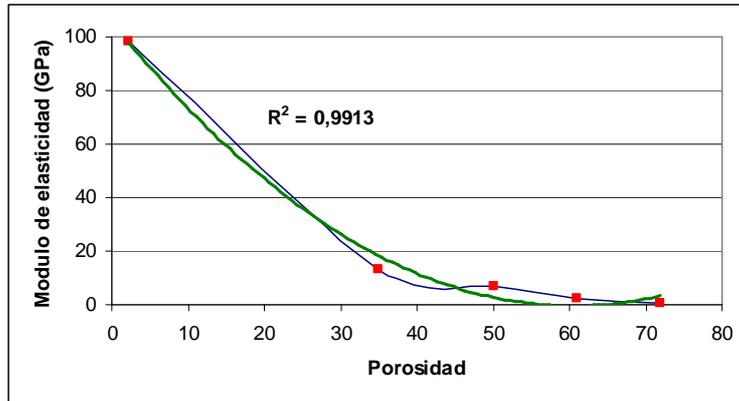


Figura 2.56. Variación del módulo de elasticidad con la porosidad de compactos sinterizados de titanio

A partir de la Figura 2.56, se puede observar que existe una buena correspondencia entre los valores del módulo de elasticidad y los de porosidad.

Referencias Capítulo 2

1. Nouri A, Hodgson P, Wen C, Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications, Institute for Technology Research and Innovation, Deakin University, Waurm Ponds, Victoria 3217, Australia, 2010
2. Zschommler Sandim H, Vieira Morante B, Atsushi Suzuki P, Kinetics of Thermal Decomposition of Titanium Hydride Powder Using in situ High-Temperature X-ray Diffraction (HTXRD), *Materials Research*, Vol 8, 293-297, 2005
3. Laptev A, Bram, M, Buchkremer H, Stöver D, Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape, *Powder Metallurgy*, Vol. 47, 85-92, 2004
4. Karageorgiou V, Kaplan D, Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis, *Biomaterials*, 26, 5474-5491, 2005
5. Vasconcellos L, Oliveira M, Graca M, Cairo C.A., Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits, *Braz Oral Res.*, 24(4):399-405, 2010
6. Pilliar R, Porous-surfaced metallic implants for orthopaedic applications, *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 21, 1-33, 1987
7. Vasconcellos L, Oliveira M, Graca M, Cairo C.A., Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits, *Braz Oral Res.*, 24(4):399-405, 2010
8. Laptev A, Li B, Aspden R, Composition and mechanical properties of cancellous bone from the femoral head of patients with osteoporosis or osteoarthritis, *Journal of Bone and Mineral Research*, Vol.12, No.4, 641-651, 1997
9. Morgan E, Keaveny T, Dependence of yield strain of human trabecular bone on anatomic site, *Journal of Biomechanics*, Vol.34, No.5, 569-577, 2001
10. Morgan E, Bayraktar H, Keaveny T, Trabecular bone modulus-density relationships depend on anatomic site, *Journal of Biomechanics*, Vol.36, No.7, 897- 904, 2003

CAPITULO 3

Discusión

3.1 Comportamiento mecánico

Para que pueda un metal poroso, ser utilizado en la fabricación de implantes de reemplazamiento óseo, debe presentar una resistencia acorde a las cargas fisiológicas a las que va a estar sometido y un módulo de elasticidad similar al del hueso. Además de poseer las características mecánicas mencionadas, debe tener una porosidad y un tamaño medio de poro adecuados, para permitir el crecimiento interno del tejido óseo. Ahora bien, las propiedades mecánicas descritas guardan una relación inversa con la porosidad y el tamaño de poro. A mayor porosidad y tamaño de poro, características que facilitan el crecimiento interno del hueso, disminuye la resistencia. Por este motivo se debe llegar a una solución de compromiso, en las estructuras metálicas porosas empleadas en la fabricación de implantes, entre la resistencia de las mismas y su porosidad y tamaño de poro [1-3].

Como se mencionó anteriormente, los huesos en el cuerpo humano están sometidos generalmente a cargas de compresión [4-9], por lo que las propiedades mecánicas de los materiales metálicos porosos de uso ortopédico se determinan a través de ensayos de compresión.

3.1.1 Curva tensión deformación en compresión

Según Gibson y Ashby [10], quienes estudiaron el comportamiento mecánico de materiales celulares tales como el hueso trabecular, la curva de tensión deformación en compresión para este tipo de materiales (Figura 3.1), presenta elasticidad lineal a bajas tensiones, seguida de un plateau extenso de tensión constante que finaliza en un régimen de densificación en el cual la tensión aumenta abruptamente.

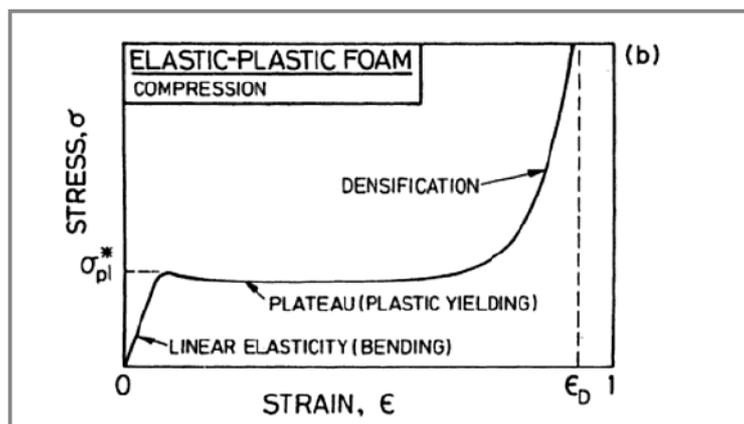


Figura 3.1. Curva esquemática de tensión deformación en compresión para una espuma elástico-plástica. Se muestran las tres zonas: elástica, de colapso y de densificación [10]

Las curvas de tensión deformación resultantes de los ensayos de compresión efectuados sobre los compactos de titanio porosos obtenidos en la experimentación realizada,

presentan la forma característica correspondiente a los materiales celulares, descrita por Gibson y Ashby. En la curva mostrada en la Figura 3.2, se observa una deformación elástica inicial, seguida de una gran deformación plástica con suave incremento de la tensión de deformación en la cual los poros son comprimidos y distorsionados y una etapa de densificación donde la tensión se incrementa rápidamente lo que indica un cambio de comportamiento del material desde un estado poroso a uno compacto.

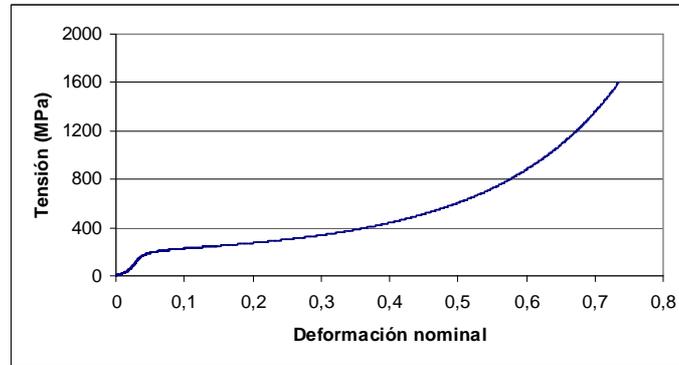


Figura 3.2. Curva tensión – deformación obtenida en ensayo de compresión, compacto de titanio 50% de porosidad

La curva resultante del ensayo mostrada en la Figura 3.2, indica que a través del método de las partículas espaciadoras, es factible producir compactos de titanio porosos que presentan un comportamiento mecánico en compresión similar al que muestran los huesos esponjosos trabeculares.

3.1.2 Módulo de elasticidad y límite de fluencia

Gibson y Ashby desarrollaron un modelo para la deformación de materiales celulares (espumas) tales como los huesos trabeculares. Sugirieron, en el nivel más simple, la deformación de una celda con un arreglo cúbico de bordes de longitud l y sección transversal cuadrada, de lado t (Figura 3.3).

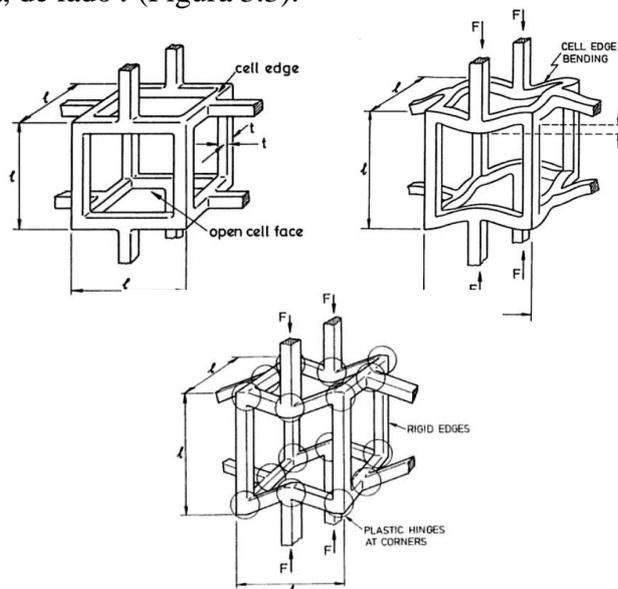


Figura 3.3. Modelo de celda cúbica de Gibson y Ashby. Sin deformar, con deformación elástica y con deformación plástica [10]

Según estos autores, en la zona de deformación elástica, las espumas de celdas abiertas de densidades relativas bajas, deforman principalmente por la flexión elástica de los bordes de las celdas, mientras que a medida que la densidad relativa aumenta por encima de 0,10, la contribución de la extensión simple o compresión de los bordes celulares se hace más importante.

Más allá del límite elástico, en la zona del plateau, sugieren que el mecanismo de deformación implica simultáneamente la flexión elástica de los bordes y el colapso por deformación plástica en flexión en ciertos puntos de los bordes de las celdas. Si la tensión excede el límite de fluencia del sólido en algunas celdas de la espuma la deformación se localiza en esas celdas y se desarrolla transversalmente a la dirección de carga, una banda en la cual se produce el colapso plástico de las celdas. Con un incremento aun mayor en la tensión aplicada, se desarrollan nuevas bandas y finalmente todo el material colapsa.

Cuando las celdas han colapsado completamente, las paredes celulares se chocan entre si y un incremento posterior de carga comprime la espuma ya compactada originando un abrupto incremento de la tensión (zona final del diagrama).

A partir del análisis basado en la celda unidad descrita, Gibson y Ashby propusieron un modelo general, ampliamente utilizado, para materiales celulares de celda abierta sometidos a compresión. En el mismo, el módulo de elasticidad y la tensión de fluencia se relacionan con la densidad relativa ρ^*/ρ_s (densidad aparente del material poroso dividida por la densidad del material compacto), a través de:

$$E^* / E_s = C_1 (\rho^*/\rho_s)^{n_1} \quad (3.1)$$

$$\sigma_{pl} / \sigma_{ys} = C_2 (\rho^*/\rho_s)^{n_2} \quad (3.2)$$

donde, E^* es el módulo de elasticidad del material celular, E_s es el módulo del material compacto, σ_{pl} es el límite fluencia del material celular, σ_{ys} el del material compacto y C_1 , C_2 , n_1 y n_2 , son constantes que dependen de la estructura porosa del material.

El modelo, deducido para espumas de celdas abiertas, con densidad relativa menor del 10% (porosidad mayor del 90%), resulta en las ecuaciones siguientes:

$$E^* / E_s = (\rho^*/\rho_s)^2 \quad (3.3)$$

$$\sigma_{pl} / \sigma_{ys} = 0,3 (\rho^*/\rho_s)^{3/2} \quad (3.4)$$

cuyos coeficientes y exponentes son, $C_1 = 1$, $C_2 = 0,3$, $n_1 = 2$ y $n_2 = 1,5$

A los fines de comparar el ajuste entre los valores de módulo de elasticidad y límite de fluencia de los compactos de titanio poroso obtenidos en este trabajo y los previstos por el modelo de Gibson y Ashby se aplicaron las ecuaciones (3.3) y (3.4) a los datos experimentales.

En la Tabla 3.1, se presentan los valores del módulo de elasticidad y del límite de fluencia medidos en los ensayos de compresión de los compactos de titanio producidos y los calculados aplicando las ecuaciones del modelo.

A partir de la Tabla 3.1 se deduce que:

a) Los módulos de elasticidad calculados según el modelo son superiores a los medidos para todos los valores de porosidad.

b) Los límites de fluencia experimentales son superiores a los calculados para porosidades de hasta 60%, mientras que son inferiores para compactos de mayor porosidad.

Tabla 3.1. Comparación de los valores del módulo de elasticidad y límite de fluencia calculados (ec. 3.1 y 3.2) y los medidos experimentalmente

Porosidad	MODULO DE ELASTICIDAD		LIMITE DE FLUENCIA	
	experimental	calculado	experimental	calculado
2,3	98,5	104,9	600	185,3
35	13,2	49,0	225	104,7
50	6,8	25,7	110	64,7
61	2,4	16,4	45	46,1
72	0,6	8,6	15	28,3

En la Figura 3.4, se grafican los módulos de elasticidad y límite de fluencia de compactos con porosidades entre 35% y 72%.

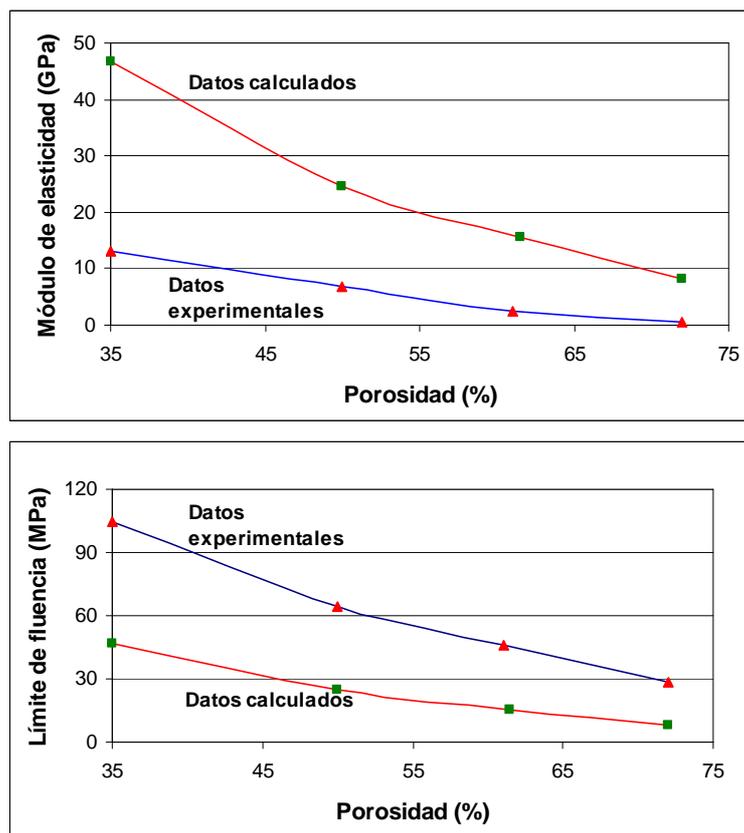


Figura 3.4. Influencia de la porosidad sobre el módulo de elasticidad y límite de fluencia de compactos de titanio de 35% a 72% de porosidad. Valores experimentales y calculados

En la Figura 3.4, se puede observar claramente como para compactos de baja porosidad los valores de módulo de elasticidad y límite de fluencia experimentales son muy diferentes a los calculados pero la diferencia entre sus valores disminuye al aumentar la porosidad (menor densidad aparente).

A los fines de examinar en qué medida los datos experimentales encontrados siguen las ecuaciones del modelo de Gibson y Ashby, se graficaron los valores de E^* / E_s y $\sigma_{pl} / \sigma_{ys}$ de compactos porosos de titanio con porosidades entre 50% y 72%, frente a la densidad relativa (Figura 3.5). A partir de la Figura 3.5, se deduce que:

a) Los resultados experimentales responden a las ecuaciones del modelo de Gibson y Ashby siendo los coeficientes y exponentes que ajustan a las ecuaciones (3.1) y (3.2): $C_1 = 1,63$, $C_2 = 3,36$, $n_1 = 4,45$ y $n_2 = 3,65$.

b) En el rango de porosidades evaluado, existe una buena correlación $R^2 = 1,00$ entre el módulo de elasticidad relativo E^* / E_s y el límite de fluencia relativo $\sigma_{pl} / \sigma_{ys}$ y la densidad relativa.

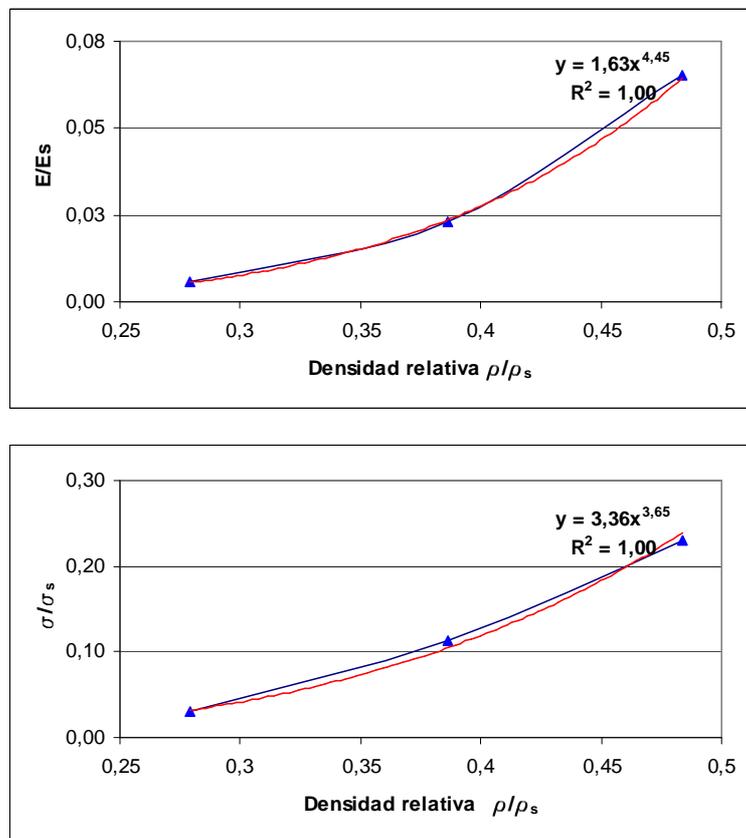


Figura 3.5. Efecto de la densidad relativa sobre el módulo de elasticidad y límite de fluencia de compactos de titanio poroso

c) A partir de las ecuaciones determinadas gráficamente:

$$E^* / E_s = 1,63(\rho^*/\rho_s)^{4,45} \quad (3.5)$$

$$\sigma_{pl} / \sigma_{ys} = 3,36 (\rho^*/\rho_s)^{3,65} \quad (3.6)$$

se pueden estimar con cierto grado de exactitud, los módulos y límites de fluencia para otros valores de densidad relativa, dentro del rango graficado.

A modo de conclusión se puede decir que la razón principal para el desajuste que se observa entre los valores C_1 , C_2 , n_1 y n_2 determinados a partir de datos experimentales y los previstos por el modelo teórico, se debería a que éste fue desarrollado para representar el comportamiento mecánico de materiales celulares con densidades relativas muy bajas menores de 0,10 (o sea, con más de 90% de porosidad), en los cuales se establece el mecanismo de deformación indicado anteriormente. Para porosidades menores como la que poseen los compactos ensayados (35%, 50% 61% y 72% de porosidad), el mecanismo de deformación de las celdas del material, propuesto por el modelo, no sería más aplicable y es de esperar que se verifique una desviación respecto a lo previsto por el mismo [11].

Es de hacer notar también que en el modelo se considera que los bordes de las celdas son sólidos compactos, mientras que los bordes de las muestras de titanio poroso obtenidas, contienen microporosidades debidas a la sinterización incompleta.

3.1.3 Influencia de las variables del proceso sobre los valores de E y σ_{pl}

En la Figura 3.6, se condensa la serie de curvas de tensión deformación obtenidas en los ensayos de compresión de compactos porosos de titanio que fueron producidos modificando distintas variables del proceso estudiado.

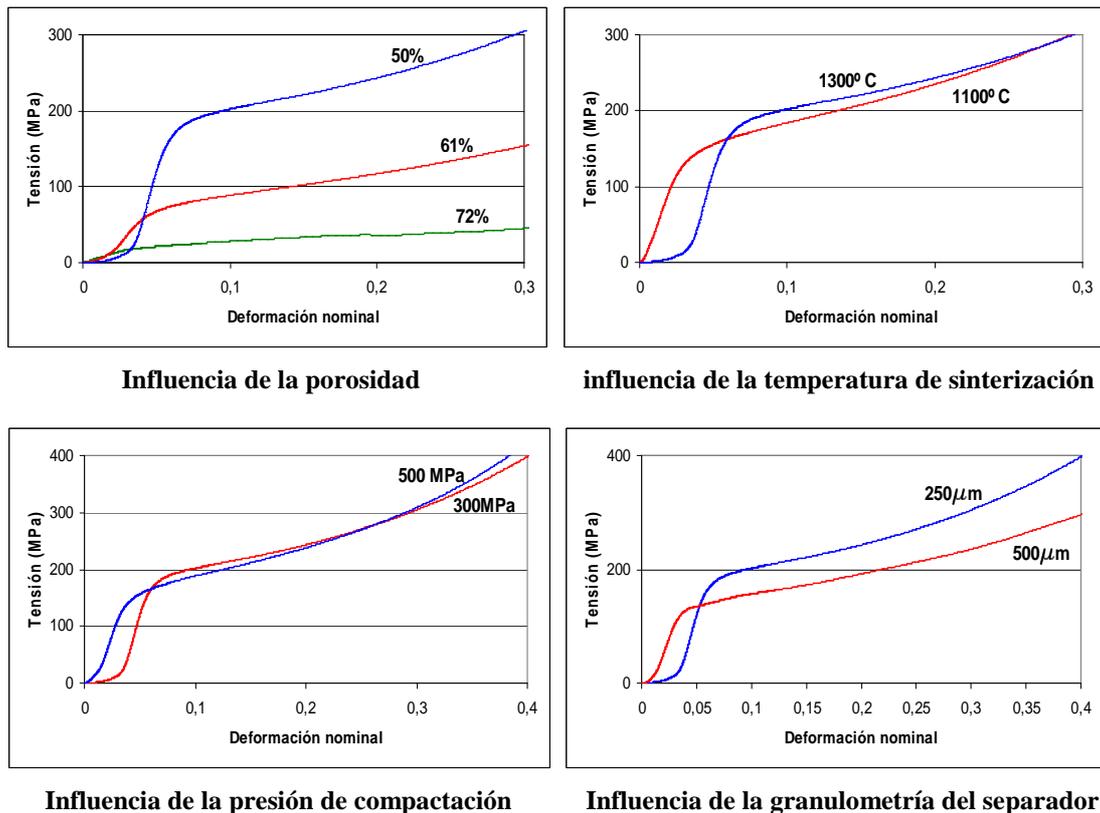


Figura 3.6. Diagramas de tensión deformación obtenidos en ensayos de compresión modificando las variables del proceso

En las mismas se puede observar cómo se modifican los valores del módulo de elasticidad y del límite de fluencia de compactos en función de la porosidad, presión de compactación, tamaño de partícula espaciadora y temperatura de sinterización. En la Tabla 3.2, se presentan los valores de módulo de elasticidad y tensión de fluencia determinados a partir de las curvas anteriores.

Tabla 3.2. Influencia de las variables estudiadas en los valores del módulo E y de la tensión de fluencia de compactos porosos de titanio

Porosidad (%)	Límite fluencia (MPa)	E (GPa)
2,3	600	98,5
35	225	13,2
50	110	6,8
61	45	2,4
72	15	0,6

Presión compact. (MPa)	Límite fluencia (MPa)	E (GPa)
300	110	6,8
400	120	6,9
500	125	6,9

tiempo (h)	Límite fluencia (MPa)	E (GPa)
1	100	6,3
2	110	6,8
4	130	7,3

T (° C)	Límite fluencia (MPa)	E (GPa)
1100	90	5,6
1300	110	6,8

Espaciador (mm)	Límite fluencia (MPa)	E (GPa)
250	110	6,8
500	100	5,3

A partir de la tabla anterior se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La variable que más influye sobre las propiedades mecánicas es la porosidad de los compactos. Por ejemplo, al incrementarse esta característica de 50% a 72 % disminuye aproximadamente siete veces el límite de fluencia de 110 MPa a 15 MPa y alrededor de 11 veces el módulo de elasticidad de 6,8 GPa a 0,6 GPa.
- La temperatura de sinterización, presión de compactación y granulometría de las partículas espaciadoras y el tiempo de sinterización influyen de forma mucho menos significativa sobre los valores medidos de tensión de fluencia y módulo de elasticidad.
- Al incrementar la temperatura de sinterización de 1100° C a 1300° C, aumentan alrededor del 12% los valores de límite de fluencia y módulo de elasticidad. Se estima que estos incrementos podrían atribuirse a un mayor grado de sinterización que como resultado originaría, una disminución del tamaño o en algunos casos eliminación de algunos microporos de la pared, dando una estructura de pared más sana.
- Al aumentar la presión de compactación de 300 MPa a 500 MPa, no se observa mejora significativa sobre el módulo de elasticidad ya que pasa de 6,8 GPa a 7 GPa pero sí en el límite de fluencia que aumenta de 110 MPa a 125 MPa.

e) Al incrementar el tamaño de las partículas espaciadoras, se verifica una disminución de las propiedades mecánicas, sobre todo del módulo de elasticidad. Utilizando separadores de 350 μm a 500 μm en lugar de 250 μm a 350 μm , disminuye el valor de E desde 6,8 GPa a 5,3 GPa (alrededor de un 28%), mientras que el límite de fluencia baja de 110 MPa a 100 MPa.

Un incremento en el tamaño de las partículas espaciadoras solo se explicaría si la mejora en la vascularización obtenida justifica la disminución de las propiedades mecánicas de compactos porosos producidos.

f) Elevar el tiempo de sinterización de dos horas a cuatro horas, puede ser una alternativa para mejorar las propiedades mecánicas ya que se incrementan el límite de fluencia de 6,8 GPa a 7,3 GPa (6,6%) y el valor del módulo de elasticidad E, de 110 MPa a 130 MPa (18,2%).

3.1.4 Comparación con estudios de otros autores

A los fines de comparar los resultados obtenidos en este trabajo y los de otros autores, se efectuó una búsqueda bibliográfica la cual arrojó las siguientes conclusiones:

- Solamente seis trabajos estudiaron la obtención de estructuras de titanio porosas mediante el método de las partículas espaciadoras.
- Ninguno de ellos estudió la influencia de todas las variables del proceso a saber: presión de compactación, tamaño de partícula espaciadora, porcentaje de partículas espaciadoras, temperatura de sinterización y tiempo de sinterización, sobre las propiedades de los compactos de titanio obtenidos, como en este trabajo.
- Ninguno de ellos empleó hidruro de titanio como precursor del titanio, como es el caso de este trabajo. El resto utilizó polvos de titanio, ya sea esféricos, obtenidos por atomización o con morfología irregular, producidos por hidruración–deshidruración.
- Como material espaciador, dos emplearon carbonato ácido de amonio, como en este trabajo, dos urea, uno cloruro de sodio y otro sacarosa.
- Solamente cuatro de los trabajos analizados evaluaron las propiedades mecánicas obtenidas, como se hizo en este trabajo. Los otros dos sólo obtuvieron información acerca de la porosidad y tamaño de poros de los compactos de titanio obtenidos.

Tabla 3.3. Propiedades de estructuras porosas de titanio fabricadas por el método de partículas espaciadoras

Porosidad (%)	Tamaño de poro (μm)	Límite fluencia (MPa)	E (GPa)	Referencia
50	250-350	110	6,8	Este trabajo
	350-500	100	5,3	
61		45	2,4	
72		15	0,6	
78	200-500	35	5,3	Wen et al. [12]
60	125-500	100	3	Bram et al. [13]
55	200-500	35	6,4	Niu et al. [14]
75		10	3	
50	355-500	102	11	Ye, Dunand [15]
67		28	4	

En la Tabla 3.3 y a los fines de comparación se presentan los valores de porosidad, tamaño de poro, límite de fluencia y módulo de elasticidad en compresión, obtenidos en este trabajo y los informados en los otros trabajos publicados.

Como se puede observar en la Tabla 3.3, hay disparidad en los valores del módulo de elasticidad y límite de fluencia informados por los distintos autores. Esta disparidad probablemente sea debida a la gran variación en las condiciones operativas bajo las cuales se obtuvieron los resultados. Wen et al. [12], compactaron a 100 MPa una mezcla de partículas de titanio y carbonato ácido de amonio y la sinterizaron a 1200° C durante dos horas. Bram et al. [13], utilizaron la misma mezcla pero compactaron a 350 MPa y sinterizaron durante tres horas a 1300° C. Niu et al. [14], emplearon urea en la mezcla, no indican la presión de compactación y efectuaron la sinterización por tres horas a 1250° C. Ye y Dunand [15], lograron la sinterización compactando a 780° C y 40 MPa durante dos horas la mezcla de cloruro de sodio y polvo de titanio. Si bien Jacobowicz et al. [16] y Vasconcellos et al. [17], no evaluaron las propiedades mecánicas de los compactos porosos de titanio que fabricaron, las condiciones de trabajo que emplearon también fueron distintas. Jacobowicz et al. mezclaron polvos de titanio con partículas de sacarosa y compactaron la mezcla a 500 MPa. La sinterización la efectuaron a 1250° C durante una hora. Finalmente, Vasconcellos et al. utilizaron titanio en polvo y urea en la mezcla, compactaron a 100 MPa y sinterizaron a 1200° C durante una hora.

Wen et al. compararon los valores de módulo de elasticidad y límite de fluencia que obtuvieron en sus compactos de titanio de 78% de porosidad, con los previstos al aplicar las ecuaciones 3.3 y 3.4 del modelo de Gibson y Ashby [10]. Encontraron que el módulo concuerda con el valor previsto teóricamente mientras que el límite de fluencia es mayor que el calculado. Niu et al. encontraron para compactos de titanio de distinta porosidad, las siguientes relaciones entre los valores de los módulos de elasticidad y límite de fluencia, con la densidad relativa:

$$E^* / E_s = 0,375(\rho^*/\rho_s)^{2,06} \quad (3.7)$$

$$\sigma_{pl} / \sigma_{ys} = 0,193 (\rho^*/\rho_s)^{1,43} \quad (3.8)$$

Las propiedades mecánicas obtenidas en los compactos de titanio aplicando estas ecuaciones, para distintas porosidades, dan valores por debajo de los teóricos. El desajuste con las ecuaciones propuestas por Gibson y Ashby lo adjudican a que el modelo teórico está basado en una microestructura idealizada y que es válido solo para porosidades mayores del 80%.

Bram et al. midieron un módulo de elasticidad de 3 GPa mientras que el valor teórico según el modelo de Gibson y Ashby debería ser de 18 GPa. Esta gran diferencia la adjudican principalmente a la microporosidad residual del orden del 7%, en las paredes celulares y a la forma irregular de las mismas que puede inducir a la concentración de tensiones.

En el trabajo de Ye y Dunand [15] valores de módulo de elasticidad fueron medidos por ultrasonido y para una porosidad de 51%, el valor que encontraron, 29 GPa, concuerda bastante bien con el de 25 GPa, previsto por Gibson y Ashby. La medición a través del ensayo de compresión en tanto, de 11 GPa, se encuentra bien por debajo del obtenido por ultrasonido y difiere del valor teórico previsto. Los valores de límite de fluencia para porosidades del 51% y 67% dan 106 MPa y 28 MPa, el primero por encima y el segundo por debajo de los valores teóricos determinados por el modelo.

A partir del análisis de los trabajos anteriores y el realizado en esta investigación se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- a) No hay un criterio común entre los autores respecto a la elección de los valores de los parámetros del proceso utilizados. Esto se observa tanto en la elección de la presión de compactación, temperaturas y tiempos de sinterización.
- b) De los cuatro trabajos que compararon los valores de módulo de elasticidad experimentales con los previstos aplicando el modelo teórico, solo concordaron los valores de módulo de elasticidad del trabajo de Wen [12] y el de Ye y Dunand [15]. En el caso del primer trabajo el módulo fue obtenido a partir del ensayo de compresión. En el segundo trabajo, el módulo obtenido por ultrasonido fue similar al previsto por el modelo mientras que el determinado mediante el ensayo de compresión fue mucho menor.
- c) De los cuatro trabajos que informan resultados experimentales sobre el límite de fluencia, ninguno concuerda con los previstos por el modelo.
- d) Al igual que en el caso de la mayoría de los trabajos analizados, los valores del módulo de elasticidad y límite de fluencia determinados experimentalmente, en el presente trabajo, no se ajustan a los previstos por el modelo.

3.1.5 Comparación de las propiedades mecánicas de los compactos de titanio y de los huesos

Se vio anteriormente, Figura 3.6, Tabla 3.2, que los valores de módulo de elasticidad y límite de fluencia de los compactos porosos de titanio se modifican al variar su porosidad y otros parámetros del proceso como son la presión de compactación, el tamaño de partícula espaciadora y la temperatura y tiempo de sinterización. Esta posibilidad de modificar las propiedades mecánicas de los compactos porosos permite ajustar sus valores para que coincidan con los del hueso en el cual van a ser alojados, evitando el fenómeno de stress shielding descrito anteriormente y logrando de esta manera una fijación estable en el hueso por tiempos largos [18]. En virtud de lo anterior, se requiere conocer cuales son los valores de módulo elástico y límite de fluencia de los huesos en cuyo reemplazamiento se utilizarían los compactos porosos de titanio fabricados.

Al analizar la bibliografía se observó que existe una amplia dispersión en los valores informados, de las propiedades mecánicas de los huesos en general y principalmente de las de los huesos esponjosos o trabeculares. Esto obedece a que varios factores influyen sobre los valores informados de las propiedades mecánicas del hueso tales como la edad, el sexo, la ubicación anatómica, la dirección longitudinal o transversal al hueso de la carga aplicada durante su ensayo. Además, la geometría o arquitectura del hueso, su arreglo de las fibras de colágeno y partículas minerales, su densidad y sus enfermedades [19]. Tanto el módulo como la resistencia disminuyen con la edad aproximadamente un 10% por década y el módulo de elasticidad puede variar hasta 100 veces dentro de una simple epífisis yendo desde la periferia al centro y tres veces dependiendo de la dirección de carga [20]. Las patologías, tales como la osteoporosis, osteoartritis y cáncer de hueso afectan las propiedades mecánicas [21]. La humedad del hueso al igual que la metodología empleada en los ensayos, en cuanto a la velocidad de aplicación de la carga, geometría y dimensiones de las muestras y forma de soportarlas, también origina variabilidad en los resultados [10].

Como conclusión de la gran variabilidad posible descrita, se encontraron en la bibliografía valores muy diferentes para los huesos trabeculares que van desde 10 a

3500 MPa para el módulo de elasticidad, y desde 0,1 a 35 MPa para el límite de fluencia, [19,20].

Las propiedades mecánicas del hueso cortical informadas por distintos autores presentan menor dispersión. En la literatura se informan valores de 10 GPa a 30 GPa para el módulo de elasticidad y de 104 MPa a 224 MPa para el límite de fluencia [22,23].

En la Tabla 3.4, se listan los valores de tensión de fluencia y módulo de elasticidad que se obtuvieron en los compactos de titanio en este trabajo. A los fines comparativos también se muestran los valores informados para huesos humanos.

Tabla 3.4. Comparación entre las propiedades mecánicas de compactos de titanio poroso y el hueso humano

Material	Porosidad (%)	Límite de fluencia (MPa)	Módulo de elasticidad (GPa)	Referencia
Compactos de titanio	35	225	13,2	Este trabajo
	50	110	6,8	
	61	45	2,4	
	72	15	0,6	
Hueso cortical	5-10	104-224	10-30	[22,23]
Hueso trabecular	30 - 95	0,1-35	0,01- 3,5	[19,20]

Se puede observar que las muestras de titanio poroso con porosidades entre 72% y 35% poseen valores de módulo de elasticidad entre 0,6 GPa y 13,2 GPa y límite de fluencia entre 15 MPa y 225 MPa, que se encuentran dentro del rango de los informados para los huesos humanos. Los compactos con porosidades entre 62% y 72% muestran propiedades mecánicas similares a las del hueso trabecular (esponjoso) mientras que las de los compactos con porosidades menores de 50% se asemejan a las de los huesos corticales.

En base a los resultados experimentales presentados se puede concluir que los compactos porosos de titanio producidos por el proceso estudiado en este trabajo, permiten obtener propiedades mecánicas similares a las que poseen los huesos del cuerpo humano.

Los valores de los módulos de elasticidad obtenidos pueden ser ajustados a los que poseen tanto los huesos trabeculares como corticales, modificando la porosidad de los compactos obtenidos, variando los parámetros del proceso estudiado.

Los compactos porosos producidos presentan una excelente biocompatibilidad mecánica ya que tienen valores de módulo de elasticidad similares a los de los huesos en cuyo reemplazamiento óseo serían utilizados.

La buena biocompatibilidad mecánica de los compactos porosos de titanio disminuye el efecto del fenómeno conocido como “stress shielding” que lleva al aflojamiento del implante con el tiempo lo que obliga a su reemplazamiento, con los peligros que una cirugía de revisión implica, sobre todo cuando la misma se lleva a cabo en pacientes ancianos.

3.2 Análisis de la estructura de los compactos porosos

Las propiedades de una estructura porosa están determinadas por sus características de porosidad, interconectividad de poros, tamaño y forma del poro, espesor de paredes celulares, presencia de microporosidades en las paredes y rugosidad de las paredes. Además dependen de las propiedades tales como la resistencia, módulo de elasticidad, tamaño de grano, presencia de inclusiones y del material con el que está construida la estructura porosa, en el presente caso el titanio.

En los párrafos que siguen se presentan y analizan algunas de las características de la estructura de los compactos de titanio producidos en este trabajo y se las evaluará en relación a la posible utilización de estos compactos en la fabricación de implantes de reemplazamiento óseo.

Una de las características más importantes de las estructuras porosas es su porosidad, la cual como se vio anteriormente, tiene implicancias directas sobre las propiedades mecánicas pero además sobre el comportamiento del material desde el punto de vista biológico.

3.2.1 Porosidad

Un material propuesto para su utilización en aplicaciones de reemplazamiento óseo, debería poseer una estructura que imite a la matriz extracelular mineralizada (EMC), con porosidad suficiente, tamaño de poro adecuado e interconectividad de los poros para promover las funciones celulares de vascularización, regeneración del hueso e integración. La interconectividad de los poros permite el acceso de sangre, oxígeno, minerales, iones, hormonas, factores de crecimiento y nutrientes para la mineralización ósea.

En la Figura 3.7, se muestra mediante una representación gráfica, como se realizan las funciones indicadas y se ilustra la integración del hueso trabecular dentro de una estructura porosa de tantalio (extraída de una publicidad de la firma Zimmer).

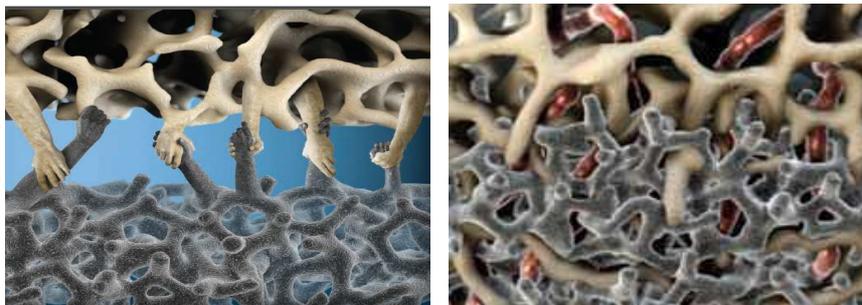


Figura 3.7. Representación de la integración del hueso trabecular dentro de una estructura porosa de tantalio [24]

Dado que la regeneración ósea involucra la penetración de células dentro del sustrato poroso así como la vascularización, es esperable que una porosidad alta mejore la osteogénesis y numerosos estudios han verificado este comportamiento. La vascularización permite la presencia de oxígeno elemento fundamental en la formación de tejido óseo, no fibroso [25]. Es de notar sin embargo, que como se vio anteriormente el incremento de porosidad disminuye tanto la resistencia mecánica como el módulo de elasticidad, por lo tanto un diseño adecuado de los implantes de titanio poroso debe equilibrar la necesidad biológica de alta porosidad abierta, para el crecimiento interno

del hueso, con las exigencias mecánicas de integridad del material en aplicaciones de soporte de carga.

A partir de la revisión de la bibliografía se observó que no hay consenso general sobre la porosidad adecuada requerida en los materiales porosos propuestos para su utilización en aplicaciones de reemplazamiento óseo. Según Bram [13] para estimular el crecimiento de nuevo hueso dentro de los poros el material debe tener al menos 60% de porosidad. Otro estudio [26], indica que es necesario al menos un 55% de porosidad para asegurar la conectividad de los macroporos. Un tercer trabajo [23], considera necesaria una porosidad abierta de 40 a 80% pero que no se puede especificar un valor determinado como regla general dado el amplio rango de porosidades que presentan los huesos en los que iría alojado el implante, principalmente los trabeculares (esponjosos). También se informa en la bibliografía que la porosidad también puede ser un factor a considerar en la biocompatibilidad. Esta conclusión surgió a partir de estudios en los que dos materiales de la misma composición pero de diferente porosidad fueron implantados en un ratón por un periodo de cuatro semanas. El material menos poroso provocó una mayor reacción del cuerpo y fue encapsulado mientras que el más poroso mostró menor encapsulamiento y mayor vascularización [27].

A través del proceso estudiado en este trabajo, modificando el porcentaje de partículas espaciadoras en la mezcla de polvos a compactar, es posible obtener el grado de porosidad requerido en los compactos de titanio de manera de satisfacer las necesidades de vascularización y transporte de productos metabólicos, respetando las exigencias mecánicas exigidas en el material. En las experiencias realizadas se obtuvieron compactos de titanio con porosidades de 35%, 50%, 61% y 72%, cuyos módulos de elasticidad entre 0,6 GPa y 13,2 GPa y límites de fluencia entre 15 MPa y 225 MPa, se encuentran dentro de los valores encontrados en los huesos humanos. De esta manera, los compactos de titanio porosos producidos por el método estudiado cumplen con los requerimientos de porosidad y propiedades mecánicas requeridos para su utilización como materiales de reemplazo óseo en aplicaciones de soporte de carga.

3.2.2 Tamaño de poro

Si bien se reconoce que el tamaño de poro medio de un sustrato poroso es un aspecto fundamental para promover la osteogénesis hay una gran divergencia en los valores indicados en la bibliografía respecto al valor más apropiado. Bobyn [28] indica que el tamaño adecuado debe estar en el rango de 100 μm a 1 mm ya que por encima de este valor se incrementa la tendencia a la formación de tejido fibroso. La mayoría de los otros trabajos consultados, sugieren tamaños de poro medio por debajo de 600 μm , entre 75 μm y 250 μm [29], de 200 μm a 300 μm [30] y entre 100 μm y 500 μm [31]. Según Karageorgiou [32] el tamaño mínimo de poro debe ser de aproximadamente 100 micrones sin embargo aconseja poros mayores a 300 micrones ya que los pequeños favorecen condiciones hipóxicas e inducen la formación osteocondral antes que la osteogénesis mientras que los grandes, que están bien vascularizados, llevan a la osteogénesis sin formación previa de cartílago. Jasty [33] indica que el tamaño del poro debe ser al menos del orden de las trabéculas óseas y osteonas, cuyos tamaños son de decenas de micrones y que de otra manera, no se produce el crecimiento interno del hueso.

Vasconcellos et al. [25], indican que el tamaño óptimo de poro para el crecimiento interno del hueso está en el intervalo de 150 μm - 600 μm y que los implantes que

evaluaron con menor tamaño de poro y porosidad más baja mostraron un crecimiento interno del hueso significativamente menor.

A partir de los antecedentes presentados se ve que no hay acuerdo entre los distintos investigadores acerca del valor tamaño de poro más adecuado. Murphy et al. [34], proporcionan algo de claridad al respecto al indicar que los valores contradictorios encontrados en la literatura se deben a que está pobremente entendida la relación entre el tamaño de poro y la actividad celular. Según estos investigadores, si los poros son muy pequeños las células no pueden migrar hacia el centro de la estructura porosa limitándose la difusión de nutrientes y remoción de productos de desecho. Por el contrario si los poros son muy grandes hay una disminución del área específica disponible, que limita la adhesión celular. La adhesión celular inicial es el proceso que media en todos los eventos posteriores como la proliferación, migración y diferenciación dentro de la estructura porosa. A partir de lo anterior surge que, al afectar el diámetro de poro medio la adhesión celular, también lo hace sobre la consiguiente proliferación, migración y diferenciación del tejido óseo dentro del sustrato poroso. Finalmente los autores indican que es esencial mantener un balance entre los tamaños de poro óptimos requeridos para la favorecer la migración celular, que deberían estar comprendidos entre 300 μm y 800 μm y el tamaño de los poros que facilitan la adhesión celular cuyos valores óptimos deberían encontrarse entre 100 μm y 150 μm .

Los compactos porosos de titanio obtenidos mediante el proceso estudiado en este trabajo permiten ajustar el tamaño de poro a las necesidades requeridas modificando el tamaño de la partícula espaciadora utilizada.

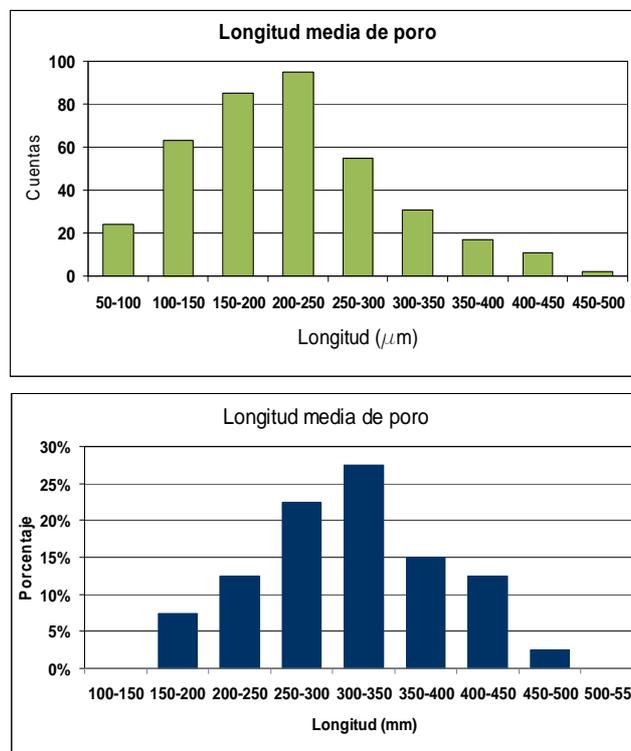


Figura 3.8. Histogramas de distribución de tamaño medio de poro en compactos fabricados con partículas espaciadoras de 250 μm a 350 μm y 350 μm a 500 μm

En la Figura 3.8, se muestran los histogramas de tamaño medio de poro para compactos de titanio con 50% de porosidad obtenidos utilizando partículas espaciadoras en los rangos de 250 μm a 350 μm y de 350 μm a 500 μm .

Como se observa, la mayor frecuencia de tamaño medio de poro se encuentra entre 200 y 250 micrones en los compactos porosos fabricados con partículas espaciadoras de 250 μm a 350 μm . Para los compactos en los que se utilizaron partículas espaciadoras de 350 μm a 500 μm , la mayor frecuencia de tamaño medio de poros está entre 300 μm y 350 μm . Se determinó que el tamaño de poro medio es de 222 μm en el primer caso y de 314 μm en el segundo caso.

Tal como surge a partir de lo anteriormente indicado, los valores de tamaño de poro alcanzados en las experiencias realizadas se encuentran bien dentro del rango de valores indicados en la bibliografía como los más adecuados para una correcta integración del material poroso con el hueso alojante. El rango de tamaños obtenidos en los compactos de titanio, permitirían una buena migración celular necesaria para el acceso de sangre, oxígeno, minerales, iones, hormonas, factores de crecimiento y nutrientes para la mineralización ósea y al mismo tiempo una buena adhesión celular requerida para la proliferación, migración y diferenciación del tejido óseo dentro del sustrato poroso.

Es de notar también que las estructuras porosas de titanio alcanzadas en este trabajo, además de tener tamaño de poro adecuado tal como se indicó anteriormente, poseen valores de módulo de elasticidad y límite de fluencia similares a los de los huesos del cuerpo humano. Se puede concluir de esta manera, que los compactos de titanio poroso obtenidos mediante el proceso estudiado, serían adecuados para su utilización en aplicaciones de reemplazamientos ortopédicos de soporte de carga.

3.2.3 Espesor de pared e interconexión entre poros

En la Figura 3.9, se muestran micrografías ópticas de dos compactos de titanio con distinta porosidad. En la misma se puede observar una clara reducción del espesor de pared al incrementarse el porcentaje de porosidad desde 50% a 72%.

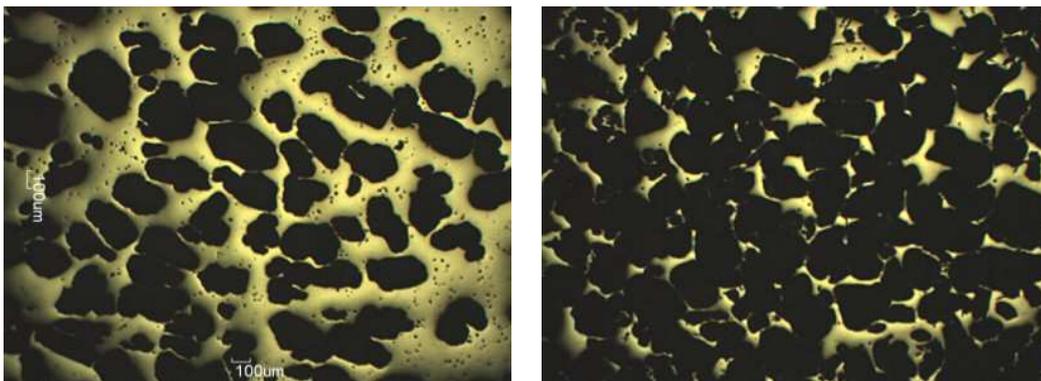


Figura 3.9. Micrografías ópticas de compactos con 50% y 72 % de porosidad

También se aprecia que el tamaño de poro no cambia en ambas estructuras ya que está gobernado por el tamaño de las partículas espaciadoras. Es de notar también que al aumentar la porosidad se incrementa de manera importante tanto el número como el tamaño de las interconexiones entre los poros.

En párrafos anteriores se indicó que la estructura ideal que debería tener un material a utilizar en reemplazamientos óseos, es aquella que imite a la matriz extracelular mineralizada (EMC), con porosidad suficiente, tamaño de poro adecuado e interconectividad de los poros para promover las funciones celulares de vascularización, regeneración del hueso e integración.

Si bien el proceso de fabricación del titanio poroso utilizando partículas espaciadoras produce un material de poros abiertos interconectados, una mayor porosidad en los compactos origina una mayor superficie de conexión entre los poros y por lo tanto mayor conectividad, como se observa en la Figura 3.9, lo que sugiere que el flujo celular será mejor, dentro del material más poroso. Sin embargo, como se indicó anteriormente, de acuerdo a Nouri et al. [23], es necesaria una porosidad abierta de 40 a 80% pero no se puede especificar un valor determinado como regla general, dado el amplio rango de porosidades que presentan los huesos, principalmente los trabeculares (esponjosos), en los que podría ir alojado el implante.

Independientemente del valor de porosidad que sea necesario en el material para una aplicación particular, a través del método estudiado en este trabajo, se puede alcanzar el valor de porosidad deseado en los compactos porosos de titanio producidos, regulando la relación hidruro de titanio-carbonato ácido de amonio en la mezcla.

3.2.4 Microporosidad

En la Figura 3.10, se muestran fotomicrografías ópticas de un compacto de titanio con 50% de porosidad observado a distintos aumentos. En la foto de la izquierda se puede observar una gran cantidad de microporos en las paredes celulares de titanio que rodean los macroporos.

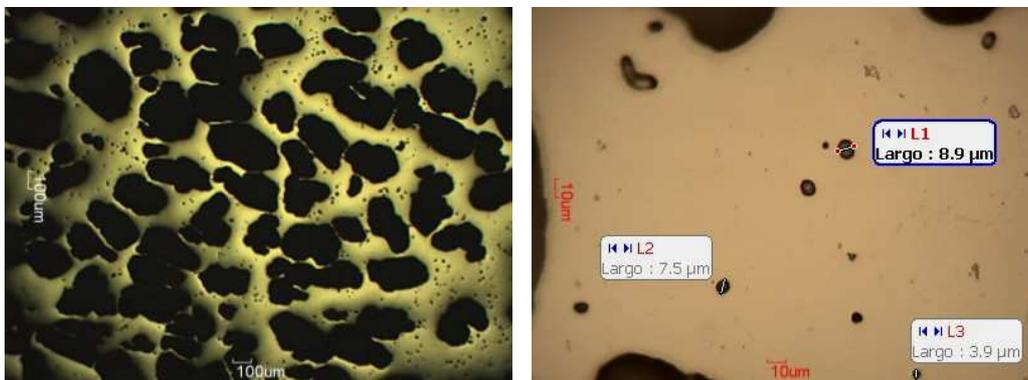


Figura 3.10. Estructura de macroporos y de microporos en muestra de titanio con 50% de porosidad

En la foto de la derecha se observa que los microporos, tienen una forma redondeada y tienen tamaños menores a 10 micrones. Estos microporos se producen como consecuencia de una sinterización incompleta y su presencia disminuye las propiedades mecánicas de las paredes celulares y como consecuencia las de la estructura porosa.

En los diversos trabajos revisados se muestra la existencia de estas microporosidades y en el de Bram et al. [13], se indica que la microporosidad tiene influencia sobre la resistencia del material poroso y que la misma puede ser reducida principalmente cambiando los parámetros de la sinterización.

En todas las experiencias llevadas a cabo en este trabajo modificando las distintas variables del proceso, siempre se observó la presencia de microporosidades en las

paredes. Si bien como se indicó anteriormente, el tiempo y la temperatura de sinterización influyen sobre el tamaño y cantidad de microporos, no se cuantificó su relación con estas variables.

No obstante, aunque la presencia de estas discontinuidades afecta las propiedades mecánicas del material poroso, los resultados obtenidos tanto de módulo de elasticidad como de límite de fluencia en los compactos producidos, como se vio anteriormente, son comparables a los valores que poseen los huesos humanos.

3.2.5 Forma de las paredes celulares y su tamaño de grano

La Figura 3.11 muestra micrografías de un compacto con 50% de porosidad.

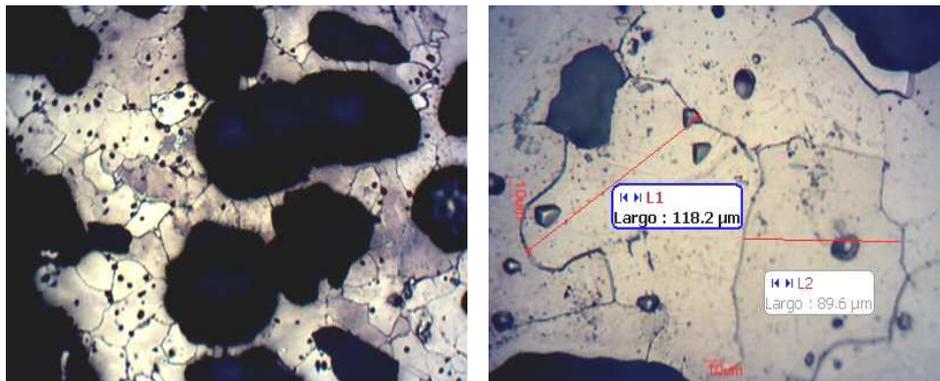


Figura 3.11. Microestructura de compacto de titanio poroso a 100x y 300x

En la foto de la izquierda a 100 aumentos, se observan paredes celulares irregulares con contornos redondeados, sin presencia de aristas vivas, que rodean macroporos de un tamaño de alrededor de $200 \mu\text{m}$. Estas paredes de bordes redondeadas sugieren que no concentran tensiones durante la aplicación de cargas sobre los compactos porosos. En la foto de la derecha, a 300 aumentos se observan con más detalle las paredes de titanio, estableciéndose un tamaño de grano en las mismas, del orden de los 100 micrones.

En la Figura 3.12 se muestran micrografías MEB, de un compacto poroso de titanio con 72% de porosidad, fracturado mecánicamente por impacto, a los fines de poder observar su estructura interna. Tanto en la foto de la izquierda como en la de la derecha se pueden observar las paredes celulares y macroporos de la estructura pero no se alcanzan a distinguir claramente los microporos.

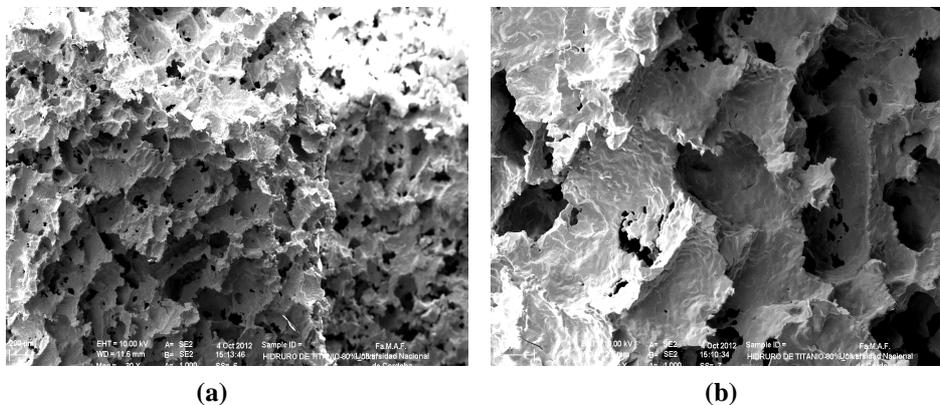


Figura 3.12. Superficie fracturada del interior de compacto de titanio de 72% de porosidad, (a) 30x, (b) 100x

En la foto de la derecha, a mayor aumento, se puede observar la presencia de una gran rugosidad de las paredes celulares, a diferencia de lo observado en las fotos tomadas con el microscopio óptico (Figura 3.11).

Las observaciones anteriores del tamaño de grano y de la morfología de las paredes celulares, se efectuaron en este trabajo solamente con fines de caracterización del material pero no se evaluó su influencia sobre las propiedades mecánicas de los compactos porosos. Tampoco se encontró en la bibliografía consultada ningún estudio específico acerca de la influencia de estas características microestructurales sobre las propiedades de estos materiales.

3.3 Conclusiones

El proceso pulvimetalúrgico de las partículas espaciadoras estudiado en este trabajo, permite fabricar compactos porosos de titanio biocompatible, con propiedades de resistencia mecánica adecuadas para su utilización en aplicaciones ortopédicas. La introducción de poros en el material metálico imita la arquitectura del hueso ayudando a su oseointegración y mejorando su biocompatibilidad mecánica, al reducir el valor de su módulo de elasticidad hasta valores cercanos a los que posee el tejido óseo alojante.

Se evaluó la consistencia entre los valores de módulo de elasticidad y límite de fluencia, obtenidos en los compactos porosos de titanio producidos por el método estudiado, con los previstos por un modelo teórico y con los informados en trabajos similares de otros autores.

Se encontró que los valores experimentales no pueden ser previstos utilizando el modelo. La razón principal para el desajuste podría ser atribuida a que el mecanismo de deformación del modelo es válido para materiales celulares de muy alta porosidad (espumas), que no es caso de los compactos porosos obtenidos. Además, el modelo considera que los bordes de las celdas son sólidos compactos, mientras que los bordes de las muestras de titanio poroso obtenidas, contienen microporosidades debidas a la sinterización incompleta. Los valores de módulo de elasticidad y límite de fluencia informados en este trabajo no coinciden con los de otros autores, los que a su vez muestran una gran disparidad entre ellos y además no coinciden con los previstos por el modelo teórico.

Para evaluar la aptitud mecánica y de oseointegración de los compactos producidos con el proceso estudiado, se compararon los valores de módulo de elasticidad, límite de fluencia, porosidad y tamaño de poro, con los que muestran los huesos humanos y con los informados en otros trabajos.

Las propiedades mecánicas obtenidas en los compactos porosos de titanio producidos por el proceso estudiado en este trabajo, son similares a las que poseen los huesos del cuerpo humano. Los valores de los módulos de elasticidad pueden ser ajustados a los que poseen tanto los huesos trabeculares como corticales, modificando la porosidad de los compactos obtenidos, variando los parámetros del proceso estudiado. La buena biocompatibilidad mecánica de los compactos porosos de titanio disminuye el efecto del fenómeno conocido como “stress shielding” que lleva al aflojamiento del implante con el tiempo lo que obliga a su reemplazo.

La porosidad alcanzada en los compactos porosos de titanio obtenidos se encuentra dentro del rango de valores que poseen los huesos trabeculares y es adecuada para satisfacer las necesidades de vascularización y transporte de productos metabólicos, respetando las exigencias mecánicas exigidas en el material.

Los valores de tamaño de poro que poseen los compactos de titanio obtenidos por el proceso estudiado, se encuentran bien dentro del rango de valores indicados en la bibliografía como los más adecuados para una correcta integración del material poroso con el hueso alojante. El rango de tamaños obtenidos en los compactos de titanio, permite una buena migración celular necesaria para el acceso de sangre, oxígeno, minerales, iones, hormonas, factores de crecimiento y nutrientes para la mineralización ósea y al mismo tiempo una buena adhesión celular requerida para la proliferación, migración y diferenciación del tejido óseo dentro del sustrato poroso.

La rugosidad de las paredes celulares observadas en las microfotografías MEB, crea puntos de anclaje durante el crecimiento interno del hueso y favorecen la oseointegración.

Se observaron microporosidades en las paredes celulares de todas las muestras de titanio poroso analizadas. La presencia de estas discontinuidades afecta a las propiedades mecánicas del material. No se realizó un estudio específico sobre la influencia del tiempo y temperatura de sinterización sobre el tamaño y cantidad de microporos, ni acerca de cuales serían las condiciones para lograr la eliminación completa de los mismos.

Referencias Capítulo 3

1. Dewidar M, Lim J, Properties of solid core and porous surface Ti-6Al-4V implants manufactured by powder metallurgy, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 454, 442-446, 2008
2. Ryan G, Pandit A, Apatsidis D, Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications, *Biomaterials*, Vol. 27, 2651-2670, 2006
3. Gutierrez M, Lopes M, Sooraj Hussain N, Lemos A, Ferreira J, Alfonso A, Bone ingrowth in macroporous bonelike for orthopaedic applications, *Acta Biomaterialia*, Vol. 4, 370-377, 2008
4. Cory E, Nazarian A, Entezari V, Vartanians V, Muller R, Snyder B, Compressive axial mechanical properties of rat bone as functions of bone volume fraction, apparent density and micro-CT based mineral density, *Journal of Biomechanics*, Vol.43, No.5, 953-960, 2010
5. Kopperdahl D, Keaveny T, Yield strain behavior of trabecular bone, *Journal of Biomechanics*, Vol.31, No.7, 601-608, 1998
6. Li B, Aspden R, Composition and mechanical properties of cancellous bone from the femoral head of patients with osteoporosis or osteoarthritis, *Journal of Bone and Mineral Research*, Vol.12, No.4, 641-651, 1997
7. Morgan E, Keaveny T, Dependence of yield strain of human trabecular bone on anatomic site, *Journal of Biomechanics*, Vol.34, No.5, 569-577, 2001
8. Morgan E, Bayraktar H, Keaveny T, Trabecular bone modulus-density relationships depend on anatomic site, *Journal of Biomechanics*, Vol.36, No.7, 897- 904, 2003
9. Sun S, Ma H, Liu C, Huang C, Cheng C, Wei H, Difference in femoral head and neck material properties between osteoarthritis and osteoporosis, *Clinical Biomechanics*, Vol.23, 39-47, 2008
10. Gibson L, Ashby M, *Cellular Solids, Structure and Properties* (2nd Ed.), Cambridge University Press, ISBN 0-5214-9911-9, Cambridge, UK, 1999
11. Degister H, Kriszt B, *Handbook of cellular metals: Production, processing, applications*, Degister and Kriszt editors, Willey-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2002
12. Wen C, Yamada Y, Shimojima K, Chino Y, Asahina T, Mabuchi M.: Processing and mechanical properties of autogenous titanium implant materials, *J Mater. Sci.: Mater in Medicine*, vol.13(4), 397-401, 2002
13. Bram M, Schiefer H, Bogdanski D, Köller M, Buchkremer H, Stöver D, Implant surgery: How bone bonds to PM titanium, *metal-pwder.net*, 26-31, Feb. 2006
14. Niu W, Chenguang B, GuiBao Q, Qiang W, Processing and properties of porous titanium using space holder technique, *Materials Science and Engineering A* 506 148-151, 2009
15. Ye B, Dunand D, Titanium foams produced by solid state replication of NaCl powders, *Materials Science an Engineering A*, 528, 691-697, 2010
16. Jakubowicz J, Adamek G, Dewidar M, Titanium foam made with saccharose as a space holder, *J Porous Mater*, Publisher online: 02 April 2013
17. Reis de Vasconcellos L, Varella de Oliveira M, de Alencastro Graça M, Oliveira de Vasconcellos L, Rodarte Carvalho Y, Alves Cairo C, Porous Titanium Scaffolds Produced by Powder Metallurgy for Biomedical Applications, *Materials Research*, Vol. 11, No. 3, 275-280, 2008

18. Zhao C, Zhu X, Yuan T, Fan S, Zhang X, Fabrication of biomimetic apatite coating on porous titanium and their osteointegration in femurs of dogs, *Mater, Sci. and Eng., C* 30 98-104, 2010
19. Vaz M, Canhão H, Fonseca J, Bone: A Composite Natural Material, *Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials*, 195-228, Edited by Dr. Pavla Tesinova, 2011
20. Keaveny T, Morgan E, Yeh O, *Standard handbook of biomedical engineering and design*, Chapter 8: Bone mechanics, 2004
21. Hipp J, Rosenberg A, Hayes W, Mechanical properties of trabecular bone within and adjacent to osseous metastases, *J. Bone Miner. Res.* 7(10):1165–1171, 1992
22. Fung Y, *Biomechanics: mechanical properties of living tissues (2nd Ed.)*, Springer Verlag, ISBN 0-387-97947-6, New York, USA, 1993
23. Nouri A, Hodgson P, Wen C, *Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications*, Institute for Technology Research and Innovation, Deakin University, Waurm Ponds, Victoria 3217, Australia.
24. *Trabecular Metal Products*, No other porous metal material so closely resembles the structure, function, and physiology of trabecular bone, Zimmer Inc., www.tm.zimmer.com, 2009
25. Vasconcellos L, Oliveira M, Graca M, Cairo C.A., Evaluation of bone ingrowth into porous titanium implant: histomorphometric analysis in rabbits, *Braz Oral Res.*, 24(4):399-405, 2010
26. Esen Z, Bor S, Processing of titanium foams using magnesium spacer particles, *Scripta Materialia*, Vol. 56, 341-344, 2007
27. Tuchinskiy L, Loutfy R, *Titanium foams for medical applications*, *Materials and Processes for Medical Devices*, pp. 377-381, Anaheim, California, ASM Internacional, 2003
28. Bobyn J, Miller J, *Features of biologically fixed devices*, American Academy of Orthopaedic Surgeons, Chicago, 1994
29. Pilliar R, Porous-surfaced metallic implants for orthopaedic applications, *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 21, 1-33, 1987
30. Elema H, de Groot J, Nijenhuis A, Pennings A, Veth R, Klompmaker J, Biological evaluation of porous biodegradable polymer implants in menisco, *Colloid and Polymer Science*, Vol. 268, 1082–1088, 1990
31. Laptev A, Bram, M, Buchkremer H, Stöver D, Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape, *Powder Metallurgy*, Vol. 47, 85-92, 2004
32. Karageorgiou V, Kaplan D, Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis, *Biomaterials*, 26, 5474-5491, 2005.
33. Jasty M, Kienapfel H, Griss P, Fixation by Ingrowth, In: *The adult hip*, Callaghan, J.J., Rosenberg, A.G. and Rubash, H.E., (Ed.), 1, 195-206, Lippincott Williams and Wilkins, Philadelphia, 2007
34. Murphy C, O'Brien J, Understanding the effect of mean pore size on cell activity in collagen-glycosaminoglycan scaffolds, *Cell Adh Migr.*, 4(3): 377–381, 2010

CAPITULO 4

Conclusiones finales

Se desarrolló un proceso pulvimetalúrgico que permite obtener estructuras porosas de titanio partiendo de polvos de hidruro de titanio. Las estructuras de titanio obtenidas presentan características adecuadas para su utilización en implantes dadas su excelente biocompatibilidad mecánica y oseointegración.

Los resultados obtenidos en las estructuras porosas de titanio indican que:

- Presentan propiedades mecánicas similares a las que poseen los huesos del cuerpo humano. Con porosidades entre 61% y 72%, se asemejan a las del hueso trabecular (esponjoso), mientras que con menores del 50%, a las de los huesos corticales.
- La variable que más influye sobre las propiedades mecánicas es la porosidad. Por ejemplo, al incrementarse esta característica de 50% a 72 % disminuye alrededor de 12 veces el módulo de elasticidad de 6,8 GPa a 0,60 GPa y aproximadamente siete veces el límite de fluencia de 110 MPa a 15 MPa. La temperatura de sinterización, la presión de compactación, la granulometría de las partículas espaciadoras y el tiempo de sinterización, influyen sobre los valores medidos de tensión de fluencia y módulo de elasticidad, de forma mucho menos significativa.
- Se obtiene una porosidad abierta interconectada apropiada para la vascularización y transporte de productos metabólicos requeridos para la osteogénesis. Variando el porcentaje de partículas espaciadoras se puede ajustar la porosidad para alcanzar las características mecánicas buscadas en el material poroso.
- Los valores de tamaño de poro obtenidos se encuentran dentro del rango de valores indicados en la bibliografía como los más adecuados para una buena integración del material poroso con el hueso alojante.

El proceso estudiado es un procedimiento de bajo costo si se lo compara con los que emplean la fusión y colada del titanio, que implican un equipamiento especial, dada su alta reactividad química a temperaturas elevadas. Además mediante este método pulvimetalúrgico se pueden fabricar piezas con las dimensiones finales, que no requieren mecanizado y con la porosidad adecuada a las necesidades mecánicas y de oseointegración.

La pulvimetalurgia es una tecnología bien desarrollada en el país, por lo menos en lo que respecta a piezas de acero y de algunos metales no ferrosos, y el proceso estudiado podría ser empleado por las empresas que trabajan en esta área de la metalurgia, para fabricar piezas porosas de titanio de uso ortopédico.

Se puede concluir que a través de este estudio, se ha cumplido el objetivo propuesto de desarrollar, por pulvimetalurgia, a partir de polvos de hidruro de titanio, estructuras porosas de titanio, con muy buenas propiedades de biocompatibilidad mecánica y oseointegración, adecuadas para su uso en la fabricación de implantes de reemplazamiento óseo.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, se plantean para trabajos futuros, investigaciones sobre: a) la influencia de la microporosidad y tamaño de grano de las paredes celulares y la forma de los macroporos sobre el valor del módulo de elasticidad y límite de fluencia de los compactos porosos, b) la fabricación de estructuras con porosidad variable desde la superficie al núcleo, de manera de poder imitar la arquitectura de los huesos, c) el comportamiento de estas estructuras porosas bajo cargas de fatiga, d) la obtención de estructuras porosas de aleaciones de titanio, de mayor valor de resistencia mecánica, para aplicaciones ortopédicas de elevada exigencia de carga, e) la fabricación de estructuras porosas de titanio recubiertas con hidroxiapatita y su evaluación mecánica y de oseointegración.

.

ANEXO I

Trabajo presentado en:

8° Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales CONAMET/SAM 2008
Octubre 28 al 31 de 2008. Universidad Tecnológica Metropolitana, Santiago, Chile

CONAMET/SAM-2008

OBTENCION DE POLVOS DE HIDRURO DE TITANIO

R. López Padilla ⁽¹⁾, C. R. Oldani ⁽²⁾

(1) Departamento de Metalurgia - Facultad Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, M. López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba, Argentina, TE 054-351-4684006, E-mail: rpadilla@metalurgica.frc.utn.edu.ar

(2) Departamento Materiales - Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba, Av. V. Sarsfield 1611, Córdoba, Argentina, TE 054-351-4334414, E-mail: coldani@com.uncor.edu

RESUMEN

Desde hace muchos años, se utilizan aleaciones metálicas para reemplazar o restaurar tejidos óseos que han fallado. Las aleaciones de titanio presentan para estas aplicaciones las mejores propiedades, pero su producción y procesamiento son costosos. Una forma de reducir éstos, es a través del desarrollo de técnicas pulvimetalúrgicas con la ventaja adicional que la estructura porosa de las piezas obtenidas, ayuda a la osteointegración. El primer paso en los procesos pulvimetalúrgicos, es la producción de polvos metálicos con granulometría y morfología adecuadas para su sinterización.

En el presente trabajo se muestran los resultados alcanzados en la producción de polvos de hidruro de titanio obtenidos por hidruración de flejes de titanio grado 2. Se estudió la influencia de las variables operativas temperatura de trabajo y tiempo de tratamiento sobre el grado de hidruración y fragilización. Se analizaron los productos obtenidos mediante metalografía, difracción de Rx y se evaluó su capacidad de molienda.

Se determinó la gran influencia de la temperatura en los rangos estudiados 500° a 700° C, sobre el avance de la hidruración. En condiciones óptimas, el tiempo de hidruración para flejes de titanio de 2 mm de espesor fue de tres horas y el tiempo de molienda de 10 minutos.

La hidruración a la temperatura máxima ensayada, muestra una vía muy práctica para producir polvos de hidruro de titanio con granulometrías menores a 30 micrómetros y morfología angular muy adecuada para la fabricación de piezas sinterizadas.

Palabras clave: Hidruración, polvos de titanio, hidruro de titanio

1. INTRODUCCION

Los biomateriales metálicos son usados como reemplazo de tejidos duros que han fallado. Entre éstos, el titanio es el más nuevo y más prometedor debido a su alta resistencia específica, muy buen balance de propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión y buena biocompatibilidad, propiedades necesarias en los campos médico y odontológico. Estas aleaciones se usan como implantes para reemplazar tejidos duros dañados, por ejemplo prótesis de cadera, de rodilla e implantes dentales y en otros productos tales como placas para unir fracturas de huesos y en coronas, puentes y dentaduras postizas.

Las aleaciones de Ti para aplicaciones biomédicas más usadas son el titanio comercial (Ti-O) y la aleación Ti 6Al 4V. Recientemente, se están investigando aleaciones Ti β de bajo módulo elástico, que utilizan Nb, Ta, Zr, Mo y Fe como elementos de aleación [1-3]. La reactividad química del titanio y de estos metales lleva a que las técnicas de fusión y colada sean muy complejas requiriendo de la utilización de equipamiento especial y por este motivo las aleaciones resultan de elevado costo.

Una alternativa menos costosa es la pulvimetalurgia, tecnología bien desarrollada por lo menos en lo que respecta a piezas de acero y de algunos metales no ferrosos. Una ventaja que presenta este proceso de producción es la estructura porosa de las piezas obtenidas, aspecto importante en relación a la osteointegración.

En la producción de polvos metálicos un método aplicado es el de hidruración – deshidruración.

En este trabajo se presentan resultados obtenidos en la hidruración de titanio comercial de grado 2. Se analizó fundamentalmente la influencia de la temperatura sobre el proceso. El nivel de hidruración fue seguido a través de análisis metalográfico y difracción de Rx.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la realización de las experiencias de hidruración se utilizó un fleje de titanio de pureza comercial grado de 2 mm de espesor, cuyas composición se muestra en la Tabla I.

Tabla I. Composición química nominal (% p)

Grado ASTM	N _{máx}	C _{máx}	H _{máx}	Fe _{máx}	O _{máx}	Ti
Grado 2	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	resto

Previamente a la hidruración, las muestras se desbastaron con papel esmeril de 600 mallas para eliminar la capa de óxido superficial y luego se lavaron con agua y alcohol para eliminar restos de grasitud. Posteriormente fueron colocadas en una cubeta soldada a la vaina protectora de la termocupla empleada en el control de la temperatura. Ambas partes fueron fabricadas de acero inoxidable. Como cámara de hidruración se utilizó un tubo de acero inoxidable cerrado, de 50 mm de diámetro y 500 de longitud conectado a una bomba difusora de vacío Edwards y ubicado dentro de un horno eléctrico de resistencia. Un esquema del equipo de trabajo se muestra en la Figura 1.

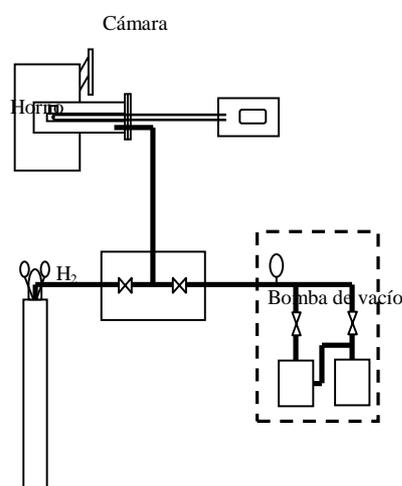


Figura 1. Esquema del equipamiento experimental

En los ensayos se trabajó a 500° C y 700° C y con una presión de hidrógeno de 0,1 MPa. El hidrógeno utilizado fue calidad 4,6 (99,9996%).

En el establecimiento inicial de los tiempos de hidruración se tomaron en cuenta los coeficientes de difusión del hidrógeno en aleaciones de titanio mostrados en la bibliografía [4].

La interpretación de las microestructuras formadas durante el proceso de hidruración fue realizada empleando como referencia el diagrama de equilibrio Ti-H que se muestra en la Figura 2 [5].

Las muestras fueron pesadas antes y después de su tratamiento, empleando una balanza analítica con una precisión de 0,0001 g, a fin de determinar la variación de peso.

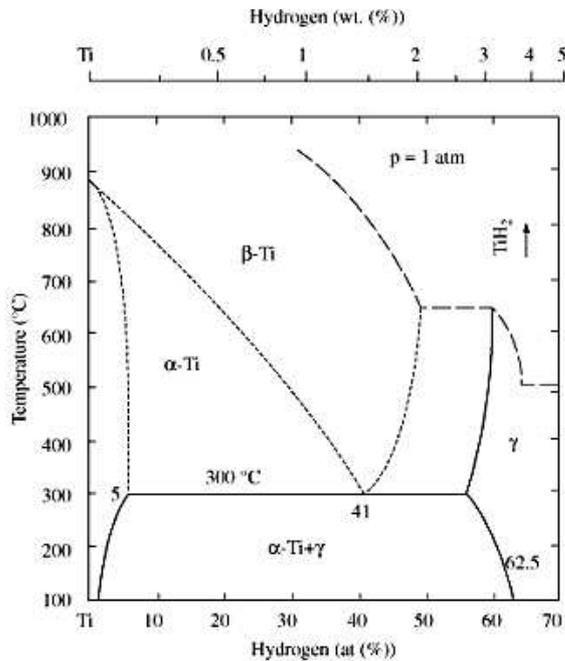


Figura 2. Diagrama de equilibrio Ti-H

Los resultados obtenidos de experiencias realizadas por duplicado se muestran en la Tabla II.

Tabla II. Modificación del peso por hidruración

Temp. [° C]	Tiempo [h]	Peso inicial [g]	Peso final [g]	H/Ti % peso
500	1	0.9763	0.9768	0.05
500	3	0.8934	0.8968	0.38
700	1	0.3964	0.4044	1.98
700	3	0.3607	0.3726	3.19

Se realizó análisis metalográfico de las muestras en su sección transversal. Las mismas fueron preparadas por procedimientos convencionales y luego atacadas empleando el reactivo Kroll, solución compuesta por 3 ml de HNO₃, 1,5 de FH y 50 ml de agua destilada. También se llevó a cabo sobre las mismas análisis difractométricos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis metalográfico

La Figura 3 muestra la microestructura del fleje de titanio grado 2, previo al tratamiento de hidruración. Se observa la presencia de granos equiaxiales de fase α , característicos del material recocido.

En la Figura 4, que muestra el material sometido a hidruración una hora a 500° C, se observan precipitados de hidruro de titanio en los límites de grano de la fase α .

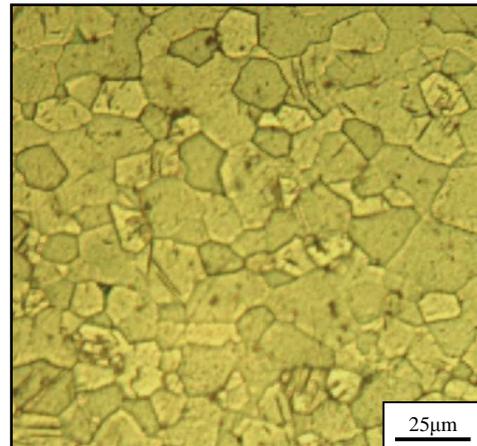


Figura 3. Titanio grado 2, sin hidrurar

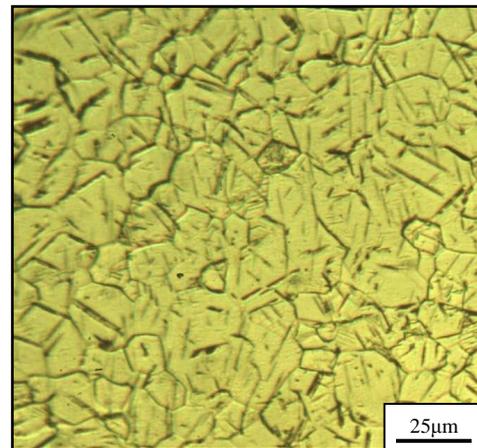


Figura 4. Hidruración una hora a 500° C

Al cabo de tres horas de tratamiento, se observa un porcentaje importante de fase β transformada ($\alpha + \gamma$) en los límites de grano (Figura 5).

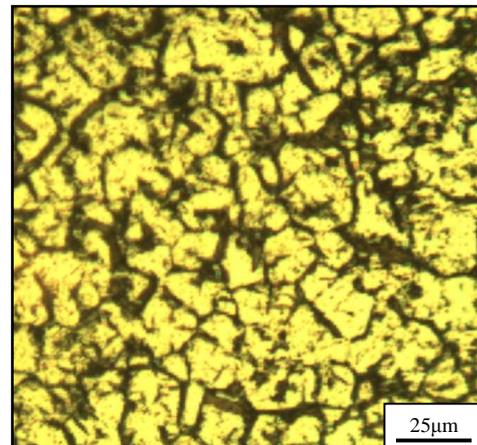


Figura 5. Hidruración tres horas a 500° C

En base a la diferencia de peso antes y después de la hidruración, se determinó que la relación de H/Ti es de 0,38%.

El incremento a 6 horas del tiempo de exposición del titanio a la atmósfera de hidrógeno, no relevó a nivel microestructural cambios apreciables, solo se incrementó levemente la cantidad de fase β transformada presente en los límites de grano. Este comportamiento podría deberse a que la velocidad de absorción y difusión del hidrógeno por el titanio disminuyen con el tiempo debido a la formación en la superficie de una capa de hidruros de titanio compacta y menos permeable que la fase α [6].

Las experiencias de hidruración llevadas a cabo a 700° C, mostraron una velocidad de reacción mucho mayor. Tal como muestra la Tabla II, en una hora de tratamiento se alcanzó una relación de H/Ti de 1,98% y en tres horas de 3,19%. De acuerdo al diagrama de equilibrio Ti-H, estas relaciones son hipereutectoides y cabría esperar a temperatura ambiente una gran presencia de hidruro (fase γ).

En la Figura 6 se muestra la microestructura obtenida luego de una hora de tratamiento. Se observa una gran cantidad de fase γ primaria en forma de placas y eutectoide (α más γ).

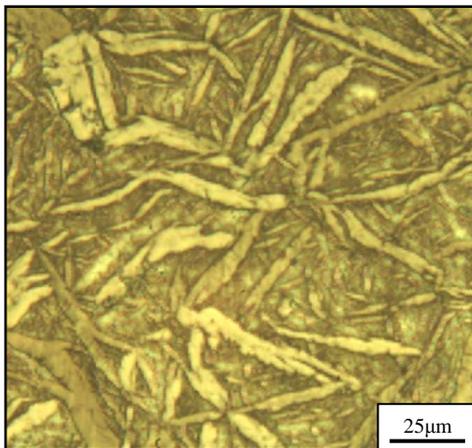


Figura 6. Hidruración una hora a 700° C

En la Figura 7, se aprecia que la hidruración durante tres horas incrementa sustancialmente la cantidad de hidruro observándose en muy baja proporción el eutectoide.

Se puede ver claramente una hidruración casi total del titanio en todo el espesor de la muestra formándose una estructura fragmentada.

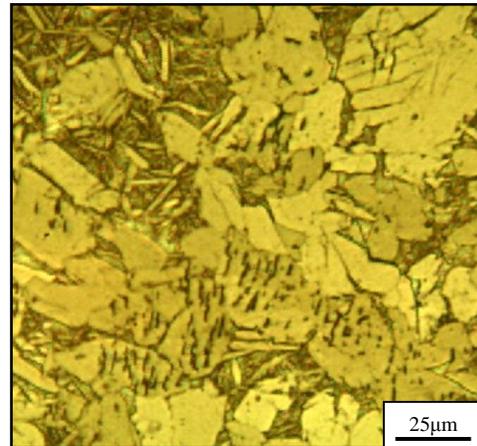


Figura 7. Hidruración tres horas a 700° C

Las muestras hidruradas por tres horas a 700° C molidas en un molino de barras de laboratorio durante 10 minutos, mostraron una gran capacidad de molienda pulverizándose fácilmente en forma total produciendo partículas con morfología angular y tamaños de partículas menores de 30 μ m. En la Figura 8, se observa una fotomicrografía tomada con un microscopio electrónico.

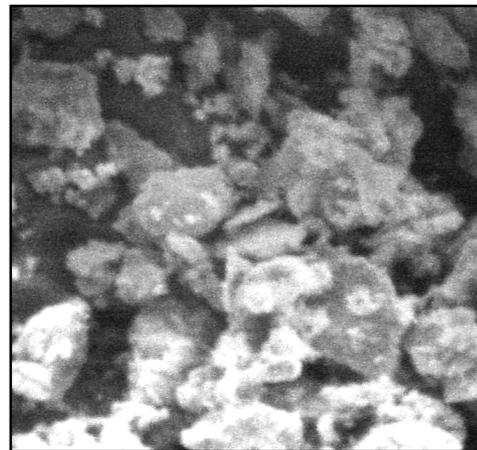


Figura 8. Micrografía del polvo a 1250x

3.2. Análisis difractométrico

En la Figura 9 se presentan los difractogramas correspondientes al titanio grado 2, con tres horas de hidruración a 700° C y sin hidrurar.

Coincidiendo con las observaciones metalográficas, en la muestra hidrurada se presentan reflexiones que

podrían ser indexadas como pertenecientes a la fase γ y otras que indicarían la presencia de fase α .

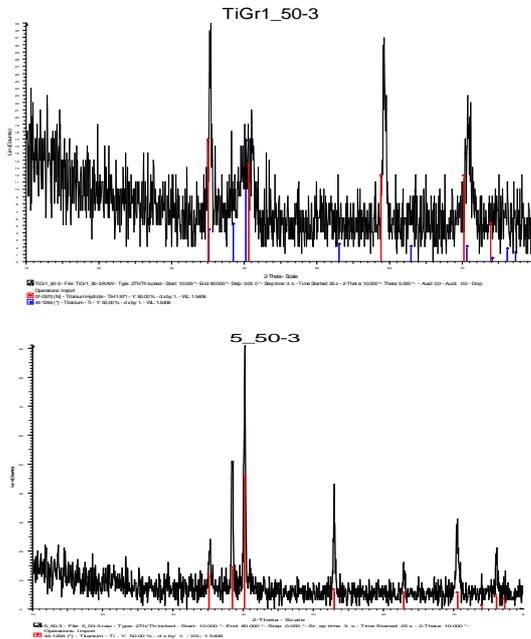


Figura 9. Difractogramas de titanio grado 2, hidrurado (sup.) y sin hidrurar (inf.)

En la muestra sin hidrurar por otra lado, solamente se observan picos que corresponderían a la fase α .

4. CONCLUSIONES

A partir de las experiencias de laboratorio de hidruración de titanio se pueden extraer las conclusiones siguientes:

- Se determinó una gran influencia de la temperatura sobre el grado de hidruración del titanio.
- A una temperatura de 500° C, la penetración de la hidruración hacia el interior es lenta tal como se pudo apreciar en muestras hidruradas por tres y seis horas que no mostraron diferencias apreciables.
- A 700° C, la muestra de titanio de 2 mm de espesor se hidruró casi completamente lo que indicaría que en el tiempo de ensayo de tres horas, la penetración es superior a 0,3 mm por hora.
- El hidruro formado en la muestra hidrurada casi completamente, mostró un alto grado de

capacidad de molienda. Luego de la misma se obtuvo un polvo impalpable.

REFERENCIAS

1. Ahmed, T., Long, M., Silvetri, J., Ruiz, C., Rack, H., Titanium 95': Science and Technology, Institute of Metals, 1996, 1760
2. Mishra, A., Davidson, J., Kovacs, P., Poggie, R., Beta titanium alloys in the 1990's, TMS, 1993, 61
3. Wang, K., Gustavson, L., Dumbleton, J., Beta titanium alloys in the 1990's, TMS, 1993, 49
4. Christ, H.J., Decker, M., Zeitler, S., Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 31A (2000), 1507-1517
5. Zschommler Sadin, H.R., Viera Morante, B., Atsushi Susuki, P., Materials Research, Vol 8(2005), N° 3, 293-297
6. Elías, R.J., Corso, H.L., Gervasoni, J.L., Anales SAM/CONAMET/ AAS 2001