

**PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE MATERIALES POROSOS BASE TITANIO
PARA APLICACIONES EN INGENIERIA BIOMÉDICA**

ING. HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN DURAN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS.
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES.
BUCARAMANGA.**

2005.

**PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE MATERIALES POROSOS BASE TITANIO
PARA APLICACIONES EN INGENIERÍA BIOMÉDICA**

ING. HUGO ARMANDO ESTUPIÑAN DURAN

**Trabajo de Investigación, para optar al título de Magíster en Ingenierías
Área: Metalúrgica**

**Director.
IVAN URIBE PEREZ.
Profesor Titular .**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER.
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO – QUÍMICAS.
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES.
BUCARAMANGA.
2005.**

DEDICATORIA.

A Dios y a la Virgen Maria por ser mi aliciente y por otorgarme la gracia y las fuerzas que necesité para haber realizado este proyecto que contribuyó a mi formación profesional, social y espiritual.

A mis padres Armando y Teresa, a mi hermano José René , a mi abuela, a mis tías y tíos y a todos los familiares y amigos que me animaron de alguna forma para culminar satisfactoriamente la Maestría.

Hugo Armando Estupiñán Duran.

AGRADECIMIENTOS.

El autor expresa sus más sinceros agradecimientos a:

- Al Profesor Iván Uribe Pérez, director de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander y director de esta investigación, por su confianza y a sus apreciables contribuciones para la realización de este trabajo de investigación.

- A los profesores del Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander UIS, Custodio Vázquez Quintero y Darío Yesid Peña Ballesteros por depositar en mi su confianza y respaldo y por permitirme compartir desinteresadamente sus conocimientos y experiencia

- Al Doctor Paul Sundaram, profesor de La Universidad de Puerto Rico, Recinto Universitario de Mayagüez por animarme a realizar este trabajo, por facilitarme la materia prima y por sus valiosas contribuciones científicas en el área de biomateriales, para llevar a feliz término esta investigación.

- A los técnicos de los Laboratorios de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales por su enorme colaboración en la facilitación de los laboratorios, equipos e implementos necesarios para la realización de esta investigación.

CONTENIDO.

	Página.
INTRODUCCIÓN.	1
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	5
1.1. GENERALIDADES	5
1.2. FUNCIONALIDAD DE LOS IMPLANTES	6
1.3. IMPLANTES CON ESTRUCTURA POROSA	8
1.4. PROCESAMIENTO DE MATERIALES POROSOS POR PULVIMETALÚRGIA (BASADO EN LA OCUPACIÓN TEMPORAL DE ESPACIOS POR OTRAS PARTÍCULAS)	11
1.4.1. Caracterización de los polvos empleados en la preparación de materiales porosos	13
1.4.2. Mezcla de los polvos metálicos	14
1.4.3. Compactación de polvos	14
1.4.4. Sinterización de los polvos compactados	15
1.4.5. Etapas de la sinterización de los polvos metálicos	16
1.4.5.1. Etapa de difusión	16
1.4.5.2. Etapa de densificación	16
1.4.5.3. Etapa de recristalización	16
1.4.6. Mecanismos de sinterización	17
1.4.7. Efectos de la sinterización	19
1.4.8. Medición de la porosidad y la permeabilidad	21
1.4.9. Resistencia mecánica y el módulo de rigidez del material poroso	21
1.5. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS IMPLANTES BIOMÉDICOS	22
1.5.1. Ambiente fisiológico del implante ortopédico	23
1.5.2. Interacción de las proteínas con los implantes metálicos	24
1.5.3. Evaluación in vitro de materiales metálicos usados como implantes	24
1.5.4. Efecto de la pasividad en los implantes ortopédicos metálicos	26
1.5.5. Procesos de corrosión en ambientes ortopédicos	28
1.6. IMPLANTES DE TITANIO	31
1.6.1. Propiedades del titanio	33
1.6.1.1. Metalurgia física del titanio	33
1.6.1.2. Propiedades mecánicas del titanio	34
1.6.2. Pulvimetalurgia del titanio	34
1.6.3. El titanio como material biomédico	35
1.6.3.1. Comportamiento del titanio en un ambiente fisiológico	37
1.6.3.2. Comportamiento corrosivo del titanio y sus aleaciones	39
1.6.3.3. Compatibilidad biológica del titanio	39
1.7 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA	41

CORROSIÓN DE MATERIALES USADOS EN IMPLANTES	
1.7.1. Extrapolación Tafel	42
1.7.2. Resistencia a la polarización lineal	43
1.7.3 Espectroscopia de Impedancias Electro química (EIS)	44
1.7.4 Polarización potenciodinámica cíclica	49
2. METODOLOGIA	50
2.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	50
2.2. PLAN DE ACTIVIDADES	51
2.3. MATERIAS PRIMAS	52
2.4. SELECCIÓN Y CALIBRACIÓN DE EQUIPOS	53
2.4.1. Equipo para la compactación de los polvos	53
2.4.2. Equipo para la eliminación del espumante y para la sinterización de los polvos compactados	54
2.4.3. Equipo de ensayos mecánicos	55
2.4.4. Equipo para medición de la porosidad	56
2.4.5. Calibración de electrodos, celdas, electroíto y potencióstato	56
2.5. DEFINICIÓN DE VARIABLES Y SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE ENSAYO	57
2.6. ENSAYOS EXPERIMENTALES	59
2.6.1. Preparación de las preformas	60
2.6.2. Sinterización de las preformas	61
2.6.3. Ensayos mecánicos	61
2.6.4. Ensayos electroquímicos.	62
2.6.5. Caracterización superficial y microestructural	63
Distribución y forma de poros	
2.6.6. Microscopia electrónica de barrido	64
3. RESULTADOS.	65
3.1. COMPRESIBILIDAD Y DENSIDAD DE LAS MEZCLAS DE POLVOS COMPACTADOS	65
3.2. ANÁLISIS SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ESTEREOSCÓPICA	72
3.3. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL OBTENIDO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM	76
3.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA Y EL MÓDULO DE ELASTICIDAD DE LAS PROBETAS POROSAS DE TITANIO OBTENIDAS	80
3.5. MÓDULO DE RIGIDEZ DEL MATERIAL POROSO OBTENIDO RESPECTO AL MÓDULO DE ELASTICIDAD ASUMIDO DEL HUESO	84
3.6. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA IN VITRO DE LAS PROBETAS POROSAS DE TITANIO FABRICADAS	86
3.6.1. Técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica aplicada a la evaluación in vitro de los compactos porosos de titanio	89
3.6.2. Evaluación por técnicas de polarización cíclica, con solución Ringer, de las probetas porosas de titanio	104

3.7. RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES, MECANICAS Y ELECTROQUÍMICAS DEL MATERIAL POROSO DE TITANIO OBTENIDO	111
4. CONCLUSIONES.	115
5. BIBLIOGRAFIA.	117

LISTA DE TABLAS.

	Página.
Tabla 1. Módulo de elasticidad del hueso respecto a los biomateriales metálicos	10
Tabla 2. Clasificación comercial del titanio de acuerdo con las normas ASTM B 265, B 338 y B 367	34
Tabla 3. Selección de variables a partir de ensayos preliminares	58
Tabla 4. Selección de las condiciones de ensayo	67
Tabla 5. Datos obtenidos de resistencia mecánica y módulo de elasticidad en las probetas porosas de titanio obtenidas	82
Tabla 6. Parámetros de corrosión obtenidos a partir de los ensayos electroquímicos, en la evaluación del material poroso en solución Ringer	110

LISTA DE FIGURAS.

	Pág.
Figura 1. a. Material poroso de titanio preparado por metalurgia de polvos usando material temporal de relleno, b. Estructura del hueso.	13
Figura 2. Esquema del mecanismo de difusión de volumen en torno a un poro	19
Figura 3. Modelo de circuito eléctrico equivalente de un electrodo simple sometido a corrosión	46
Figura 4. Gráfico de Nyquist para el circuito de la Figura 3	48
Figura 5. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito de la figura.	48
Figura 6. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito de la figura 3	49
Figura 7. Diagrama de flujo de la metodología aplicada en esta investigación.	51
Figura 8. Morfología de los polvos de titanio, tal como fueron recibidos	52
Figura 9. Representación del sistema matriz-punzón con el cual se compactaron los mezclas de polvos de titanio con carbonato de amonio.	53
Figura 10. Horno empleado en la sinterización de las preformas de titanio	54
Figura 11. Equipo donde se realizaron los ensayos de resistencia a la ruptura transversal en las probetas porosas de titanio	55
Figura 12. Porosímetro Ruska para medir la porosidad interconectada de los compactos porosos de titanio	56
Figura 13. Curvas de compresibilidad para probetas con 20% y 50% de espumante	66
Figura 14. Mezcla de polvos de titanio y espumante, compactada	66
Figura 15. Muestra sinterizada M4 (20, 294, 900, 2)	68
Figura 16. Muestra sinterizada M5 (50, 147, 1200, 4)	68
Figura 17. Relación entre el porcentaje de espumante y la porosidad obtenida	70
Figura 18. Relación entre el cambio dimensional de las probetas y la superficie específica obtenida	71
Figura 19. Microscopias ópticas a diferentes aumentos de las muestras sinterizadas: a y b) M19, c y d) M20, e y f) M16, g y h) M23 e i y j) M25	72
Figura 20. Microscopia electrónica tomadas a las probetas 14, 16, 4, 19 y 20	76
Figura 21. Curvas de carga – deflexión obtenidas de los ensayos de	81

	flexión a tres puntos para las muestras porosas, 13, 19 y 20, obtenidas con 20% de espumante	
Figura 22.	Curvas de carga – deflexión obtenidas de los ensayos de flexión a tres puntos para las muestras porosas M3 y M10, obtenidas con 50% de espumante	81
Figura 23.	Optimización del módulo de elasticidad del material obtenido respecto al módulo de elasticidad asumido del hueso (5,3 GPa)	86
Figura 24.	Gráficas de resistencia a la polarización para las probetas obtenidas, comparadas con el titanio puro	87
Figura 25.	Gráficas Tafel de los compactos porosos obtenidos comparadas con la del titanio puro	88
Figura 26.	Diagramas de impedancia de Nyquist y Bode para el titanio puro	90
Figura 27.	Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 3	91
Figura 28.	Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 10	92
Figura 29.	Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 13	93
Figura 30.	Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 16	94
Figura 31.	Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 19	95
Figura 32.	Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 20	96
Figura 33.	Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 23	97
Figura 34.	Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 25	98
Figura 35.	Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 27	99
Figura 36.	Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 31	100
Figura 37.	Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 32	101
Figura 38.	Modelo de Randles asociado al fenómeno de corrosión de los compactos porosos de titanio evaluados en solución Ringer	103
Figura 39.	Técnica de polarización potenciodinámica cíclica aplicada a las probetas: a) titanio puro, b) muestra 10, c) muestra 20 y d) muestra 27, en solución Ringer	104
Figura 40.	Relación entre la superficie específica de las muestras porosas de titanio obtenidas con el potencial de protección obtenido en la evaluación <i>in vitro</i> por polarización cíclica	109
Figura 41.	Relación entre la porosidad obtenida y la velocidad de corrosión en los compactos porosos de titanio de los ensayos electroquímicos <i>in vitro</i>	111
Figura 42.	Relación entre el módulo de elasticidad obtenido y la velocidad de corrosión calculada de los ensayos electroquímicos <i>in vitro</i>	112

TITULO: **PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DE MATERIALES POROSOS BASE TITANIO PARA APLICACIONES EN INGENIERÍA BIOMÉDICA.**¹

Estupiñán Duran Hugo Armando. ^{**}

Palabras Claves: Biomateriales, Implantes porosos de titanio, Biocompatibilidad, Módulo de rigidez

El módulo de Young de los materiales comúnmente usados en la fabricación de implantes sustitutos de partes óseas es de diez a veinte veces mayor que el módulo de Young del hueso (5-10 GPa). La opción más indicada es la de fabricar un nuevo material con un módulo elástico mas comparable con el módulo del hueso sin que baje su biocompatibilidad. Para este propósito, como material base, los metales como el titanio son una opción por peso, resistencia y compatibilidad biológica y electroquímica.

En esta investigación se desarrolló un material poroso base titanio con una resistencia a la corrosión aceptable, y con resistencia mecánica y morfología similar a la del hueso

Un ruta de procesamiento pulvimetalúrgico, que incluye la etapas de mezcla de polvos de titanio con espumante, compactación uniaxial y sintering, ha sido eficaz para producir compactos porosos de titanio con propiedades mecánicas similares a las del hueso y aceptable comportamiento electroquímico; además, con el control de las características superficiales del material obtenido, se dispone de un conjunto de posibilidades de compatibilidad que simulan la apariencia y propiedades de partes óseas los cuales pueden servir como requisitos para fabricar implantes quirúrgicos

La selección de la cantidad de espumante, así como la presión de compactación fueron las variables que más incidieron en el comportamiento mecánico y electroquímico debido a que influyeron en los procesos difusivos de las partículas, lo cual se hizo determinante en los procesos corrosivos

Los compactos porosos que se obtuvieron, deben su proceso corrosivo al aumento del valor de la porosidad y del área superficial, pero en especial a las irregularidades geométricas de los polvos sinterizados.

El módulo de rigidez del material obtenido se optimizó respecto al del hueso, obteniendo 5,3 GPa, con un 27% de porosidad.

¹ Trabajo de Investigación.

^{**} Facultad de Ciencias Físicoquímicas, Maestría en Ingenierías, Ing. Iván Uribe Pérez.

**TITLE: PREPARATION AND EVALUATION OF POROUS MATERIALS BASE
TITANIUM FOR APPLICATIONS ON BIOMEDICAL ENGINEERING**

Estupiñán Duran Hugo Armando. * *

Key words: Biomaterials, Titanium porous implants, Biocompatibility, Module of rigidity

The Young's module of materials commonly used in the production of implants which substitutes bone parts is about ten to twenty times bigger than the bone's one (5-10 GPa). The most suitable option is manufacturing of a new material with an elastic module but comparable with the module of the bone without decreasing its biocompatibility. For this purpose, as material base, the metals like titanium are an option for weight, resistance and biological compatibility and electrochemistry.

In this research, a porous material was developed based on titanium with an acceptable corrosion resistance, and with mechanical resistance and similar morphology to the bone ones. A powder metallurgy method was used that included the stages of mixture of titanium powders with foamy, uniaxial compactation and sintering. The method showed an effective process to compact porous titanium with similar mechanical properties to those of the bone and acceptable electrochemical behavior; also, with the control of the superficial characteristics of the material, possibilities of compatibility that can simulate the appearance and properties of bony parts, which can be good as requirements to manufacture an implant surgical, can be promissory.

The selection of the quantity of foamy, as well as the compactation pressure, were the variables that had a strong influence on the mechanical and electrochemical behavior because they control the diffusion processes of the particles, which became decisive in the corrosive processes. The corrosion process of compact porous material obtained was due to increase of the porosity value and the superficial area, but especially the geometric irregularities of the sinterized powders. The module of rigidity was optimized regarding that of the bone, obtaining 5,3 GPa for 27 porosity%.

- ¹ Trabajo de Investigación.

** Facultad de Ciencias Físicoquímicas, Maestría en Ingenierías, Ing. Iván Uribe Pérez. –

INTRODUCCIÓN

Desde la antigüedad hasta nuestros días, el hombre ha desarrollado tecnologías, que en muchos casos han definido el avance de las grandes civilizaciones. Gracias a estos desarrollos, especialmente en el área de la medicina y de los materiales; se dispone en el área de la salud de una amplia gama de materiales para las correspondientes aplicaciones clínicas. Estos materiales se han usado de una manera relativamente confiable dentro de un sistema fisiológico determinado, con el objetivo de prevenir o tratar una enfermedad, o también curar una lesión, ya sea en un ser humano o en un animal.

Los primeros antecedentes documentables sobre el uso de materiales no biológicos en medicina se remontan al siglo XXX a.C., en el antiguo Egipto. También durante las civilizaciones clásicas de Grecia y Roma (siglo VII a.C. a siglo IV d.c.) se usaron materiales no biológicos, en particular, metales y otros materiales naturales para el tratamiento de heridas y de algunas enfermedades. Ya en la era moderna, en la Europa del siglo XVI se empleó el oro y la plata para la reparación dental y, más tarde, hilos de hierro para la inmovilización de fracturas óseas. Los avances tecnológicos de fines del siglo XIX, en particular el desarrollo de la anestesia, de la cirugía en condiciones estériles y de los rayos X, dieron un fuerte impulso a la búsqueda de metales que pudieran ser utilizados en el interior del cuerpo. Pero al poco tiempo de la aplicación de metales para este fin, aparecieron inconvenientes causados por la corrosión o porque los metales carecían de las propiedades mecánicas necesarias para que el dispositivo cumpliera adecuadamente la función por la cual fue diseñado. Para superar estos inconvenientes se investigaron nuevas aleaciones metálicas, entre otras, las de cromo-cobalto y los aceros inoxidables con 18% de níquel y 8% de cromo (tipo 302). Hacia 1940 se mejoró la resistencia a la corrosión de los aceros mediante el agregado de 2-4% de molibdeno. Hacia 1960 se redujo la cantidad de carbono en

estos aceros inoxidable a menos del 0,03% (tipo 316L), por lo que se logró una importante mejoría adicional. Posteriormente, la introducción del titanio y de sus aleaciones con niobio y tantalio, extendió el campo de aplicación de los metales. Ya en la década del 60 se publicaron los primeros estudios sobre las lesiones provocadas por la presencia de un implante, e hizo su aparición el término biocompatibilidad para definir el grado de tolerancia del material por parte de la materia viva. A finales de los años 60, los ingenieros ingresaron en los laboratorios de clínica médica, quirúrgica y dental, y sus contribuciones comenzaron a aparecer en la literatura biomédica. En el primer simposio de Biomateriales que se celebró en EE.UU. en 1969, se marcó el punto de partida de la integración de las disciplinas complementarias a la ingeniería y a la medicina para el desarrollo de materiales biomédicos. La influencia del ingreso de la ingeniería al campo de los biomateriales se evidenció en la aplicación de técnicas para caracterizar la estructura y la superficie de los materiales, a los efectos de correlacionarlos con las respuestas biológicas observadas. La mayoría de los materiales utilizados actualmente en dispositivos médicos constituyen materias primas estándar que se usan no sólo en medicina sino en otras y muy variadas áreas de la producción industrial. De entre ellas es posible señalar unas veinte formulaciones básicas que se aplican en biomateriales, catorce de ellas son poliméricas, dos cerámicas y cuatro metálicas.

La búsqueda de nuevos biomateriales ha tomado un giro hacia la selección o creación de materiales artificiales que simulen la apariencia y propiedades de aquéllos que puedan reemplazar partes del cuerpo humano. Para el tejido duro, el bio-comportamiento se ha hecho sumamente importante dado que el metal sólido, polímero y sustitutos cerámicos tienden a causar incompatibilidad a largo plazo. El desarrollo de nuevos biomateriales obliga a la complementación de conocimientos provenientes de dos áreas muy diferentes: la ciencia de materiales y la biología. Los metales y aleaciones biocompatibles desarrollados específicamente, resultan ser los materiales de primera elección para ser utilizados como implantes. En 1981

el científico Neweseley establece que “el fin de la investigación sobre biomateriales es desarrollar un material con unas propiedades mecánicas lo suficientemente buenas, pero con una rigidez que se acerque a la del hueso, y que entre el material y el tejido vivo exista una interacción que sea tan mínima que, ni el material se vea perjudicado por el tejido, ni el tejido por el material”. La investigación actual y futura de los biomateriales metálicos se concentra principalmente en buscar nuevas técnicas de procesamiento para maximizar las propiedades mecánicas de las aleaciones actuales y lograr que sus superficies tengan texturas adecuadas para inducir la respuesta biológica deseada.

El módulo de elasticidad y la resistencia mecánica de varios biomateriales de reemplazo no es similar al tejido duro, aunque no puede negarse el éxito que han tenido estos materiales en la fabricación de cierto tipo de implantes. Esta desigualdad entre los biomateriales de reemplazo sólido y el tejido fisiológico ha llevado a direccionar las investigaciones hacia la obtención de materiales cuya función sea la de suplir artificialmente al tejido del hueso. Un material de reemplazo ideal debe tener características similares en estructura y propiedades, tales como la densidad y propiedades mecánicas encontradas en el periostio del canal medular en el hueso humano. Obtener tal material naturalmente que sirva como reemplazo para el tejido duro es sumamente difícil, el enfoque se ha dirigido hacia la fabricación de materiales porosos que reúnan los requisitos de estructura y propiedades del hueso. Basado en su excelente biocompatibilidad, alta resistencia a la corrosión en un medio fisiológico y el gran éxito actual como biomaterial, el titanio (Ti) ha entrado en la vanguardia como una opción natural para construir biomateriales porosos, cuya funcionalidad sea la de reparación y reemplazo de huesos. Este material se ha utilizado en el tratamiento de fracturas y en ortopedia durante más de 30 años y han sido casi insignificantes los casos reportados de incompatibilidad debido a su superior biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y bajo módulo respecto a otros materiales usados en implantología, sin embargo el módulo elástico de esos materiales es relativamente alto

comparado con el módulo del hueso humano.

Desde el primer reporte sobre el uso de titanio para las aplicaciones de implantes realizado por Branemark, se ha observado que es superior su biocompatibilidad y sus propiedades mecánicas específicas comparadas con las de otros metales. No obstante, su poca resistencia a la fricción y al desgaste reportadas en algunos casos clínicos de implantes de cadera y de rodilla, no han permitido su aceptación unánime. Incluso con estas limitaciones, el éxito documentado de los implantes de titanio sólidos demuestra que es de hecho el material más indicado como un buen punto de partida para el estudio de materiales de titanio porosos en aplicaciones biomédicas².

El principal problema en la producción de piezas ortopédicas de titanio es el alto costo de la materia prima y de su procesamiento. Una alternativa a los procesos convencionales de fabricación de productos de titanio es la metalurgia de polvos que posibilita la reducción de los costos de fabricación a través de la producción de componentes con forma muy próxima a la del producto final; también posibilita la mejora de la homogeneidad estructural y permite la obtención de propiedades específicas, tales como una porosidad controlada. Estos aspectos críticos en el posible diseño de piezas para implantes quirúrgicos están íntimamente relacionados con la biocompatibilidad del material, de la estabilidad de sus productos de corrosión y de la configuración superficial del implante, esta última determinará el comportamiento de la interfase entre el hueso y el material implantado. Por lo tanto el gran desafío en el desarrollo de biomateriales es, mejorar la fijación del implante al hueso, brindar las propiedades de pasividad superficial que influyen en el desempeño biológico e implementar técnicas de evaluación, más rápidas, económicas y efectivas. En este orden de ideas, los materiales porosos de titanio son una opción, dado que la estructura porosa se puede asemejar cercanamente a la del hueso.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. GENERALIDADES

Durante muchos años el hombre ha enfrentado la problemática de sustituir partes del cuerpo, por implantes de naturaleza artificial. En un principio dicho problema se ha basado en la selección del material para la construcción de la prótesis, en años recientes se ha dedicado la atención a los estudios de biocompatibilidad y en el presente y futuro a los estudios de biofuncionalidad ^{ibíd. 2}.

Etimológicamente un biomaterial (*bio=vida, material=sustancia*) es una sustancia o material que proporciona o facilita vida. Desde el punto de vista médico, es una sustancia no farmacológica, por lo general sintética, que se utiliza para aumentar o reemplazar las funciones de un tejido u órgano o para desempeñarse en contacto íntimo con un tejido vivo. No debe reaccionar ni con la sangre, ni con los medicamentos que se suministren al organismo en un momento dado, además debe interactuar con los órganos y tejidos de manera no tóxica, y no alterar los constituyentes celulares de los fluidos del cuerpo con los cuales interactúe. Por lo tanto, debe adaptarse mecánicamente a la función designada, cumpliendo las solicitaciones mecánicas exigidas, además debe tener tenacidad y una excelente resistencia a la corrosión. También debe tener la densidad adecuada, facilidad de fabricación y un diseño ingenieril apropiado³. Un material que se ajuste a estas especificaciones, debe ser construido y adecuado en función de sus propiedades respecto a las del tejido biológico que va a reemplazar o a mimetizar, como es el caso del tejido duro del hueso.

²Ninomi, M., "Recent Metallic Materials for Biomedical Applications", Metallurgical and Materials Transactions; C4, 2002; 477- 486

³ Fumio Watarai, Atsuro Yokoyama, Toshio Hiraic, Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application, Composites Science and Technology, 64 2004; 893–908.

Una excelente opción para cumplir los requerimientos de peso y resistencia que requiere un reemplazo de hueso, son los metales, tales como los aceros inoxidables y en especial el titanio. El problema se presenta porque el módulo de Young de estos materiales comúnmente usados en la fabricación de implantes es veinte veces mayor que el módulo de Young del hueso (5-10 GPa), provocando que el hueso al contener el implante sea equivocadamente cargado, en otras palabras, los esfuerzos que naturalmente y necesariamente debe soportar el hueso durante el sanado, son apantallados por los esfuerzos que recibe el implante en función de su rigidez y a su capacidad de carga mucho mas alta. Algunos investigadores han demostrado que este efecto repercute en el sanado del hueso, lo cual resulta en un incremento de su porosidad y en problemas de aflojamiento de las prótesis⁴.

Aunque, la opción natural para la selección del biomaterial que cumpla esta función son los materiales poliméricos, con una magnitud del módulo elástico comparable a la del hueso, su resistencia mecánica es pequeña. La opción más indicada es la de obtener un nuevo material con un módulo elástico comparable con el módulo del hueso.

1.2. FUNCIONALIDAD DE LOS IMPLANTES

Los seres humanos tienen estructuras óseas complejas y delicadas capaces de funcionar bajo condiciones críticas, además, de sistemas de movimiento articular. El desempeño de estas estructuras se debe a una combinación de varios elementos fisiológicos que son: cartílago articular, un tejido conectivo sobre el hueso, un tejido sinovial y un líquido nutriente secretado en el área de movimiento. A pesar de esas características, las articulaciones humanas presentan una tendencia a sufrir dolencias e inflamaciones degenerativas que causan dolor y

⁴ M. V. Oliveira, L. C. Pereira and C. A. Cairo, Porous Structure Characterization in Titanium coating for Surgical Implants, Materials Research, 2003. 1654-1663

rigidez. Los procesos degenerativos más comunes son, artritis reumática y osteoartritis, que afectan en cierto grado a cerca del 90% de la población mayor de 40 años.

Un hueso posee una estructura compleja de tejido conectivo constituido por celdas empacadas de fibras de colágeno, que a su vez, contienen muchos cristales de un mineral similar a la hidroxiapatita, los cuales están unidos a través de una matriz amorfa. Los tres componentes que constituyen el hueso poseen una subestructura ultrafina que controla las propiedades del hueso. Esos tejidos están constituidos además de intersticios vasculares y poros microscópicos en una cantidad de naturaleza variable.

Las articulaciones están sometidas a exigencias mecánicas severas, con tensiones cíclicas del orden de 1 a 3 millones de ciclos por año. El hueso es aparentemente poco resistente a las exigencias impuestas, sin embargo el tejido óseo saludable tiene la capacidad de auto repararse por medio de una continua absorción y reparación de tejido, que depende de un correcto control muscular y una lubricación adecuada de la articulación. Esos factores permiten que el conjunto de elementos que constituyen a la articulación, resista los ciclos de fatiga impuestos. El desequilibrio de este sistema fisiológico se produce por la destrucción irreparable de la articulación, ya sea por un trauma o debido a una dolencia degenerativa⁵.

Los casos mas críticos de este desequilibrio en el sistema articular humano se refieren a pacientes con edades por encima de los 60 años que sufren de dolores crónicos en las articulaciones debido a una artritis degenerativa, provocando en ellos dificultades al caminar, también en pacientes con movimientos limitados

⁵Long, M., Rack, H.J., Titanium Alloys in Total Joint Replacement – A Materials Science Perspective, Biomaterials, 19 1998; 1621–1639

debido a lesiones que ocurren en la práctica deportiva y pacientes con tumores debido al cáncer óseo. Estos casos en la práctica médica son los indicados para la realización de una cirugía de reposición de la articulación deteriorada, llamada artroplastia, que consiste en el tratamiento quirúrgico que sustituye todas las superficies naturales degeneradas por una nueva articulación compuesta de materiales artificiales, alcanzando el alivio del dolor y optimizando la movilidad de la articulación. Estos elementos artificiales también pueden ser usados para reemplazos de articulaciones de dedos, hombro y rodilla⁶.

1.3. IMPLANTES CON ESTRUCTURA POROSA

Los materiales porosos son conocidos por tener una interesante combinación de propiedades físicas y mecánicas tal como, una adecuada rigidez en conjunto con un bajo peso específico, en la naturaleza se encuentra unos ejemplos, como la madera y el hueso, los metales y aleaciones pueden ser producidos como materiales celulares o porosos para usos específicos, principalmente en la producción de piezas ortopédicas.

El principal problema en la producción de este tipo de piezas radica en el cumplimiento de las exigencias mecánicas y de biocompatibilidad. Una alternativa a los procesos convencionales de fabricación de estos productos es la metalurgia de polvos, que posibilita la reducción de los costos de fabricación a través de la producción de componentes con forma muy próxima a la del producto final, y además se obtienen otros beneficios, tales como una correcta distribución de los poros en la matriz metálica, con lo cual se aseguran una resistencia similar en toda la estructura. Algunos trabajos realizados han demostrado que los implantes porosos fabricados a través de técnicas de metalurgia de polvos, suelen permitir el crecimiento del hueso dentro de los poros y consecuentemente permiten una

⁶J. Vincent, Biological Ceramics. In: Structural Biomaterials, Revised Edition, chapter 6, Princeton University Press, 1990

mejor fijación del implante, además de obtenerse un módulo de elasticidad cercano al del hueso, algo que no se puede conseguir con el metal completamente denso.

El uso de metales densos en los implantes quirúrgicos genera una diferencia con el módulo de elasticidad del hueso humano. Los esfuerzos a las cuales el implante es sometido, generan tensiones de cizallamiento en la interfase hueso/implante. Esas tensiones pueden perjudicar el hueso en formación, resultando en un aflojamiento del implante y su consecuente fractura.

Con el fin de prevenir este tipo de falla es necesario que el implante posea una rigidez lo mas próxima posible a la del hueso humano, un material isoelástico es el mas apropiado. La rigidez del implante es el producto del momento de inercia por el modulo de elasticidad del material. Como el momento de inercia es función de la geometría y ésta no puede ser modificada significativamente, entonces una forma adecuada de obtener implantes isoelásticos es reduciendo el modulo de elasticidad del material. Esos implantes proporcionan una buena transferencia de carga del implante al hueso, la cual es necesaria para una mejor funcionalidad del implante, promoviendo el equilibrio necesario para la formación de células y estimulando la formación de hueso nuevo⁷.

La estructura superficial del implante tiene una influencia significativa en la fijación y en la resistencia a la adhesión de los tejidos adyacentes al implante. Partiendo del principio de que, la resistencia definida como, la razón entre la carga aplicada y el área en la cual la carga es ejercida, una carga en servicio tiende a ser mayor cuando mayor sea esa área. De esa forma una superficie de implante lisa con una pequeña área de contacto con el tejido presenta una menor resistencia de adhesión que una superficie rugosa. Para que se presente una medida

⁷ Silva, T. C., Estudo do Processamento de Pós de Titânio para Aplicações em Implantes Cirúrgicos, Dissertação, MSc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Septiembre de 2001

significativa de la resistencia a la adhesión al hueso, la superficie del implante debe presentar un grado mínimo de rugosidad de 22 micrómetros. El tiempo de exposición también influye la adhesión, una vez que el hueso está cerca al implante, requiere una cierta cantidad de tiempo para alcanzar la superficie del implante y crecer en dirección de las cavidades, promoviendo una fijación mecánica al implante.

El concepto de implante isoelástico ocurre apenas en el caso en el que se obtiene una porosidad abierta que pueda promover un crecimiento óseo completo, produciendo un compuesto metal-hueso⁸.

Tabla 1. Módulo de elasticidad del hueso respecto a los biomateriales metálicos

MATERIAL	MODULO DE ELASTICIDAD GPa
Acero inoxidable	200-210
Aleaciones de cobalto	200-230
Titanio	105-116
Aleaciones de titanio	55-113
Hueso	5-20

Teóricamente el módulo de elasticidad de materiales porosos puede ser calculado a partir de la ecuación 1, donde E_p es el módulo de elasticidad del material poroso, E_0 es el módulo del mismo material denso y p es la porosidad.

$$E_p = E_0 (1 - 1,21 p^{2/3}) \quad (1)$$

En la medida que la resistencia mecánica de un material de implante, está asociada a las características microestructurales obtenidas en el proceso de fabricación del producto, para los que se busca una porosidad por encima del

⁸ F. Likibi, M. Assad, C. Coillard, G. Chabot, Bone integration and apposition of porous and non porous metallic orthopaedic biomaterials, Annales de chirurgie, 2005; (article in press)

10%, es importante verificar el efecto de esa porosidad sobre la pérdida de la resistencia mecánica y otras propiedades. El procesamiento debe ser realizado de tal forma que al conferir la porosidad deseada, al mismo tiempo se atienda al control de las propiedades específicas del implante⁹.

Una nueva clase de producto con alta porosidad denominada “espuma metálica”, viene atrayendo el interés de los investigadores debido a su combinación de características, tales como una baja densidad y excelentes propiedades térmicas, acústicas y eléctricas. Los módulos de elasticidad y la resistencia mecánica de esos materiales, pueden ser ajustados de acuerdo con una porosidad estructural de tipo celular con tamaños de poros del orden de 100 μm a 2 mm y porosidades hasta el 90%. Esos materiales tienen potenciales aplicaciones, tales como componentes para absorción de energía y choque, filtros de aceite, gas, electrodos porosos, aisladores de calor, soportes catalíticos, muflas, materiales de construcción e implantes quirúrgicos. El desarrollo de técnicas de procesamiento de espumas metálicas, ha contribuido significativamente al desarrollo de implantes porosos. Los principales procesos de fabricación de espumas metálicas son: fundición, deposición metálica, metalurgia de polvos y deposición vía “sputtering”.¹⁰.

1.4. PROCESAMIENTO DE MATERIALES POROSOS POR PULVIMETALÚRGIA (BASADO EN LA OCUPACIÓN TEMPORAL POR OTRAS PARTÍCULAS)

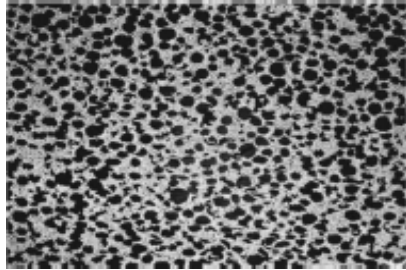
Fabricar materiales porosos por pulvimetalurgia, permite alcanzar un alto nivel de porosidad, pero la resistencia y propiedades de fatiga de las piezas son bajas si se

⁹O. Yeheskel, M.P. Dariel, The effect of processing on the elastic moduli of porous γ -TiAl, Materials Science and Engineering, A354 2003; 344-350

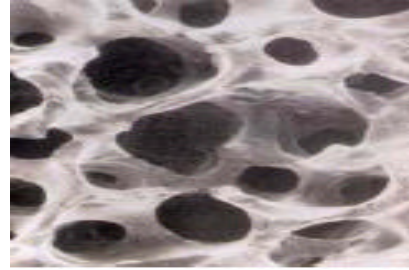
¹⁰ John Banhart, Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, Progress in Materials Science, 46 2001; 559–632

sinteriza con polvos sueltos. Las propiedades mecánicas pueden ser mejoradas por la consolidación de los polvos antes del sinterizado, pero al mismo tiempo esta consolidación causa una disminución indeseable en la porosidad. Para solucionar este problema, se ha planteado un método descrito por Banhart llamado: "materiales celulares obtenidos por ocupación temporal de espacios". El método consiste básicamente en mezclar homogéneamente polvos metálicos con polvos de un material que se pueda quemar o disolver. Después de la compactación de esta mezcla, este aditivo puede ser removido, permitiendo dejar poros bien definidos en el volumen del cuerpo metálico, seguido de un proceso de sinterizado proporcionará la resistencia mecánica que necesita la pieza metálica al final. Esto es crucial para la morfología de la estructura porosa resultante porque los productos porosos sinterizados muestran una morfología abierta, contrario a lo que sucede en el procesamiento de materiales porosos en el estado líquido, donde la tensión superficial causa una tendencia a la formación de poros cerrados. En forma general, se puede crear porosidad en un proceso de metalurgia de polvos, usando materiales que ocupen temporalmente los espacios donde se van a promover poros, para ello se pueden usar partículas cerámicas, granos de polímeros, sales u otros metales. La mezcla se hace a temperatura ambiente, luego se compacta por presión axial o isostática fría o caliente, dependiendo del punto de fusión del material de llenado, obteniendo un composite que consiste de una matriz metálica con gránulos metálicos embebidos. El siguiente paso consiste en eliminar completamente el material de llenado, esto puede hacerse por un tratamiento térmico, lixiviando o disolviendo. Suponiendo que microscópicamente el material de llenado se encuentra interconectado, el objetivo será alcanzar el punto de fusión y evaporación de este material para posteriormente evacuarlo, cabe mencionar que este material no debe reaccionar químicamente con el material metálico a las temperaturas que se están trabajando. A continuación, se realiza una etapa de sinterizado controlado, para aumentar la resistencia del material poroso.

Figura 1. **a.** Material poroso de titanio preparado por metalurgia de polvos usando material temporal de relleno, **b.** Estructura del hueso.



a.



b.

En general la producción de estructuras porosas consta de las siguientes etapas:

- Fraccionado de los polvos.
- Preparación y caracterización de los polvos empleados en la preparación.
- Mezcla de polvos metálicos.
- Compactación o moldeado de los polvos metálicos.
- Sinterización de los polvos compactados.

Existe una etapa que puede ser intermedia final donde se realiza la eliminación del material de relleno temporal ya sea por disolución o por tratamiento térmico^{ibid 10}.

1.4.1. Caracterización de los polvos empleados en la preparación de materiales porosos

Los polvos usados en la fabricación de materiales porosos, ya sea obtenidos por un proceso de atrición en molino, u obtenidos comercialmente, necesitan ser caracterizados, por su tamaño, forma, área superficial y rasgo micro estructural, esto se puede hacer usando métodos directos como SEM o microscopia electrónica de transmisión.

¹⁰ John Banhart, Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, Progress in Materials Science, 46 2001; 559–632

1.4.2. Mezcla de los polvos metálicos

El mezclado se usa principalmente para homogeneizar ciertas cantidades de polvo, combinación de diversos grados del mismo polvo, para mezclar polvos diferentes del mismo metal o metales diferentes y cuando los materiales no metálicos se usan para controlar la porosidad en la pieza terminada o para facilitar el prensado.

Las variables importantes en el proceso de mezcla incluyen:

- Forma y tamaño de la partícula.
- Gravedad específica de los componentes.
- Características y condición de la superficie de la partícula.
- Estructura de la partícula y plasticidad.

Una excesiva mezcla puede empeorar las buenas calidades del polvo. Un tiempo de mezcla de cinco minutos, por ejemplo, es mejor que 30 minutos si la uniformidad se logra.

1.4.3. Compactación de polvos

La compactación es una etapa de la pulvimetalurgia que tiene por objeto dar forma y consistencia a la masa de polvo para su manipulación, desde su extracción de la matriz hasta el paso por el horno de sinterización. En esencia consiste en aplicar una presión suficiente a la mezcla de polvos colocada en una matriz.

El comportamiento de una masa de polvo al aumentar la presión se traduce en un aumento de la densidad y en un aumento de los puntos de contacto de las partículas¹¹.

En la compactación se distinguen claramente tres fases: el llenado del molde, la compresión y la expulsión. Las variables más importantes que afectan la etapa de prensado son:

- Presión de la prensa.
- Tipo de polvo y su método de fabricación.
- Distribución del tamaño de partícula.
- Forma de la partícula.

Los métodos y equipos de compactación más comunes son:

- Compactación en troquel simple.
- Prensado isostático en frío o en caliente.

1.4.4. Sinterización de los polvos compactados

La masa de polvo metálico que se ha compactado mediante presión, resulta frágil debido al débil enlace entre las partículas. Para darle mayor resistencia, se recurre a la sinterización, que es el conjunto de fenómenos que en el curso de un trabajo térmico, hace pasar sin fusión la masa de polvo compactada o aglomerada, al estado sólido teniendo una cierta resistencia mecánica, siendo el producto final el sólido compacto¹².

¹¹Z. Y. Zhou, P.Q. Chen, W. B. Chao, Densification model for porous metallic powder materials, Journals of Materials Processing Technology, 129 2002; 385-388

¹² Vinicius A. R. Henriquez, Cesar E. Bellinati, Cosme M.R. da Silva, Production of Ti6Al7Nb alloy by powder metallurgy (P/M), Journal of Materials Processing Technology, 118 2001; 212-215

1.4.5. Etapas de la sinterización de los polvos metálicos

En la sinterización se distinguen tres etapas. Cada una de estas etapas corresponde a una cierta temperatura absoluta T que es proporcional al punto absoluto de fusión T_f

$T/T_f \sim 0.30$: difusión

$T/T_f \sim 0.45$: densificación

$T/T_f \sim 0.5 - 0.6$: recristalización

1.4.5.1. Etapa de difusión

El primer fenómeno observado en la evolución de un compacto que se está sinterizando es el crecimiento de los puentes de enlace. Las áreas de contacto de las partículas de polvo aumentan, ya que se sueldan íntimamente. Las dimensiones del compacto varían ligeramente porque los centros de las partículas se aproximan y la resistencia aumenta.

1.4.5.2. Etapa de densificación (crecimiento de grano)

En esta etapa las áreas de contacto entre las partículas se incrementan considerablemente. Cuando esto sucede, se produce una pérdida de porosidad, la cual reduce los espacios vacíos. También se produce una disminución total del tamaño y algo de distorsión de la pieza durante el proceso de sinterización. Para compensar esta contracción debe formarse una briqueta de mayor tamaño.

1.4.5.3. Etapa de recristalización

Aparecen poros aislados debido a la coalescencia de las partículas. Los poros se redondean y desaparecen los pequeños, en tanto que los mayores crecen. Los cambios dimensionales y la densidad apenas son perceptibles.

Es difícil distinguir entre el crecimiento de los puentes de enlace y la densificación ya que ocurren casi simultáneamente. Por esto algunos autores consideran que se trata de la misma etapa¹³.

1.4.6. Mecanismos de sinterización

Los posibles mecanismos de sinterización se pueden esquematizar de la siguiente forma:

- ◆ Sin transferencia de materia: por adherencia y por evaporación y condensación (ocurre en la compactación)
- ◆ Por difusión de la red a través de vacantes.
- ◆ Por difusión de la red a través de átomos intersticiales
- ◆ Por difusión en límites de granos
- ◆ Con transferencia de material
- ◆ Por fluencia plástica
- ◆ Por Cizallamiento de los límites de grano
- ◆ Por recristalización

La difusión superficial es un mecanismo de sinterización que ocurre cuando el compacto alcanza temperaturas del orden de $0.3 T_f$. En estas condiciones los átomos superficiales tienen suficiente movilidad para desplazarse, dirigidos por la tensión superficial desde una zona convexa hasta una zona cóncava de dos partículas de polvo que están sinterizándose. El resultado de este mecanismo es

¹³ASM Handbook. vol. 7: Powder Metal Technologies and Applications. ASM International, 1998

un aumento del espesor del puente de enlace sin que ocurra acercamiento de los centros de las partículas.

A temperaturas más elevadas que las necesarias para la difusión superficial, se produce simultáneamente, la evaporación y la condensación. No existe en este mecanismo acercamiento de los centros de las partículas.

Cuando la temperatura en la escala absoluta de la sinterización es la mitad de la temperatura de fusión de los polvos, el mecanismo que adquiere mayor relevancia es la difusión a través de la red. Esta difusión es posible por las imperfecciones térmicas existentes en los polvos metálicos o generados en las etapas de mezcla, compactación y sinterización. La difusión de vacantes aumenta el espesor del puente de enlace y redondea los poros. Este último efecto se explica por el tránsito de vacantes que existe entre los vértices y los centros de los lados del triángulo curvilíneo representado por tres esferas. Tanto en la difusión por vacantes como la difusión por átomos intersticiales se cumple la ley de Fick:

$$J = -DA \times d_c/d_x \quad (5)$$

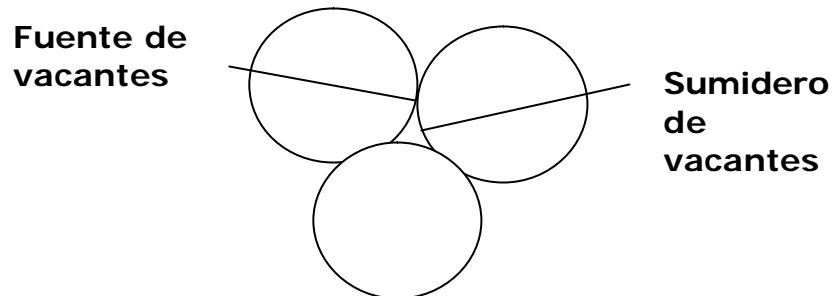
Donde J es el flujo del metal, D el coeficiente de difusión, A la superficie donde tiene lugar el flujo, y d_x el gradiente de concentración.

El coeficiente de difusión depende de la temperatura según la fórmula de Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-a/RT} \quad (6)$$

Donde D_0 es una constante que depende de la naturaleza del metal y del tipo de difusión, a es la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

Figura 2. Esquema del mecanismo de difusión de volumen en torno a un poro



La difusión es más rápida a lo largo de los límites de grano que en el interior de los cristales y más lenta en dichos límites que en las superficies libres, pero el área de límite de grano es, en un metal inversamente proporcional al tamaño de grano y muy superior al área de superficie. Además, los límites de grano forman una red que pasa a través de todo el metal, favoreciendo la homogeneidad cuando la difusión tiene lugar a través de los límites de grano¹⁴.

1.4.7. Efectos de la sinterización

Las partículas de polvo están continuamente cambiando durante la operación de sinterizado hasta que se obtiene un material uniforme, por lo tanto, las variables utilizadas y los resultados obtenidos en el sinterizado, deben ser considerados con respecto a sus efectos sobre la condición intermedia, causada por la velocidad de difusión.

Contracción: el cambio dimensional del compacto es causado por la acción de las fuerzas de sinterización en unión con los cambios estructurales microscópicos, los cuales ocurren a una temperatura o tiempo de sinterización progresivo. Con esto,

¹⁴S. Maki., Y. Harada, K. Mori, Sinter-joining of different metal powder compacts using resistance heating, Journal of Materials Processing Technology, 2003; 561-566

el volumen de poros de un compacto se reduce con un acompañamiento en la reducción de volumen total.

Expansión producida por la evolución de los gases: otro factor que afecta fuertemente el cambio dimensional en la sinterización es la densidad de prensado. Con el crecimiento de las densidades de briquetización, la porosidad es reducida en la sinterización y en algunos casos el crecimiento ocurre.

La dilatación de un compacto es algunas veces causado por el escape, adsorción u oclusión de gases a altas temperaturas. Si estos gases pueden escapar antes de que las etapas de sinterización y la solidificación ocurran, ellos hacen poco daño, pero a altas temperaturas estos escapes causan un considerable crecimiento del compacto y en muchos casos, causan en la superficie ampollas o grietas.

La velocidad de calentamiento y el tipo de atmósfera empleada tienen un efecto particular sobre esta acción. Los polvos finos son capaces de absorber grandes cantidades de gases y atrapar más aire durante el prensado que polvos más gruesos, para esto es necesario aplicar un calentamiento lentamente y permitir el tiempo suficiente para la evolución completa del gas con estos polvos.

Densidad: como regla general, la densidad incrementa con el tiempo de sinterización. En compactos prensados suavemente, la densidad incrementa con el aumento de la temperatura, mientras que tiende a decrecer para piezas compactas a altas temperaturas de briquetización. La atmósfera de sinterización y las velocidades de calentamiento y enfriamiento, también se relacionan con la densidad. Una atmósfera fuertemente reductora, hidrógeno seco por ejemplo puede causar un gran incremento de la densidad con cualquier aumento de la temperatura.

Las atmósferas más recomendadas para controlar la porosidad en un material compactado, son las neutras (argón, helio o nitrógeno).

Algunas técnicas para evaluar la porosidad y la densidad del material poroso son descritas a continuación.

1.4.8. Medición de la porosidad y la permeabilidad

Para determinar parámetros relacionados con la estructura interna de los materiales porosos, tales como: área superficial específica, tamaño y distribución de poro, se usan entre otros, los siguientes métodos:

- El porosímetro de Mercurio: se basa en la intrusión y expulsión de mercurio en un volumen del poro bajo presión. El volumen se relaciona con los datos de presión, sin embargo presenta dificultad para tamaños de poros menores de 100 μm .
- Técnicas de absorción de gas (BET): permiten una determinación bastante exacta del área de la superficie interior total de un material poroso, incluso detecta poros muy pequeños casi a escala atómica.
- Medidas de permeabilidad: Se basan en el paso de un gas o un líquido fluyendo a través de un medio poroso.

1.4.9. Resistencia mecánica y el módulo de rigidez del material poroso

Las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos por metalurgia de polvos, son degradadas por la presencia de poros. Estos influyen en las propiedades mecánicas, según sea su forma, densidad y tamaño. Sin embargo, son las modificaciones a los ciclos de sinterización, los que proveen al material la resistencia mecánica necesaria para su uso. La estructura irregular del poro afecta

negativamente la ductilidad, la resistencia al impacto y el comportamiento en fatiga del material¹⁵.

Diferentes pruebas estándar para evaluar propiedades mecánicas, pueden ser aplicadas para materiales porosos fabricados por pulvimetalurgia. Entre ellas se encuentran: resistencia a la tracción uniaxial, resistencia a la compresión y resistencia a la ruptura transversal. De estas pruebas, la resistencia a la ruptura transversal es la medición mas indicada para la resistencia de materiales de baja ductilidad, como lo son los obtenidos por metalurgia de polvos. Esta medición se hace sobre una probeta de sección rectangular, midiendo la deflexión de la probeta bajo la acción de una carga aplicada, sin llegar necesariamente a una condición de fractura, siendo necesario solamente el conocimiento de la carga máxima aplicada y su deflexión hasta este punto¹⁶.

1.5. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS IMPLANTES BIOMÉDICOS

Para determinar el grado de deterioro de un implante en un ambiente biológico, es necesario considerar dos aspectos: las proteínas presentes pueden afectar enormemente el desarrollo de los productos de corrosión, y el significado biológico del Ion metálico liberado es después mucho mayor que su impacto sobre la integridad estructural o desempeño del aparato ortopédico¹⁷.

Los efectos de las proteínas sobre la corrosión de los implantes, están directamente relacionados sobre la integridad de la capa pasiva, el rompimiento de

¹⁵R. Kumar, K.H. Prakash, P. Cheang, K.A. Khor, Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered zirconia-hydroxyapatite nano-composite powders, *Acta Materialia*, 53 2005; 2327–2335

¹⁶R. Narayanasamy, R. Ponalagusamy, K.R. Subramanian, Generalized yield criteria of porous sintered powder metallurgy metals, *Journal of Materials Processing Technology* 110 2001 182-185

¹⁷Pilliar, R.M., "Metals, Alloys and Ceramics", In: Recum, A.F., *Handbook of Biomaterials Evaluation*, 2ª ed., chapter 1, U.S.A., Taylor & Francis, 1999

la capa y su proceso de reparación. Las proteínas reaccionan con la superficie de los implantes de la siguiente forma:

- a. Adsorción competitiva
- b. Dilución catalítica
- c. Formación de complejos insolubles

1.5.1. Ambiente fisiológico del implante ortopédico

En vivo: el ambiente en vivo en contacto con materiales implantados, es similar al electrolito en una celda de corrosión. Este contiene una gran cantidad de sustancias orgánicas e inorgánicas.

Una porción significativa de la composición de este ambiente comprende iones cloruro y proteínas, dos especies de gran interés en corrosión de implantes.

En el caso, de una capa pasiva rota, los iones bicarbonatos y fosfatos, dan una capacidad buffer al ambiente. El sodio es el catión predominante presente.

La concentración iónica del hidrogeno o pH del ambiente en vivo es mantenida dentro de límites definidos mediante mecanismos de regulación químicos y fisiológicos. Esta acción de regulación es devuelta principalmente mediante fosfatos, bicarbonatos y proteínas ionizadas en plasma y fluido intersticial. Otra acción de regulación también se genera mediante la apatita (cristal de hueso).

El pH nominal para la sangre arterial y venosa es de 7,35 a 7,45. Estos mecanismos de trabajo a través del control fisiológico son necesarios para restaurar la normalidad en el ambiente en vivo. Allí puede haber cambios en la composición del electrolito y en el pH. Esto puede ocurrir en el trauma post-

cirugía, en una enfermedad degenerativa o a partir una infección. El pH cerca de la línea del implante es 5,5 a 9,0 en el periodo postoperatorio.

Efectos localizados de estos cambios pueden inducir en problemas críticos de corrosión, pero en general se presenta una condición de deterioro permanente de cualquier aparato ortopédico implantado.

En adición a las especies mencionadas arriba, el ambiente en vivo contiene gases disueltos en forma de componentes respiratorios, que constan de nitrógeno y oxígeno principalmente, con dióxido de carbono producido en el curso del metabolismo¹⁸.

1.5.2. Interacción de las proteínas con los implantes metálicos

Entre los tipos de proteínas presentes en el ambiente biológico que pueden reaccionar con los implantes, se encuentran: los grupos activos de aminoácidos y proteínas son sulfidril (SH), amino (NH₂) y carboxil (COOH). El sulfidril es el grupo más activo seguido por los grupos amino y por los grupos carboxílicos.

Las interacciones de estos grupos con la superficie del metal pueden afectar enormemente la conducta de corrosión. Algunos autores han clasificado las interacciones más importantes de las proteínas con base en su estructura y su función dentro de 4 clases: iónicas o electrostáticas, hidrofóbicas, conductoras de hidrógeno e interacciones de transferencia de carga. Sin embargo los dos tipos de interacciones proteínicas con los implantes, más significativas y que probablemente afecten el rompimiento de la capa pasiva y los procesos de corrosión son: adsorción y complejización^{ibid 19}.

¹⁸Lucas, L.C., Lemons J.E., LEE J. "et al.", "In Vitro Corrosion of Porous Alloys", American Society for Testing and Materials, pp. 124-136, Philadelphia, 1987

¹⁹Pilliar, R.M., "Metals, Alloys and Ceramics", In: Recum, A.F., Handbook of Biomaterials Evaluation, 2ª ed., chapter 1, U.S.A., Taylor & Francis, 1999

1.5.3. Evaluación in vitro de materiales metálicos usados como implantes

Para estudiar la corrosión de materiales de implantes in vitro, se requiere una simulación fiel del ambiente del cuerpo descrito anteriormente, donde previamente los constituyentes orgánicos iónicos, del electrolito del cuerpo se han descrito como las principales especies que afectan la corrosión de los implantes.

Las diversas soluciones de electrolitos usadas para las pruebas in vitro incluyen, una solución isotónica salina simple y soluciones salinas más complejas, por ejemplo, soluciones salinas amortiguadoras como las soluciones de Hank's, Ringer o de Tyr-Rode²⁰.

Recientes estudios han indicado que especies orgánicas tales como las proteínas que están presentes en el cuerpo electrolítico, juegan un importante papel en la corrosión y en el rompimiento de la capa protectora de materiales de implante. En efecto William propuso el término "corrosión fisiológica" para describir la corrosión que tiene lugar en ambientes fisiológicos en donde hay una contribución, desde las especies orgánicas presentes en adición, a la asociada con la corrosión puramente electrolítica en el electrolito inorgánico.

Anteriores estudios que han intentado imitar componentes orgánicos del fluido del cuerpo para trabajos de corrosión, usaron principalmente plasma bovino o suero de ternero. Este uso es justificado porque los análisis de aminoácidos de suero o albúmina de humanos y bovinos, el cual comprende la mayor parte del suero, indican una estrecha similitud en tamaño molecular y en la composición general.

La aireación del ambiente in vitro es otro factor cuyas implicaciones en estudios de corrosión localizada de implantes, no ha sido del todo comprendida, debido principalmente a la variación en las condiciones de aireación sobre las

²⁰Seah, K.H.W., Chen, X.A., "Comparison Between the Corrosion Characteristics of 316 Stainless Steel, Solid Titanium and Porous Titanium", Corrosion Science, 34 11, 1841 – 1851, 1993

superficies de los implantes y debido a la oclusión o bloqueo en algunas geometrías restringidas y en rendijas.

1.5.4. Efecto de la pasividad en los implantes ortopédicos metálicos

Los materiales metálicos comúnmente usados como implantes ortopédicos, requieren de la presencia de una capa pasiva protectora sobre su superficie para resistir la corrosión.

Los siguientes criterios han sido usados para fijar la calidad protectora de una capa pasiva: la habilidad de resistir el rompimiento químico o electroquímico producido por especies dañinas, la habilidad para resistir daño mecánico, la habilidad para arreglarse después de dañarse²¹.

La interacción entre la capa dañada y los procesos de reparación, determinan la morfología del ataque corrosivo sobre los metales pasivados, porque la capa pasivada sobre el material responde, por su resistencia a la corrosión. Se ha hecho gran énfasis en la evaluación de implantes metálicos en términos de la resistencia de la capa pasiva a romperse y la habilidad de esta de repararse en el ambiente en vivo.

La composición de la capa pasiva depende principalmente de 3 factores: tratamiento superficial, potencial de pasivación y composición del material²².

Hay varios métodos de prueba para el estudio del rompimiento de la capa pasiva. Una técnica electroquímica comúnmente usada es la polarización potencio dinámica cíclica. En este método el potencial del cupón de prueba o el electrodo

²¹Y. Okazaki, E. Gotoh, Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro *Biomaterials*, 26 2005; 11–21

²²Z. Cai, T. Shafer, I. Watanabe, M. E. Nunn, T. Okabe, Electrochemical characterization of cast titanium alloys, *Biomaterials*, 24 2003; 213–218

de trabajo es barrido en el ambiente de interés sobre un amplio rango de condiciones de oxidación, monitoreando la corriente de oxidación como una función del potencial. Inicialmente a bajo potenciales anódicos cuando un material metálico es pasivado, la corriente es constante y muy baja debido a la alta resistencia intersticial de la capa cerca de la reacción de disolución. Pero sobrepasando un potencial crítico, la corriente se incrementa rápidamente con el potencial, indicando un rompimiento localizado de la capa pasiva y la arremetida del ataque por picadura (en el caso de los aceros inoxidable). Si la dirección de barrido se devuelve después de que la capa se ha roto, la corriente usualmente no decrece directamente a lo largo del camino de barrido avanzado, pero más bien muestra histéresis positiva o negativa, dado el caso. Esta curva de histéresis, manifiesta la naturaleza autocatalítica de los procesos de picadura o de regeneración de la capa y es considerada como un resultado de la oclusión severa y la acidificación localizada dentro de las picaduras o de la capa deteriorada. El fin de la curva de histéresis a un potencial menor que el de picado marca el fin de la corrosión dentro de la picadura o representa la curación del daño de la capa. Este potencial se conoce como de repasivación o potencial de protección. El potencial de repasivación es un parámetro más conservativo que el potencial de picado en los materiales porque representa la condición por encima de la cual preexisten picaduras, grietas o rendijas sobre la superficie de corrosión. Sin embargo, se ha enfatizado que ni el potencial de picado ni el de repasivación son propiedades del material y cualquier comparación de estos parámetros para diferentes materiales debe hacerse solamente bajo idénticas condiciones de prueba. El potencial de repasivación para ejemplarizar, en si mismo depende del grado de daño por picadura o crecimiento anódico establecido en el barrido hacia delante.

Varias teorías han sido propuestas para corrosión localizada y para el rol de las especies agresivas en el deterioro de la integridad de la capa pasiva.

Descripciones detalladas de estas teorías han sido dadas por Kruger y Galvele.

Estas teorías estas agrupadas bajo tres clases principales:

1. Modelos de ion adsorbido y desplazado
2. Modelos de penetración o migración del ion
3. Modelos químicos-mecánicos

Los modelos clase 1 que asumen la monocapa de oxígeno adsorbida en la estructura de la capa, sugieren que el rompimiento ocurre cuando una alta polarización y adsorción del ion cloro desplaza el oxígeno de la capa. Otros iones compiten con el cloro por sitios de adsorción e impiden el rompimiento. Los modelos que asumen una estructura tridimensional de esta capa en esta clase usan capas delgadas argumentando que dentro de ellas la adsorción de iones haluros, forman complejos de alta energía con cationes removidos de la capa.

Los modelos de la clase 2 requieren una penetración de especies dañinas a través de la capa pasiva.

El rompimiento es completo cuando estos aniones reaccionan en la interfase metal-capas.

Modelos clase 3 invocan argumentos de química induciendo rompimiento mecánico de la capa pasiva. La ruptura local a través de la capa ocurre como resultado de la mutua repulsión entre los haluros adsorbidos o debido al cambio de tensión interfacial causado por los haluros adsorbidos.

1.5.5. Procesos de corrosión en ambientes ortopédicos

La determinación de la biocompatibilidad para cada aplicación específica y para cada sistema formado por material y el medio biológico con el que estará en contacto, requiere la realización de una serie de ensayos de acuerdo con protocolos preestablecidos y del posterior análisis estadístico de los resultados obtenidos.

Existe solamente una serie electroquímica de potencial de electrodo estándar como base para el debate y explicación de las reacciones de corrosión. Se define el potencial de electrodo estándar como aquel en el que el índice de oxidación de los átomos metálicos, se oxidan a iones metálicos liberando electrones. Por eso la serie electroquímica no es más que un concepto teórico utilizado por los químicos. La alta concentración de iones a los que se refiere la definición puede ir unida a un ácido concentrado y ciertamente no es correcto hacer caso omiso de los otros constituyentes del electrolito. El titanio es un ejemplo clásico de cómo un uso irreflexivo de la serie electroquímica puede conducir a error. En la serie, el titanio aparece clasificado como un metal reactivo pero en realidad es uno de los materiales más resistentes disponibles para implantes quirúrgicos y aparatos químicos.

Series galvánicas tales como la del agua del mar o la de la saliva sintética son más realistas. Como sugiere el nombre, estas series sirven para predecir qué parejas de metales no deberían asociarse (galvánicamente). Cuanto más cerca esté un material de lo alto de la serie, más resistente a la corrosión o "químicamente compatible" es.

Los metales en la serie electroquímica aparecen en un orden diferente al de la serie galvánica, estando los valores de los potenciales mucho más cerca unos de otros en esta última. La explicación electroquímica para esto es que, en realidad, puede despreciarse la influencia de la reacción parcial que implica a los iones metálicos, debido a la baja concentración de dichos iones. La reacción de

corrosión está gobernada por una reacción con el agua, como la reducción del oxígeno disuelto a iones hidroxilo. Esta reacción constituye la fuerza motriz que polariza al metal gobernando de este modo todas las reacciones sobre un metal en proceso de corrosión.

En los años sesenta, Pourbaix desarrolló un nuevo concepto para describir los procesos de corrosión. Estableció una diferencia entre "termodinámicamente noble" y "prácticamente noble". El mecanismo de corrosión se puede predecir sólo si se sabe qué reacciones suceden espontáneamente y qué productos de corrosión (de todos los posibles) son estables. Los iones metálicos no son los únicos productos de reacción; se pueden formar también óxidos metálicos, compuestos halógenos (Cl, F. etc.) y otros.

Para que un metal sea resistente a la corrosión debe ser o bien inmune o bien pasivo. Los metales nobles y el mercurio son inmunes al agua. Se dice que un metal se comporta como pasivo cuando dicho metal se oxida espontáneamente para producir un óxido insoluble en forma de capa compacta, la cual actúa a modo de recubrimiento extremadamente efectivo contra la corrosión. El que un metal sea inmune o pasivo depende naturalmente de si el medio es ácido o alcalino, y de si contiene, sustancias oxidantes o reductoras (ej. clorato o ácido clorhídrico). Cuanto menos sensible sea un metal a tales factores, más resistente será a la corrosión. Cuando se comparan la escala teórica se hace evidente que la clasificación teórica de los metales en nobles y activos ya no resulta válida en las series prácticas.

El titanio aparece justamente por debajo del oro en las series prácticas, lo que significa que estos dos materiales ofrecen una resistencia a la corrosión muy similar. Una fina capa de óxido eléctricamente aislante protege al titanio reactivo del medio corrosivo. Las tres series son útiles en tanto que identifican metales resistentes; sin embargo no dicen nada a cerca del índice de corrosión ni de su

intensidad o, lo que es lo mismo, sobre la cantidad de productos de la corrosión que se producen. Pero precisamente se necesita este valor a la hora de evaluar la "compatibilidad química" debido a que en última instancia, todas las respuestas tisulares dependen de las cantidades que se producen de productos de reacción "indeseables"²³.

La corrosión de biomateriales metálicos puede ser estudiada sólo a través de métodos electroquímicos, ya que la corrosión no es visible ni detectable por pérdida de peso. Hoar y Mears utilizaban un método híbrido para medir índices de corrosión; medían el potencial de corrosión in vivo y determinaban luego la corriente parcial anódica (corriente de corrosión) en disoluciones fisiológicas libres de oxígeno para este potencial. Los metales resistentes tales como el acero inoxidable y el titanio poseen realmente muy baja velocidad de corrosión; la corrosión suprime menos de una capa de átomos del metal por día, lo que significa que llevaría más de un millón de años el oxidar totalmente un implante de titanio^{ibid 23}.

1.6. IMPLANTES DE TITANIO

El titanio y sus aleaciones han sido ampliamente usados para implantes quirúrgicos, principalmente cuando es necesaria una combinación de propiedades especiales, tales como: alta relación resistencia/peso, alta resistencia a la corrosión y alta resistencia mecánica. La biocompatibilidad del titanio es excelente, siendo considerado un metal inerte. Produce bajas velocidades de liberación de iones metálicos. Lo que significa, alta estabilidad química en el cuerpo humano. Una concentración normal de titanio en los seres humanos es de 0,2 ppm, en contraste con la toxicidad clínica que se ha observado en los tejidos del orden de

²³S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin, *Biomaterials*, 26 2005; 829–837

los 2000 ppm. En consecuencia el material no presenta una tendencia a causar reacciones celulares adversas o reacciones en el tejido adyacente al implante, aumentando su vida útil²⁴.

Las propiedades mecánicas del titanio comercialmente puro y sus aleaciones, permiten aplicaciones en el campo de la odontología, la ortopedia, neurología y cardiología.

En las cirugías ortopédicas, la tendencia actual y futura es no usar más los implantes de acero y cromo-molibdeno como implantes permanentes, sino como posibles temporales. A partir de este hecho, la elección de los implantes de titanio como implantes permanentes, ha dependido de la elección del lugar de implantación. Para implantes con altas exigencias de carga, estos metales son los más indicados. Tanto el titanio puro como sus aleaciones son utilizados en situaciones donde la prótesis está en contacto con el hueso, siendo el material más preferido en relación con los demás debido a su baja densidad²⁵.

Las excelentes propiedades demostradas del titanio tales como biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas, hacen que dicho material haya sido en los últimos años el más usado en aplicaciones biomédicas que involucran la utilización de implantes quirúrgicos. Sin embargo este hecho no es suficiente para reunir las características necesarias que se requieren en el diseño de un implante óseo capaz de realizar las funciones originales del hueso. Estas se refieren entre otras a la relación resistencia/peso del implante, factor importante en lo concerniente al diseño de un biomaterial que no retarde la remodelación y el sanado del hueso en la rehabilitación, y a la interacción entre el implante y el tejido

²⁴O. Zinger, P. F. Chauvy, D. Landolt, Scale-Resolved Electrochemical Surface Structuring of Titanium for Biological Applications, Journal of The Electrochemical Society, 2003; B495-B503

²⁵Y. Sul, C. B. Johansson, S. Petronis, A. Krozer, Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition, Biomaterials, 23 2002; 491–501

en la interfase, entendido esto como la respuesta biológica denominada osteointegración cuyas características se refieren a la capacidad del material a ser bioactivo y bioconductor del tejido biológico^{ibid 25}.

1.6.1 Propiedades del titanio

1.6.1.1. Metalurgia física

El titanio ocupa el 0.6 % de la corteza terrestre en gran parte en forma de dos minerales, rutilo (TiO_2) e ilmenita (FeTiO_3). Es un elemento de transición situado en el grupo IV de la tabla periódica. Puede formar compuestos bivalentes, trivalentes y tetravalentes. Esa característica de valencia variable es típica de los elementos de transición, ya que poseen orbitales internos incompletos.

El metal puro presenta baja densidad ($4,5 \text{ g/cm}^3$) que es cerca del 60% menor que la densidad del acero.

Con relación a su estructura, el titanio existe en más de una forma cristalina: estructura hexagonal compacta (HC) a temperatura ambiente y hasta $882,5 \text{ }^\circ\text{C}$, denominada fase alfa; y una estructura cúbica de cuerpo centrado (CCC), denominada fase beta que se transforma a $882,5 \text{ }^\circ\text{C}$. La fusión del titanio ocurre a $1672 \text{ }^\circ\text{C}$ ²⁶.

El titanio puro se agrupa en diferentes clases cuya principal diferencia se refiere a la cantidad de oxígeno y hierro presentes, especificados por las normas ASTM B 265, B 338 y B367. Las clases de mayor pureza son las que contienen menores

²⁵Y. Sul, C. B. Johansson, S. Petronis, A. Krozer, Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition, *Biomaterials*, 23 2002; 491–501

²⁶Moxson, V.S., Senkov, O.N., Froes, F.H., "Production and Applications of Low Cost Titanium Powder Products", *The International Journal of Powder Metallurgy*, 34 5, 45 – 53, 1998

cantidades de estos elementos intersticiales, poseen resistencia, dureza y temperatura de transición mas baja. Las impurezas intersticiales con radio atómico pequeño tales como el oxígeno, el hidrógeno y el nitrógeno, alteran significativamente las propiedades del titanio.

Tabla 2. Clasificación comercial del titanio de acuerdo con las normas ASTM B 265, B 338 y B 367

DESIGNACION ASTM	RESISTENCIA A LA TRACCION MPa	N (MAX,)	C (MAX,)	H (MAX,)	Fe (MAX.)	O (MAX.)
GRADO 1	290 - 410	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18
GRADO 2	390 - 540	0,03	0,10	0,015	0,30	0,25
GRADO 3	460 - 590	0,05	0,10	0,015	0,30	0,35
GRADO 4	540 - 740	0,05	0,10	0,015	0,50	0,40

Una formación de una fase alfa endurecida por esos elementos en el material, reduce la resistencia a la fatiga y la ductilidad, elevando la dureza y la resistencia mecánica.

1.6.1.2. Propiedades mecánicas del titanio

El titanio y sus aleaciones son ampliamente usados como materiales estructurales en diversos sectores industriales. Es un material no magnético, presenta un coeficiente de expansión térmica inferior a la del aluminio, su módulo de Young a temperatura ambiente es de 107 GPa, siendo este pequeño, comparado con el del acero inoxidable (200 GPa)²⁷.

1.6.2. Pulvimetalurgia del titanio

²⁷S.H. Yang, W.Y. Kim, M.S. Kim, Fabrication of unidirectional porous TiAl-Mn intermetallic compounds by reactive sintering using extruded powder mixtures, Intermetallics 11 2003; 849–855

Para la fabricación de estructuras porosas de titanio por sinterización de polvos compactados con material de relleno, las dificultades de producción de polvos de titanio comparativamente a otros materiales, ocurren debido a su alta reactividad, de esa manera los procesos de producción de polvos han presentado alto costo.

Los polvos de titanio a ser procesados vía metalurgia de polvos, pueden ser obtenidos por tres diferentes formas; finos de esponja de titanio, proceso hidrogenación/dehidrogenación, (HDH), proceso de electrodo rotativo de plasma REP²⁸.

Las temperaturas que se emplean para la sinterización de los polvos de titanio, son entre 900 °C y 1200°C, y las porosidades que se pueden lograr están, entre un valor mínimo de 20% y 50% dependiendo del material, presentándose una resistencia mecánica relativamente baja. Una siguiente compactación axial, presión isostática o compactación por laminado o extruido de los polvos posterior al sinterizado, incrementa la resistencia mecánica, aumentando las áreas de contacto de las partículas y su consecuente fusión incipiente²⁹.

1.6.3. El titanio como material biomédico

La capa de corrosión del titanio se forma de una forma espontánea ante la presencia de cualquier medio acuoso o en el aire, favoreciendo la bioactividad del material, este óxido es uno de los minerales mas resistentes, constituyendo una película densa que protege el metal de los ataques químicos, incluyendo el de los agresivos fluidos corporales, además de ser insoluble, no permite que se libere algún ión que pudiera reaccionar con moléculas orgánicas y, además los

²⁸Now, C. E. Wen, Titanium Foams Fabricated for Bone – Tissue Engineering Applications. Journal of Materials Research, 2004. (In press)

²⁹Donachie, Jr. M.J., "Powder Metallurgy". In: Titanium A Technical Guide, chapter 9, ASM International, USA, 1998

compuestos proteínicos que están presentes en el medio fisiológico reaccionan mucho mejor con el óxido de titanio, que si el material no tuviera esta capa de óxido. No solamente es importante el comportamiento pasivo del titanio frente al tejido y el hueso; si no que se ha demostrado que crece hueso dentro de el, si existe una condición de rugosidad o porosidad en su superficie, reacción que normalmente se atribuye solo a los así llamados materiales bioactivos. Este anclaje, constituye la mejor base posible para hacer de un implante poroso de titanio un elemento funcional, dado que puede soportar todo tipo posible de cargas, como fuerzas de tensión, compresión, deflexión y deslizamiento y además mantener sus características pasivas frente a un medio fisiológico³⁰.

El titanio se ha utilizado en el tratamiento de fracturas y en ortopedia durante más de 20 años sin que se haya documentado ningún caso de incompatibilidad. Existen también buenas razones para considerar este material como ideal para implantes dentales (intraóseos):

- el titanio es un metal reactivo. Esto significa que en presencia de aire, agua o cualquier otro electrolito se forma espontáneamente un óxido sobre la superficie del metal. Este óxido es uno de los minerales conocidos más resistentes, constituyendo una densa película que protege al metal de los ataques químicos, incluyendo el de los agresivos fluidos corporales.
- El titanio es "inerte" frente al tejido. La película de óxido en contacto con el tejido es prácticamente insoluble: y en concreto, no se libera ningún ion que pudiera reaccionar con moléculas orgánicas.

³⁰Fumio Watarai, Atsuro Yokoyama, Toshio Hiraic, Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application, Composites Science and Technology, 64 2004; 893–908

- El titanio posee buenas propiedades mecánicas. Su fuerza de tensión es muy parecida a la del acero inoxidable utilizado para implantes quirúrgicos que soportan cargas. Igualmente importante resulta el hecho de que el metal es resistente y maleable lo que le hace insensible a las cargas de choque y asegura que un implante fuertemente cargado, ceda pero no fracase.
- El titanio es un material bioactivo porque no se comporta simplemente de forma pasiva frente al tejido y el hueso: crece hueso dentro de la superficie rugosa y se une al metal. Este anclaje a menudo denominado osteointegración, constituye la mejor base posible para un implante funcional, dado que puede soportar todo tipo posible de cargas como fuerzas de tensión, compresión y deslizamiento.

1.6.3.1. Comportamiento del titanio en un ambiente fisiológico

El óxido de titanio es una sustancia mucho más estable que el titanio metal o que sus iones en disolución. La energía de reacción liberada cuando se oxida el titanio es incluso mayor que la necesaria para descomponer el agua, razón por la cual la reacción de formación de óxido siempre es espontánea. El óxido producido espontáneamente forma siempre una fina capa sobre el metal de unos 3 nm o 20 capas atómicas de espesor.

La solubilidad de los óxidos metálicos en electrólitos, es variable. La solubilidad del óxido de titanio activo (recién precipitado), se puede decir que es soluble en ácidos con un pH inferior a 2 y en disoluciones fuertemente alcalinas; en disoluciones neutras la solubilidad es sólo 3 micromolar (esto equivale a una molécula de hidróxido de titanio en 19 millones de moléculas de agua). La química nos enseña también que lo que se disuelve es el hidróxido no cargado eléctricamente.

En experimentos en vivo se han hallado concentraciones similares de titanio. Han sido interpretadas como pérdida de metal en forma de iones; esto no es correcto ya que la química analítica estándar no puede distinguir el estado químico (especie) de un elemento disuelto. Es importante diferenciar entre iones y especie neutra en disolución ya que sólo pueden reaccionar los primeros, por ejemplo con proteínas. En el caso del titanio la concentración de ion disuelto es sólo de 0,1 nanomolar, 10.000 veces inferior a la de la especie neutra. Esta concentración es también 100 veces inferior a la del ion hidrógeno a pH 7, lo que quiere decir que la probabilidad de que el titanio se una a la molécula orgánica es siempre muy pequeña.

Los seres humanos ingieren en su dieta diaria una considerable cantidad de titanio bajo muchas formas químicas, aproximadamente un 40% de la cantidad total ingerida, es metabolizada (unos 300 microgramos por día). Aunque estos datos puedan no ser exactos, resulta ser evidentemente una cantidad mucho mayor (unas 10.000 veces) que la que pueda ser liberada por la oxidación de un implante de titanio. Por lo tanto, la presencia de un implante de titanio es irrelevante en relación con la carga total de titanio en el organismo y no aparecen reacciones sistémicas (alergia) ni depósito en órganos. Además, su semi-vida biológica (320 días) es demasiado breve para que el titanio se acumule en el organismo. Si se comparan los análisis de titanio para el conjunto del organismo o para el tejido muscular resulta obvio algún tipo de correspondencia; más aún, la concentración de titanio hallada en el tejido es idéntica a la solubilidad de saturación del óxido, o sea, el máximo nivel posible. Simplemente, ya no puede disolverse más óxido, lo que significa que si un cuerpo extraño en forma de implante de titanio es añadido al sistema, no se disolverá su óxido superficial. El metal, descrito en términos utilizados en protección radiológica, ni está "disponible"¹ ni es "transportable". Esto explica, con base a principios químicos, por qué el titanio es inerte en el tejido corporal.

La cantidad de titanio hallada en tejidos adyacentes a implantes de titanio explica porqué las concentraciones observadas a menudo son mucho mayores que los niveles normales para el titanio en tejidos alrededor de implantes únicos y, en particular, en relación con láminas de fractura. Se observa impregnación tisular intercelular e intracelular: el origen son residuos del tratamiento de la superficie implantada o productos de arrastre mecánico dado que los implantes están en contacto. A pesar de esta impregnación la función celular no estaba alterada. Incluso las pequeñas partículas de arrastre son inertes³¹.

1.6.3.2 Comportamiento corrosivo del titanio y sus aleaciones

El titanio puro o sus aleaciones, no exhiben un potencial de rompimiento de capa o potencial de picado en un rango de potenciales experimentados en un medio ácido característico del cuerpo humano, indicando que sus capas de óxido pasivas son muy integrales y muy protectoras, previniendo la corrosión. Esto resulta en una mínima liberación de iones o productos residuales dentro del sistema biológico, con lo cual se puede clasificar este material como biológicamente inerte o electroquímicamente pasivo en un amplio rango de combinaciones biológicas relevantes de potencial pH.

1.6.3.3 Compatibilidad biológica del titanio

Se han realizado intentos de comparación del titanio con las cerámicas de óxido de aluminio y los así llamados materiales bioactivos tales como el biocristal y la hidroxiapatita. Sin embargo, esto no es del todo correcto, ya que ni el metal en sí mismo ni sus iones en disolución son lo que se cuestiona. El comportamiento químico del titanio viene determinado únicamente

³¹W. Pompe, H. Worch, M. Epple, Functionally graded materials for biomedical applications, Materials Science and Engineering, A 362 2003; 40–60

por su óxido superficial. El conjunto de los datos fisiológicos disponibles debe interpretarse teniendo en cuenta este hecho.

De acuerdo con Hendí, el hecho de que se forme una unión entre el hueso y el titanio conlleva la pregunta de si existe algún tipo de estímulo para la inserción ósea o bioactividad. Un material bioactivo induce en su superficie una reacción biológica específica que trae como resultado que se forme una unión entre el implante y el tejido o hueso. El titanio no encaja en esta clasificación debido a que el metal con su óxido protector es inerte frente al tejido y no es movable ni está disponible. El vehículo para la inserción de hueso radica en algún otro punto, probablemente en procesos químicos específicos de superficie.

Albrektsson utilizó microscopía electrónica de alta resolución para estudiar la interfase hueso-titanio. Encontró una capa de material matriz de unos 20 nm de espesor y luego, a una distancia de unos 100 nm, fibras de colágeno altamente mineralizadas; en medio, las fibrillas y los depósitos minerales no estaban organizados. Los principales componentes de la sustancia amorfa ósea eran proteoglicanos, moléculas gigantes de aproximadamente el mismo tamaño que la zona de contacto. Los bioquímicos han identificado a estas sustancias como el "pegamento" entre células y entre células y otras superficies, incluyendo a las de los cuerpos extraños. El "pegado" del tejido o de las biomoléculas al titanio o, más correctamente, a su superficie, es característico. Aparte de aquí, sólo se observa sobre las así llamadas sustancias bioactivas (biocristales, hidroxiapatita), pero no en conjunción con plásticos, óxido de aluminio u otros metales usados en cirugía ósea³².

³²W. A. Albrektsson T, Andersson B. Design and surface characteristics of 13 commercially available oral implant systems, *Int J Oral Maxillofac Implants*, 8 1993; 622-633

La superficie de un óxido metálico se halla normalmente hidroxilada; esto es, los ligandos metálicos libres en la superficie de la red cristalina, rompen moléculas de agua y saturan o neutralizan su fuerte carga positiva con iones hidroxilo cargados negativamente. En el caso del óxido de titanio, por cada molécula de agua disociada se producen dos grupos hidroxilo que se posicionan de forma diferente sobre la superficie y originan un carácter ácido o básico en su entorno. Estas formas anfotéricas o bipolares pueden funcionar como tenazas o pinzas, de aquí el término quelato. Una característica importante de los materiales anfotéricos es su punto isoeléctrico. Esto es la medida del valor de pH para el que las cargas positivas y negativas están exactamente equilibradas.

El punto para el óxido de titanio es de un pH aproximado a 6,2. Los aminoácidos, los elementos formadores elementales de todas las moléculas biológicas, son también bipolares; son anfóteros que pueden reaccionar como ácidos (debido a los grupos carboxilo) o como bases (debido a los grupos amino). Estos iones híbridos constituyen naturalmente mediadores ideales para la adsorción química, formando un fuerte doble enlace con el óxido de titanio hidroxilado anfotérico. Esta reacción ha sido confirmada a través de espectroscopia foto electrónica. Resulta también interesante destacar que la hidroxiapatita tiene un punto isoeléctrico (pH ~7) similar al del óxido de titanio hidroxilado. Esta relación entre propiedades eléctricas y adsorción es muy importante en relación con la inserción observada del hueso y tejido al titanio; por decirlo simplemente, "parece que los errores del tejido vivo hacen reactivo al titanio frente al mineral óseo"³³.

1.7. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE MATERIALES USADOS EN IMPLANTES

³³ Y. Li., G. Rao, L. Rong, Yi. Li, Effect of pores on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid, Materials Science and Engineering, A363 2003; 356-359

Las técnicas electroquímicas que se pueden utilizar para monitorear los procesos de corrosión en los biomateriales metálicos se han venido incluyendo en los protocolos y normas que manejan criterios aceptación de materiales usados en la fabricación de implantes. Estas técnicas, al igual que en otro tipo de evaluaciones de materiales de uso industrial, se dividen en: técnicas de corriente directa y en técnicas de corriente alterna, las cuales suministran información necesaria para entender con mayor precisión el fenómeno de corrosión o deterioro electroquímico de los biomateriales. Estas técnicas incluyen curvas de Resistencia a la Polarización, Extrapolación de Tafel, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y curvas de polarización potenciodinámica cíclica³⁴.

La velocidad de corrosión, la cual se halla obteniendo la corriente de corrosión, i_{corr} , ya sea por medio de las medidas de resistencia a la polarización lineal o de espectroscopia y con el uso de la extrapolación de Tafel, en el potencial libre de corrosión E_{corr} por medio de las curvas de polarización.

Los gráficos de Nyquist obtenidos de las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica nos dicen si el mecanismo es controlado por transferencia de carga, difusión o adsorción³⁵.

1.7.1. Extrapolación de Tafel

En las curvas de polarización se aplica un barrido de potencial de menos a más 250 mV con respecto al potencial de corrosión y se tienen en cuenta los datos derivados de la polarización anódica y catódica. El barrido de potencial se gráfica en función del logaritmo de la densidad de corriente obtenida (E vs Log i). En las

³⁴William DF. Corrosion of implant materials. Ann Rev Mater Sci 1976, 6:237–265.

³⁵K. M, Williams R, Williams D. The corrosion behaviour of Ti–6Al–4V, Ti–6Al–7Nb and Ti–13Nb–13Zr in protein solutions, Biomaterials 1999;20:631–647.

curvas de polarización a altos valores de corriente se obtienen unos segmentos lineales, estos segmentos son conocidos como las regiones de Tafel donde la corriente aplicada es igual a la diferencia de las corrientes de reducción y oxidación del proceso; aquí se hallan las pendientes anódica y catódica y la extrapolación de estos segmentos al potencial de corrosión permite encontrar la densidad de corriente de corrosión. Las regiones de Tafel son identificadas, cerca de ± 50 mV del potencial de corrosión o de circuito abierto³⁶.

En el potencial de corrosión las velocidades de las reacciones catódica y anódica son iguales y puede ser medida la corriente de corrosión.

1.7.2. Resistencia a la polarización Lineal

Un método más exacto para encontrar la corriente de corrosión es usar la técnica de Resistencia a la Polarización Lineal (LPR), junto con los datos de las pendientes de Tafel anódica y catódica. La LPR, se define como la tangente de la curva de polarización (E Vs I) en el potencial de corrosión, basándose en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un pequeño entorno del potencial de corrosión, E_{corr} .

$$R_p = (dE/di)_{E=E_{\text{corr}}} \quad (6)$$

Este método tiene la ventaja de requerir solo la aplicación de polarizaciones pequeñas, que en la mayoría de los casos no alteran la superficie del electrodo de trabajo o material de prueba. Consiste en aplicar mediante un potenciostato un potencial de ± 20 mV alrededor del potencial de reposo y obtener una respuesta de corriente lineal con el voltaje. Con la resistencia a la polarización (R_p) y las

³⁶ Tait W. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. Racine, WI: Pair O Docs Publications, 1994. p. 33–74.

pendientes de Tafel a partir de las curvas de polarización, la densidad de corriente de corrosión se puede hallar por la ecuación de Stern-Geary:

$$I_{\text{corr}} = 10^6 \cdot B / R_p \quad (7)$$

$$B = B_a \cdot B_c / 2.303 \cdot (B_a + B_c) \quad (8)$$

Donde:

I_{corr} = Densidad de corriente de corrosión [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

B_a = Pendiente de Tafel anódica [V]

B_c = Pendiente de Tafel catódica [V]

R_p = Resistencia a la polarización [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]

La velocidad de corrosión está dada por:

$$V_{\text{corr}} = 3.27 \times 10^{-3} \cdot (I_{\text{corr}} P_E / \rho) \quad (9)$$

Donde:

V_{corr} = Velocidad de corrosión [mpy]

P_E = Peso equivalente del material [g]

ρ = Densidad del material [g/cm^3]

1.7.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

El método de impedancia proporciona una información amplia, ya que permite deducir el comportamiento de la interfaz metal-solución como una red de elementos resistivos y capacitivos, ya que el diagrama de impedancias ofrece una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar.

Esta técnica se caracteriza por utilizar una señal de corriente alterna para excitar el electrodo de trabajo, a una amplitud de voltaje de ± 20 voltios y un barrido de frecuencia desde 0.1 mHz hasta 100 KHz. Cuando la corriente alterna atraviesa la interfaz del electrodo esta se divide en dos partes: una corriente motivada por el comportamiento capacitivo de la interfaz y la otra como una corriente de transferencia que se refiere al intercambio de cargas de las reacciones electroquímicas. Para analizar la variación de la impedancia con la frecuencia, se recurre al concepto de circuito equivalente.

Mediante la técnica de EIS se pueden determinar los valores de resistencia a la transferencia de carga, que se puede sustituir en la ecuación de Stern-Geary, al igual que en la técnica de resistencia a la polarización lineal, y obtener un valor de la velocidad de corrosión. Para el registro de los datos de EIS, se utilizan los gráficos de Nyquist, Bode y formatos de Admitancia³⁷.

A continuación se discutirán para un sistema de electrodo simple modelado por un circuito eléctrico equivalente como el mostrado en la Figura 3. Aquí la impedancia se define como:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (10)$$

Donde:

Z' = Componente de impedancia real o en fase

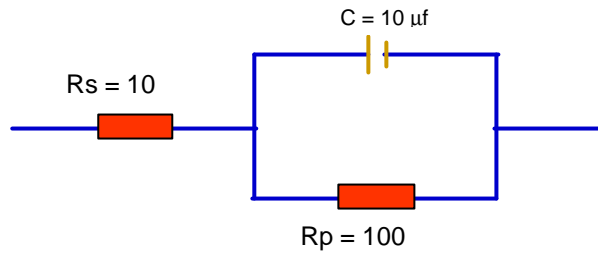
Z'' = Componente de impedancia imaginaria o fuera de fase

$$j^2 = -1$$

³⁷N. Ibris, J. C. Mirza Rosca, EIS study of Ti and its alloys in biological media, journal of Electroanalytical Chemistry 526 2002; 53-62

La magnitud de la impedancia o modulo como $|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2$ y el componente imaginario de la impedancia es:

Figura 3. Modelo de circuito eléctrico equivalente de un electrodo simple sometido a corrosión



$$Z'' = -1 / (2\pi fC) \quad (11)$$

Donde:

f = Frecuencia en ciclos por segundo (Hertz, Hz, donde 1Hz es igual a 2π radianes/segundo y $\omega = 2\pi f$, las unidades para ω son radianes/segundo), C = Capacitancia en faradios

El ángulo de fase, ϕ , es definido como:

$$\phi = \text{arc tan } (Z''/ Z') \quad (12)$$

La admitancia Y está dada por:

$$Y = 1/Z = Y' + jY'' \quad (13)$$

Donde:

Y' = Componente de admitancia real o en fase

Y'' = Componente de admitancia imaginario o fuera de fase

En el formato de Nyquist se grafica en el plano complejo, el componente real de impedancia se grafica sobre la abscisa y el negativo del componente imaginario se grafica sobre la ordenada; Los valores positivos del componente real de la impedancia se registra a la derecha del origen paralelos al eje x y los valores negativos del componente imaginario de la impedancia se registran paralelos al eje y ^{ibid 37}.

La Figura 4 muestra un gráfico de Nyquist correspondiente al circuito equivalente de la Figura 3, donde la frecuencia de los datos no se muestra explícitamente. La magnitud del componente real de impedancia incrementa cuando se aleja del origen y los puntos de alta frecuencia se localizan cerca al origen de la gráfica, mientras que los puntos de baja frecuencia corresponden a un incremento en magnitud de los componentes de la impedancia.

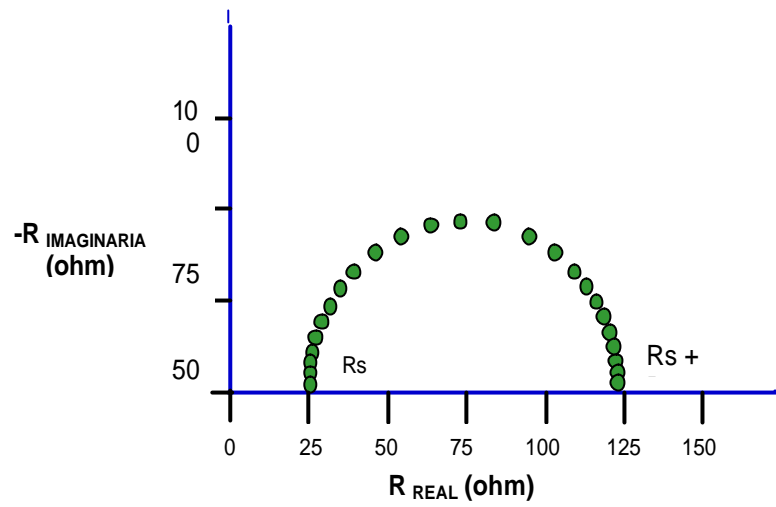
De los datos de impedancia mostrados en la Figura 4, la distancia desde el origen hasta el primer intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia de la solución, R_s y la distancia entre el primer y segundo intercepto con la abscisa corresponde a la resistencia a la polarización, R_p .

Los datos de impedancia electroquímica, también pueden ser reportados en dos tipos de gráficos de Bode. En el primer caso, el logaritmo en base 10 de la magnitud de la impedancia o modulo $|Z|$ se registra sobre el eje y, y el incremento en la frecuencia se registra a la derecha del origen, paralelo al eje x.

La Figura 5 muestra un gráfico típico; la magnitud de la impedancia a alta frecuencia corresponde a la R_s y la diferencia en magnitud entre la alta y baja frecuencia, denominada región de frecuencia independiente de la magnitud de la impedancia, corresponde a la R_p .

ibid 37

Figura 4. Gráfico de Nyquist para el circuito de la Figura 3



Estas resistencias son idénticas a las encontradas en el formato de Nyquist. En el segundo tipo de gráficos de Bode, Figura 6, el negativo del ángulo de fase, $-\phi$, se registra sobre la ordenada y el logaritmo base 10 de la frecuencia se grafica sobre la abscisa.

Figura 5. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito de la figura 3

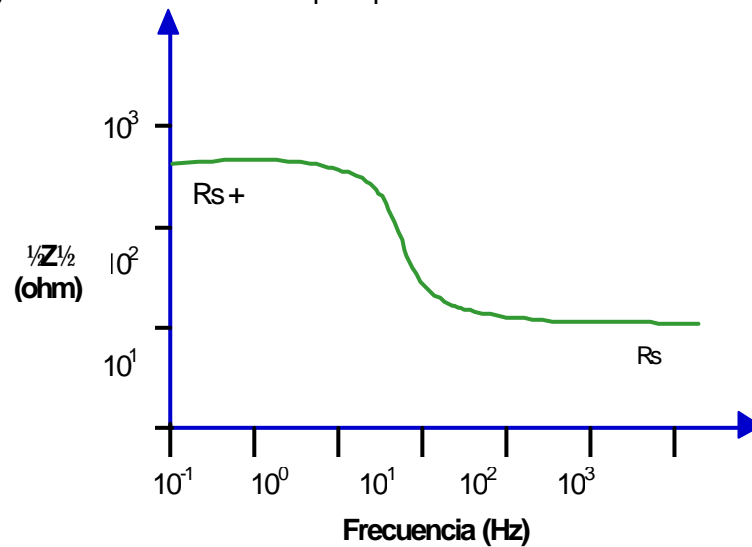
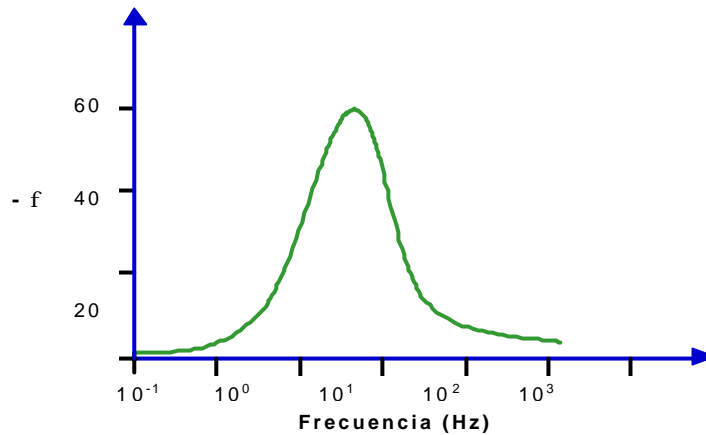


Figura 6. Gráfico de Bode típico para el modelo del circuito de la figura 3



1.7.4. Polarización potenciodinámica cíclica

Uno de los mejores métodos para evaluar la corrosión de los implantes metálicos, es por medio de ensayos de polarización cíclica, los cuales permiten evaluar materiales que presentan histéresis bien definidas, como el titanio.

Algunos autores han planteado en sus trabajos donde han usado las curvas de polarización cíclica para evaluar materiales porosos de titanio, que el potencial de corrosión de reversa de las muestras con mayor porosidad cuando están en contacto con un fluido fisiológico, es más bajo que el potencial de reversa de las muestras con menor porosidad, atribuyendo este hecho a la mayor cantidad de poros pequeños en las muestras con baja porosidad, que en las de mayor porosidad, estableciendo que se genera un agotamiento del oxígeno en los poros pequeños por estancamiento de la solución de prueba dentro del material, produciendo un impedimento al flujo de iones, con lo cual no se puede regenerar correctamente la capa de pasivación del titanio poroso³⁸.

³⁸ Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2002. John Wiley & Sons

2. METODOLOGIA

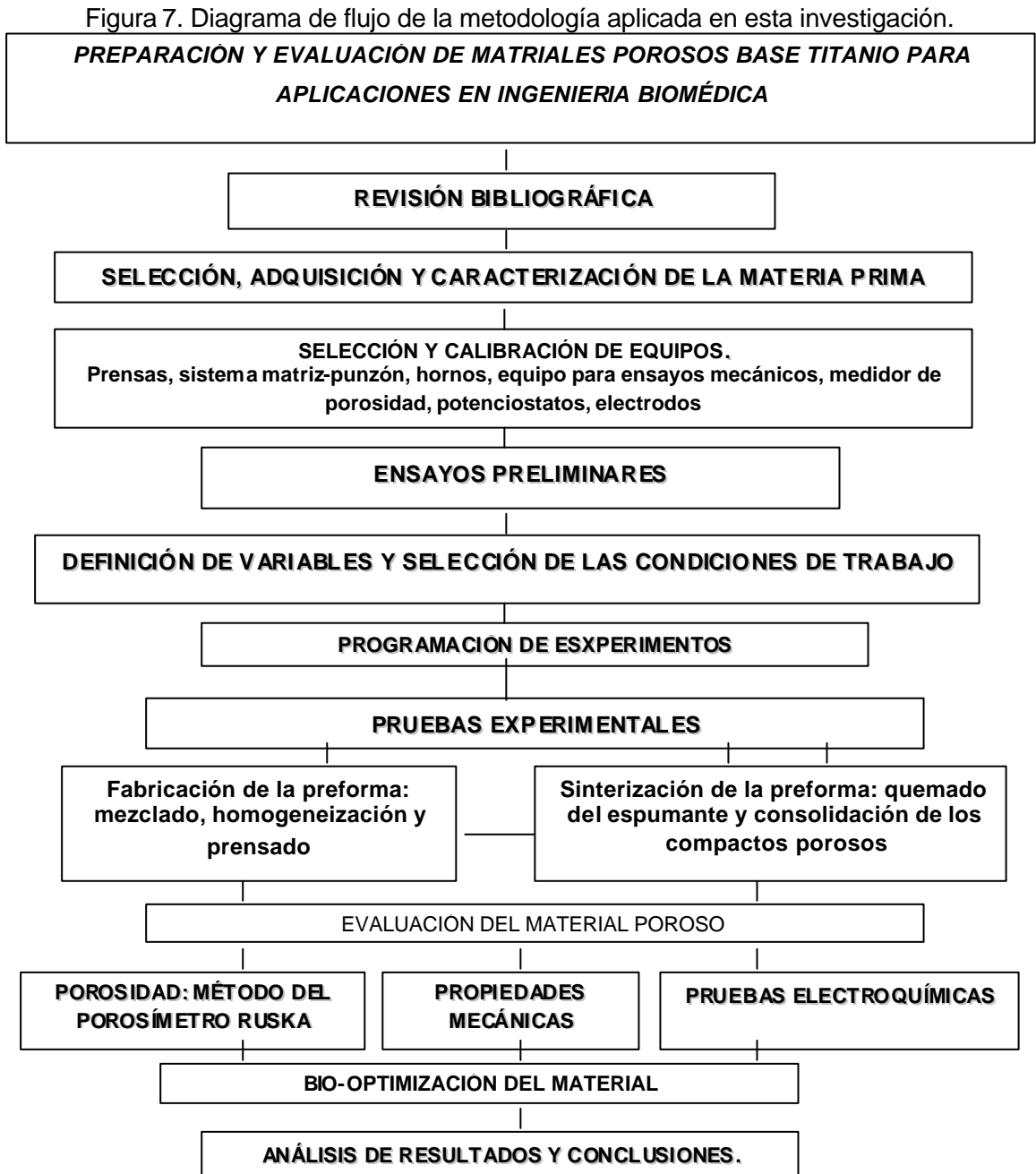
La metodología empleada en esta investigación se ha enfocado en dos aspectos: el primero tiene que ver con la obtención y evaluación de la porosidad, resistencia a la ruptura transversal y optimización del módulo de Young con respecto al del hueso humano, de materiales porosos base titanio, mediante un método pulvimetalúrgico que consistió en la sinterización de polvos de titanio, previamente mezclados y compactados uniaxialmente con un material de relleno temporal. El segundo aspecto tiene que ver con la evaluación electroquímica que se realizó al material poroso de titanio según criterios de aceptación usados para la evaluación de biomateriales metálicos, mediante el uso de métodos electroquímicos de resistencia a la polarización lineal, impedancia electroquímica, extrapolación de Tafel y polarización potenciodinámica cíclica. Los resultados obtenidos servirán para obtener conocimientos en cuanto al manejo del método pulvimetalúrgico propuesto sobre la obtención de compactos porosos de titanio para aplicaciones en implantes óseos y para dilucidar e interpretar el manejo de técnica electroquímicas aplicadas en la evaluación de biomateriales. Esta investigación se realizó siguiendo las etapas descritas en la figura 7. Una breve descripción de cada una de las etapas desarrolladas, se hace a continuación:

2.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta primera etapa de la investigación se revisaron los trabajos realizados en el campo de los biomateriales de titanio. En forma general, los artículos, simposios, congresos y textos se organizaron en una base de datos, donde se constató la información. La fundamentación teórica de esta investigación se desarrolló durante todas las etapas del proyecto, además se contactó a investigadores de otras universidades, expertos en el tema de investigación.

2.2. PLAN DE ACTIVIDADES

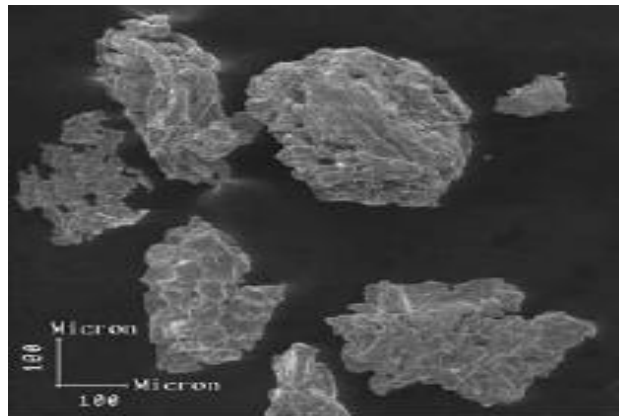
Las actividades realizadas en esta investigación están esquematizadas en el siguiente diagrama:



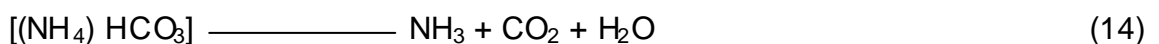
2.3. MATERIAS PRIMAS

La materia prima utilizada para la obtención de los compactos porosos fueron polvos de titanio con un 99,7% de pureza obtenido como finos de esponja de titanio con una granulometría fija de 65 μm y con una forma irregular. La masa específica de los polvos de titanio es de 2,319 g/cm^3 y su punto de fusión es de 1675 $^{\circ}\text{C}$. Fabricado por la empresa micron-metals e importado por la empresa Atlantic-Equipment.

Figura 8. Morfología de los polvos de titanio, tal como fueron recibidos
* Especificación suministrada por el fabricante – ATLANTIC EQUIPMENT – MICRON METALS - USA



El espumante o formador de poro fue el bicarbonato de amonio $(\text{NH}_4) \text{HCO}_3$, el cual tiene las siguientes características: forma irregular, color blanco, descomposición en aire por encima de 60 $^{\circ}\text{C}$, tamaños entre 500 μm y 1000 μm y baja resistencia a la atrición. La elección de este material se hizo teniendo en cuenta que no reacciona con el titanio, que es relativamente fácil de eliminar y por su forma irregular. La siguiente reacción representa la descomposición del bicarbonato de amonio:



2.4. SELECCIÓN Y CALIBRACIÓN DE EQUIPOS

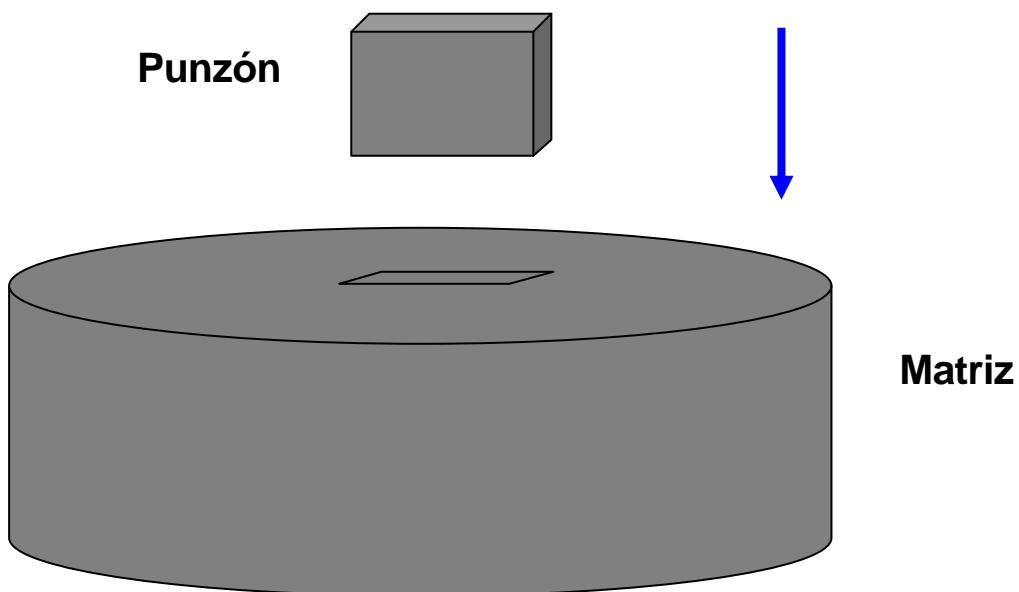
Corresponde a la elección y calibración realizada de los equipos necesarios para compactar, sinterizar, y evaluar el material poroso.

2.4.1 Equipo para la compactación de los polvos

Se realizó en una prensa hidráulica de 50 toneladas, la cual se adaptó para realizar una compactación uniaxial.

Para obtener las preformas se construyó un molde o sistema matriz – punzón en acero para herramientas, al cual se le realizó un tratamiento térmico de temple y revenido para obtener una dureza superficial de aproximadamente 58 a 60 Rockwell C. El diseño del sistema descrito se tomó y adaptó a partir de la norma ASTM B 528- 97 (31,5 mm x 12,7 mm).

Figura 9. Representación del sistema matriz-punzón con el cual se compactaron los mezclas de polvos de titanio con carbonato de amonio.



2.4.2. Equipo para la eliminación del espumante y para la sinterización de los polvos compactados

Para la sinterización de las preformas se usó un horno de zonas con resistencias, en cuyo interior se adaptó un reactor de acero inoxidable resistente a las altas temperaturas. Este horno fue calibrado en 2 zonas entre 800 °C y 1400 °C.

Para evitar la reacción de gases y principalmente el oxígeno se adaptó una alimentación continua de gas inerte de argón, cuyo flujo a través del reactor permitió evacuar convenientemente los gases de combustión hasta una trampa de soda cáustica, tanto de la descomposición de la sal como de la sinterización de las preformas de titanio.

Figura 10. Horno empleado en la sinterización de las preformas de titanio



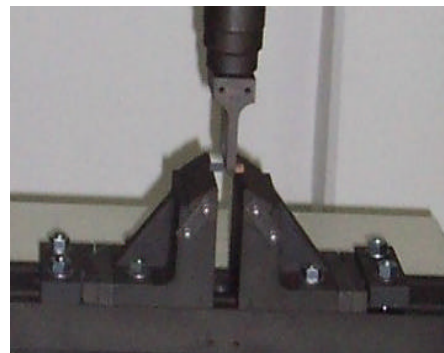
2.4.3. Equipo para los ensayos mecánicos

Se realizó en un equipo con accionamiento eléctrico marca AUTOGRAPH AG-I SHIMADZU con capacidad de hasta 25 toneladas, para los ensayos de resistencia a la ruptura transversal, se usó un montaje que constó de una celda de carga de 1KN, con sistema para mediciones de resistencia a la ruptura transversal (apoyos con separación de 24 mm y punzón de 10 mm de diámetro) y una velocidad de avance de 5 mm/min. Los datos y curvas fueron adquiridos por medio de un software por computador.

Figura 11. a. Equipo donde se realizaron los ensayos de resistencia a la ruptura transversal en las probetas porosas de titanio; b. Detalle del montaje de la prueba



a.



b.

Este ensayo se realizó según la norma ASTM B 528 – 97.

2.4.4. Equipo para medición de porosidad

Para la medición de la porosidad de las muestras porosas se empleó el método del porosímetro Ruska. Este método se basa en la Ley de Boyle. Las medidas obtenidas son valores de porosidad efectiva. El aparato mide volúmenes de desplazamiento de un pistón que luego son convertidos a cm^3 usando curvas de calibración. La determinación de la porosidad consiste de la medida del volumen del sólido, seguida de una medida del volumen total de la muestra, incluida la medida del volumen de poros.

Figura 12. Porosímetro Ruska para medir la porosidad interconectada de los compactos porosos de titanio



2.4.5. Calibración de electrodos, celdas, equipos electroquímicos y electrolito.

Se emplearon como electrodos de referencia, electrodos de plata/cloruro de plata y contraelectrodos de grafito. Estos fueron calibrados con respecto a otros electrodos idénticos, cada par de electrodos fue sumergido en un electrolito

(solución de NaCl 3%), midiendo la diferencia de potencial entre los dos electrodos, bajo el criterio de no ser mayor esta diferencia a 3 mV.

Las celdas que se usaron fueron celdas planas de tres electrodos. El potenciostato GAMRY usado para los ensayos electroquímicos se calibró bajo norma ASTM – G5, y los valores reportados durante la calibración estaban dentro del rango permitido por la norma.

2.5. DEFINICIÓN DE VARIABLES Y SELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE ENSAYO

A partir de las pruebas preliminares y con la ayuda de una herramienta estadística de experimentos, se definieron las variables a tener en cuenta en esta investigación.

Mediante la aplicación de este diseño se analizó el comportamiento mecánico y electroquímico del material obtenido y su relación con las variables de procesamiento.

Para la primera fase de experimentos se requirieron de 32 muestras con su respectiva contramuestra y muestras de repetición.

Para la segunda fase, se seleccionaron 13 muestras y se repitieron 2. Para la codificación de las muestras en la primera fase, se tendrá en cuenta los valores de % de porosidad, presión de compactación, temperatura de sinterización y tiempo de sinterización, respectivamente. Un ejemplo de esta condición es: M1(20,147,900,2). Para la codificación de la segunda fase, se tendrá en cuenta el número dado a la muestra en la primera fase, la porosidad obtenida y el módulo de elasticidad obtenido. Un ejemplo de esta condición es: M1 (54,1 .5).

En la tabla 3 se presentan las variables tanto de la fase que correspondió a la fabricación de las probetas, como de la fase que correspondió a la evaluación electroquímica y en la tabla 4 se presentan las condiciones de ensayo elegidas para esta investigación.

Tabla 3. Selección de variables a partir de ensayos preliminares

FASE I		
VARIABLES INDEPENDIENTES	VARIABLES DEPENDIENTES	VARIABLES CONSTANTES
<ul style="list-style-type: none"> ▪ % en volumen de formador de poro ▪ Presión de compactación ▪ Temperatura de sinterización ▪ Tiempo de sinterización 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Porosidad ▪ Densidad ▪ Resistencia mecánica ▪ Módulo de rigidez 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tamaño de los polvos ▪ Forma de los polvos ▪ Atmósfera en el horno
FASE II		
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Porosidad ▪ Módulo de rigidez 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Resistencia a la polarización ▪ Potencial de corrosión ▪ Corriente de corrosión ▪ Potencial de protección 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Electrolito ▪ pH ▪ Temperatura ▪ Agitación

Tabla 4. Selección de las condiciones de ensayo

FASE I. 4 VARIABLES A 2 NIVELES (2 ⁴)				
Variable	Nivel inferior	Nivel superior	Nivel medio	Nivel extremo
% en volumen de formador de poro	20	50	30 y 40	10 y 60
Presión de compactación Mpa	147	294	196 y 245	123 y 343
Temperatura de sinterización °C	900	1200	1050 y 1150	850 y 1250
Tiempo de sinterización en horas	2	4	2.4 y 3.2	5
FASE II. 2 VARIABLES A 2 NIVELES (2 ²)				
Porosidad %	~20	~50	~30 y ~40	~60
Módulo de elasticidad Gpa	~1	~ 5.5	~2.7 y 3.5	~

Este diseño sirvió para obtener probetas de titanio con diferentes porosidades, argumentadas, en las variables de procesamiento y para determinar la relación que existe entre las porosidades obtenidas, sus propiedades mecánicas y su resistencia electroquímica, evaluada siguiendo protocolos de aceptación de biomateriales.

2.6. ENSAYOS EXPERIMENTALES

A continuación se describen los ensayos experimentales que se realizaron en esta investigación, desde la fabricación de la preforma porosa, hasta la evaluación superficial, mecánica y electroquímica del material.

2.6.1. Preparación de las preformas

Se realizó un mezclado en porcentaje en volumen de los polvos de titanio con los polvos de bicarbonato de amonio según la regla de fases descrita por la siguiente fórmula:

$$\%fp = \%t / [((1 - a) \rho_{Ti} / a \times \rho_{fp}) + 1] \quad (15)$$

$$\%Ti = \%t / [(a \times \rho_{fp} / ((1 - a) \times \rho_{fp}) + 1] \quad (16)$$

Donde:

$$\%fp: \text{porcentaje de carbonato de amonio} \quad (17)$$

$$\%t: \text{porcentaje de polvos totales} \quad (18)$$

$$\rho_{Ti}: \text{densidad del titanio} \quad (19)$$

$$\rho_{fp}: \text{densidad del carbonato de amonio} \quad (20)$$

Se adicionó estearato de zinc como lubricante al 3% en peso. La homogeneización se realizó en un eje de revolución de un molino a 40 rpm durante 1 hora antes de prensar.

La compresión se realizó a una velocidad de carga de 1 tonelada/minuto, las alturas de las preformas se calibraron hasta ~6,35 mm a partir de la expresión:

$$C = V_{\text{probeta}} / V_{\text{polvos}} \quad (21)$$

Donde C es una constante de proporcionalidad que relaciona el volumen de la probeta obtenida con el volumen de llenado de la matriz. Se obtuvieron además curvas de compresibilidad para mezclas con 20% y 50% de espumante para

determinar el comportamiento de la mezcla de polvos los límites máximos y mínimos de presión de compactación uniaxial según la norma ASTM ISO 3927-1985.

2.6.2. Sinterización de las preformas

Se realizó a temperaturas entre 900 °C y 1250 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, sometiendo el material a temperaturas por encima de la temperatura de transición de titanio alfa a titanio beta (882.3 °C). El ciclo de sinterización (calentamiento, mantenimiento y enfriamiento), se realizó completamente bajo atmósfera de argón. Los gases de combustión, tanto de la eliminación del carbonato de amonio como de la sinterización, fueron evacuados continuamente hacia una trampa de soda cáustica con el flujo del gas inerte.

2.6.3. Ensayos mecánicos

Los parámetros de resistencia mecánica del material y de, módulo de elasticidad, se calcularon a partir de las siguientes expresiones:

$$\text{Resistencia en flexión} = 3FL/2wh^2 \text{ [MPa]} \quad (22)$$

$$\text{Módulo de elasticidad} = L^3 F/4wh^3d \text{ [GPa]} \quad (23)$$

Donde:

F: es la carga máxima en el ensayo de flexión a tres puntos en Newton

L: es la longitud entre puntos en metros

W: es el ancho de la probeta en metros

h: es la altura de la probeta en metros

d: es la deformación sufrida por la probeta hasta la carga máxima en metros.

La densidad real se obtuvo a partir de la relación entre la densidad teórica y la porosidad medida del compacto poroso:

$$\text{Densidad real} = \text{densidad teórica} (1 - \% \text{ porosidad}) = \text{densidad en verde} / (1 - \rho/L/L_0)^3 \quad (24)$$

2.6.4. Ensayos electroquímicos

Para la evaluación electroquímica *in Vitro* se preparó como solución acuosa de prueba, una solución Ringer compuesta de 8.6 g/l de NaCl, 0.374 g/l de KCl, 0.374 g/l de CaCl₂ y 2.44 g/l de NaHCO₃, hasta alcanzar un pH entre 6.7 y 7.4. Los electrodos de trabajo fueron limpiados en baño ultrasónico y fueron preparados superficialmente hasta lija 600 antes del ensayo. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron la resistencia a la polarización lineal, extrapolación de Taffel, espectroscopia de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámica cíclica según el criterio de aceptación de biomateriales metálicos, seguido por la norma ASTM F2129. Estos parámetros fueron comparados con los obtenidos con una probeta de titanio puro obtenida por fundición. Esta probeta fue preparada superficialmente bajo las mismas condiciones que las probetas porosas.

A continuación se resumen algunas de las condiciones programadas en los ensayos electroquímicos.

Resistencia a la polarización:

escaneo: -0.02 V a 0.02 V, 0.16 mV/s, 1 s/punto

Polarización cíclica:

escaneo positivo: -0.5 V a 1.5 V, 5 mV/s, 1 s/punto

escaneo en reversa: 1.5 V a 0 V, 2.5 mV/s, 1 s/punto

Espectroscopia de impedancia electroquímica:

frecuencia inicial: 100000 Hz

frecuencia final: 0.01 Hz

2.6.5. Caracterización superficial y microestructural

La superficie específica está expresada en términos de área por unidad de masa (cm^2/gr). Este parámetro se calculó de la siguiente forma:

Superficie específica = (Área /unidad de volumen)/masa real =

$$= 2(a^{-1} + l^{-1} + e^{-1})/m_{\text{real}} \quad (25)$$

$$\text{Área (probeta)} = 2 \times a \times l + 2 \times a \times e + 2 \times l \times e \quad (26)$$

$$\text{Volumen (probeta)} = a \times l \times e \quad (27)$$

$$\text{Masa real} = m_{\text{real}} \times \text{Volumen (probeta)} \quad (28)$$

a: ancho; l: longitud; e: espesor

2.6.5.1. Distribución y forma de poros

Para evaluar los parámetros superficiales de distribución y forma de poros, se realizaron tomas de fotografías en un microscopio estereográfico y se realizó una caracterización por medio de un procedimiento que consistió en un conteo geométrico de poros en un analizador de imágenes.

2.6.6. Microscopia electrónica de barrido

Con el fin de evaluar y argumentar criterios de correlación entre las propiedades mecánicas y electroquímicas del material con su microestructura, se realizaron tomas en un microscopio electrónico de barrido SEM, entre 100 y 1500 aumentos.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

El contenido de este capítulo corresponde a la presentación de los resultados obtenidos en esta investigación y su respectivo análisis

3.1. COMPRESIBILIDAD Y DENSIDAD DE LAS MEZCLAS DE POLVOS COMPACTADOS

La figura 13 muestra las curvas de compresibilidad de las mezcla de polvos de titanio con espumante de carbonato de amonio, con 20% y 50% en volumen, para compactación uniaxial. Se puede observar que las mezclas compactadas con 20% presentan una densidad en verde dos veces mayor que la densidad en verde de la mezcla compactada con 50% de espumante en los límites máximos y mínimos de presión a los cuales estas mezclas pueden ser sometidas. En términos generales para ambos casos se requiere una mayor presión de compactación para obtener mayores densidades; Sin embargo una mayor presión, como se podrá observar mas adelante en la microscopia SEM, afecta la forma de los poros, al ocurrir mayor aplastamiento sobre las partículas de espumante, afectando las propiedades mecánicas del material. Para los compactos obtenidos con 10%, 30%, 40% y 60% de espumante, se interpolaron valores de presión de compactación, debido a que, con el diseño experimental planteado no se requiere obtener las curvas de densificación para estos valores.

En la figura 14 se puede apreciar una fotografia de una probeta en verde obtenida con 20% de espumante de carbonato de amonio y con 294 Mpa, cuyas dimensiones son: 31,5 mm x 12,7 mm x 6,5 mm.

Figura 13. Curvas de compresibilidad para probetas con 20% y 50% de espumante

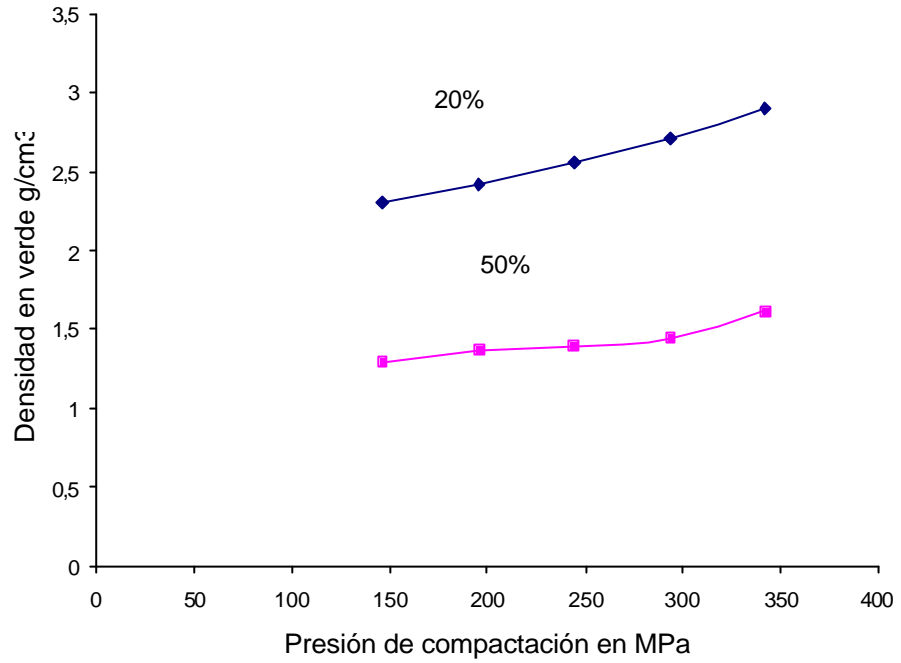


Figura14. Mezcla de polvos de titanio y espumante, compactada a 294 Mpa y con 20% de carbonato de amonio

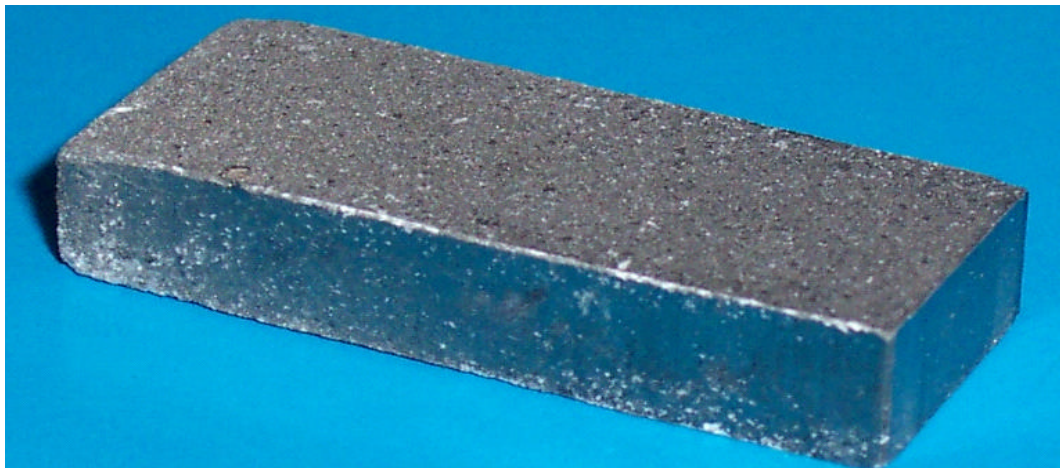


Tabla 4. Datos obtenidos de densidad, porosidad, cambio dimensional y superficie específica del material sinterizado obtenido.

Muestra	% Aditivo	Presión (MPa)	Temperatura °C	Tiempo horas	% porosidad	Densidad g/cm ³	Superficie específica cm ² /g	Cambio dimensional *
M1	20	147	900	2	54	2.3	2.28	+1.9%
M2	50	294	1200	4	62	1.7	3.17	+5.7%
M3	50	147	900	2	50	1.3	2.78	+2.9%
M4	20	294	900	2	40	2.9	2.21	+1.8%
M6	20	147	900	4	50	2.5	2.33	+2.2%
M7	20	294	1200	4	40	2.8	2.16	+2.7%
M8	50	147	1200	4	58	1.9	2.91	+3.5%
M9	50	294	900	4	43	2.2	2.85	+2.4%
M10	50	294	1200	2	62	1.3	3.81	+7.9%
M11	50	294	900	2	41	1.6	3.35	+1.9%
M12	20	294	1200	2	32	2.7	2.27	+3.8%
M13	20	147	1200	4	36	2.9	1.9	+1.6%
M14	50	147	900	4	63	1.5	3.45	+2.9%
M15	50	147	1200	2	65	1.7	3.01	+5.7%
M16	20	294	900	4	37	2.9	2.2	+1.3%
M18	50	294	900	4	58	1.6	3.36	+1.4%
M19	20	147	900	2	44	2.6	1.87	+3.9%
M20	20	294	1200	4	30	2.8	2.25	+1.9%
M22	30	196	1050	2.4	51	2.1	2.52	+1.6%
M23	30	196	1050	2.4	50	1.9	2.6	+2.4%
M24	40	245	1125	3.2	50	2.0	2.72	+3.3%
M25	40	245	1125	3.2	52	2.2	2.68	+2.5%
M26	40	245	1125	3.2	51	2.4	2.81	+6.1%
M27	60	343	1250	5	62	1.8	2.82	+3.5%
M28	60	343	1250	5	54	1.9	2.7	+4.3%
M31	10	123	850	1.5	42	2.2	2.3	+1.7%
M32	10	123	850	1.5	58	2.46	2.39	+2.7%
M33	50	294	900	2	64	1.9	3.05	+2.2%

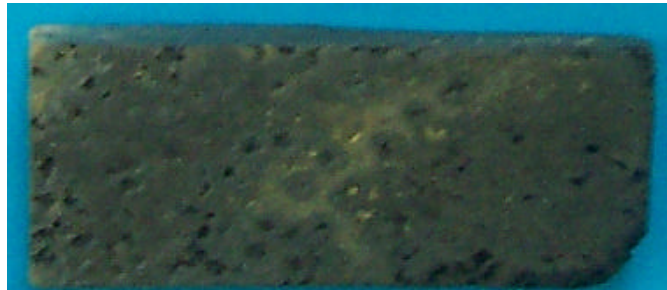
*Cambio dimensional después de la sinterización: se calculó teniendo en cuenta la norma ASTM B 610-88

En las figuras 15 y 16 se muestran las fotografías de las probetas M4 y M8 sinterizadas a 900 °C y 1200 °C

Figura 15. Muestra sinterizada M4 (20, 294, 900, 2)



Figura16. Muestra sinterizada M5 (50, 147, 1200, 4)



Es importante observar que se obtuvo un cambio dimensional en expansión y no en contracción, como normalmente suele ocurrir, cuando se procesan polvos por pulvimetalurgia sin adición de espumante. Esto se debió a la combinación de dos factores, el primero tiene que ver con la presencia irregular de poros hipotéticamente aplastados y alargados en la dirección longitudinal, los cuales probablemente definieron el camino del flujo de átomos y material en el proceso de difusión de las partículas de polvo de titanio. El segundo tuvo que ver con el peso de la probeta al someterla a la sinterización, ya que es probable que la

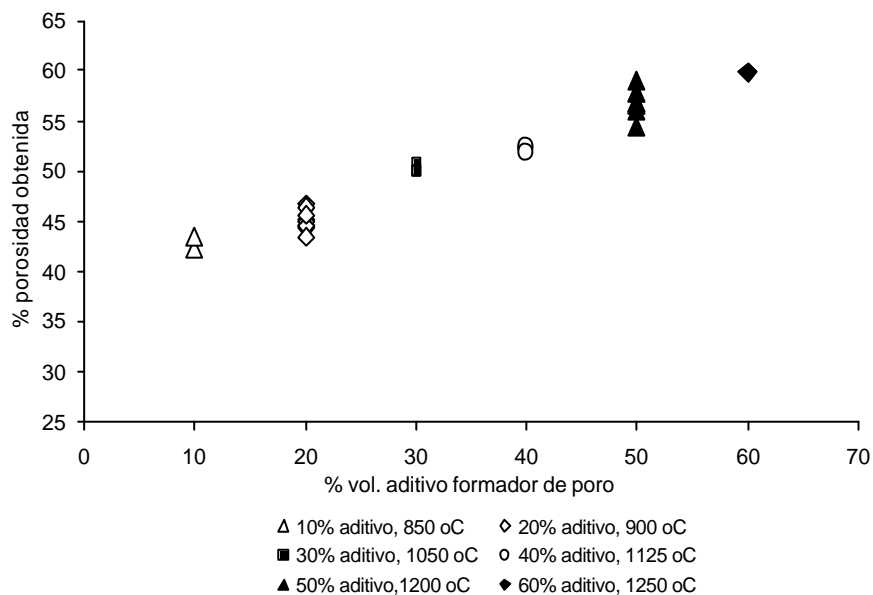
deformación termoplástica sufrida en el calentamiento, sumado a la acción de la gravedad, haya producido que el material se expandiera en la sinterización, tal como se evidencia en las probetas con mayor porosidad las cuales sufrieron más este efecto. El cambio dimensional se relacionó con la presión de compactación tal como se puede apreciar en los datos presentados en la tabla 4, cuando se emplearon mayores presiones de compactación en las probetas con 50% en volumen de espumante, se obtuvo mayor cambio dimensional y porosidad que cuando se empleó menores presiones de compactación a las mismas condiciones de temperatura y tiempo, por lo tanto una mayor presión de compactación afectó negativamente las probetas con mayor cantidad de espumante, situación que se confirmó en los resultados de caracterización mecánica donde las probetas con menor espumante y mayor presión de compactación presentaron mejores propiedades mecánicas que las probetas fabricadas con menor presión. Contrario a lo que se presentó con las de mayor cantidad de espumante. Este hecho tiene una explicación relacionada con la presencia de más puntos de contacto en las probetas con mayor compacidad³⁹.

Por otro lado la temperatura afectó de igual forma la porosidad del material ya que en las probetas con mayor cantidad de espumante, independientemente de la presión de compactación, se presentó mayor aumento en la porosidad, que en las probetas donde se utilizó menor cantidad de espumante. Esto tiene que ver con lo que se explicó anteriormente que al tener una mayor cantidad de poros, productos de la eliminación del espumante, se obtendrá una mayor expansión del material al someterlo a una mayor temperatura de difusión de las partículas en el sinterizado, por efecto de el flujo termoplástico del material en el crecimiento de cuellos entre las partículas, disminución del tamaño de estas y por el efecto de la gravedad. En resumen parece ser que, el efecto de la temperatura en el aumento de la porosidad, está relacionado con el aumento de transporte de masa en el material y

³⁹R. M. German, Powder Metallurgy Science, second edition, Metal Powder Industries Federation, 1994.

con los fenómenos de contracción y expansión del material (disminución del tamaño de partícula y aumento del diámetro del cuello), donde el material en las superficies de los poros, gana en contracción (aumento relativo de la densidad), pero al ser sometido a flujo plástico, se expande bajo efecto de la longitud y el tamaño de los poros grandes del material. La figura 17 presenta una confirmación de este hecho donde se muestra un comportamiento de crecimiento de la porosidad al aumentar la cantidad de espumante a diferentes temperaturas. Allí se puede observar un mayor aumento en el delta de porosidad, con 50% de espumante y 1200 °C que con 20% de espumante y 900°C .

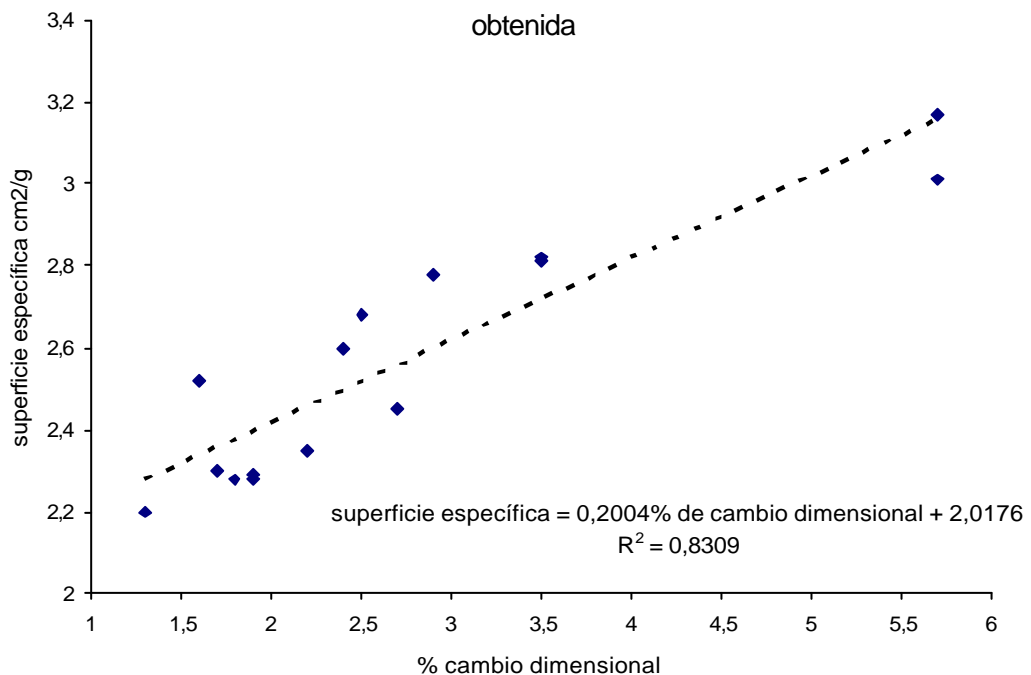
Figura 17. Relación entre el porcentaje de espumante y la porosidad obtenida



En relación con el tiempo de sinterización, como todas las probetas fueron preparadas con polvos del mismo tamaño de partícula y como la energía de activación superficial en el proceso de sinterización depende del inverso del diámetro de partícula, la relación del tiempo con cada una de las otras variables se remite a la rapidez con que sucede el proceso de sinterización de la siguiente forma: con la presión se relaciona por los puntos de contacto entre las partículas,

ya que a mayor puntos de contacto, más rápido el proceso de difusión y mayor engrosamiento de cuellos. La difusión es más rápida a lo largo de los límites de las partículas que en el interior de las partículas y más lenta en dichos límites que en las superficies libres. Esto confirma los resultados obtenidos en las probetas cuando se comparan los tiempos de sinterización según el grado de % de espumante utilizado. En las probetas donde se utilizó una menor cantidad de espumante se presenta una mayor densificación a mayores tiempos de sinterización que cuando se emplea menores tiempos de sinterización, en cambio en las probetas donde se utilizó una mayor cantidad de espumante, el tiempo de sinterización tiende a disminuir la porosidad y por ende a sus propiedades mecánicas, ya que en estas probetas se presentó, que a mayor tiempo de sinterización se produce la difusión más rápidamente, lo que favorece la densificación de la estructura sólida, pero al mismo tiempo al haber competencia entre la difusión en las superficies libres del contorno de los poros, el material presenta un aumento de porosidad sobre la relacionada con el espumante, que afecta mecánicamente todo el conjunto de la probeta.

Figura 18. Relación entre el cambio dimensional de las probetas y la superficie específica obtenida



Con los sets de experimentos planteados se obtuvieron densidades específicas entre 30% y 60% y porosidades entre 30% y 65% de la densidad teórica del titanio ($4,5 \text{ g/cm}^3$). Estas densidades a su vez presentaron una relación directa con la superficie específica y con el cambio dimensional obtenido. A mayor cambio dimensional del sinterizado, mayor porosidad y por ende, mayor superficie específica. La figura 18 presenta una correlación obtenida entre la superficie específica y el cambio dimensional de las probetas.

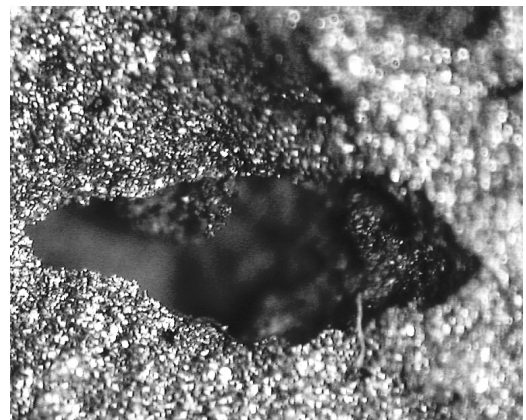
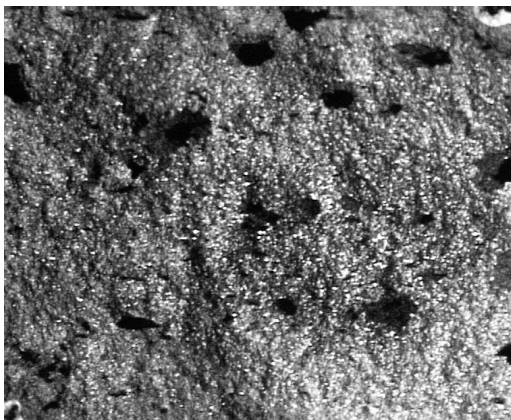
3.2. ANÁLISIS SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ESTEREOSCÓPICA

Con las imágenes obtenidas en el microscopio óptico y con el analizador de imágenes se obtuvieron datos de:

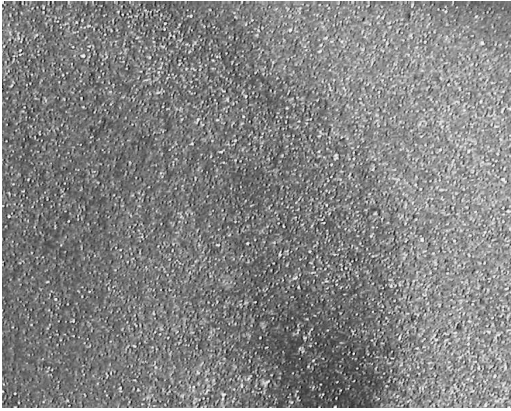
- Distribución de porosidad de las muestras sinterizadas
- Forma de los poros

En la figura 19 se pueden apreciar diferentes estereografías tomadas sobre las probetas porosas de titanio obtenidas con diferentes porosidades.

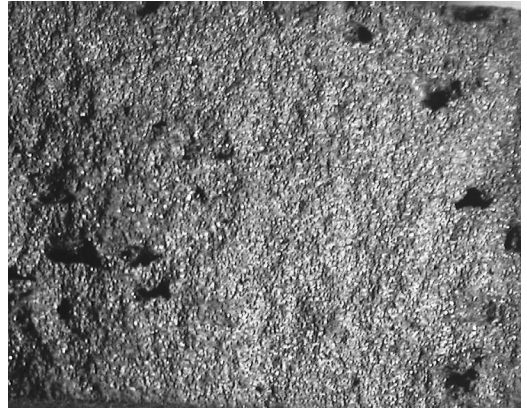
Figura 19. Microscopias ópticas a diferentes aumentos de las muestras sinterizadas: a y b) M19, c y d) M20, e y f) M16, g y h) M23 e i y j) M25
a) M19, 8X b) M19, 20X



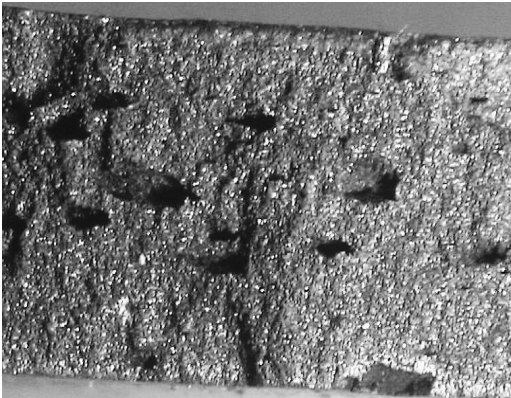
c) M20, 8X



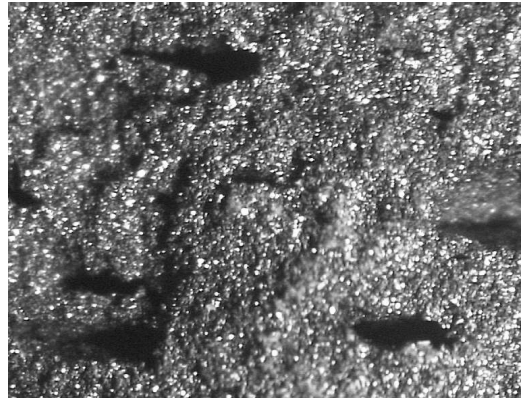
d) M20, 12X



e) M16, 8X



f) M16, 20X



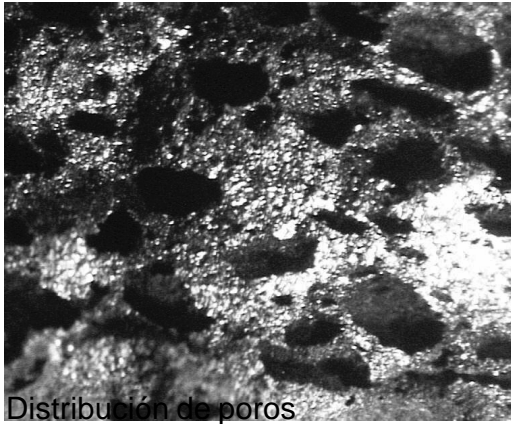
g) M23, 8X



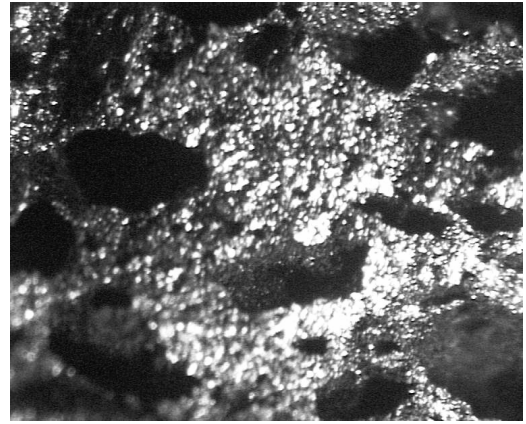
h) M23, 20X



i) M25, 12X



j) M25, 20X



- En las probetas con porosidades entre 30% y 42%, se estimó una distribución de poros así:

Menos de 100 μm = 30%

Entre 100 μm y 450 μm = 40%

Entre 450 μm y 800 μm = 30%

- En las probetas con porosidades entre 42% y 65%, se estimó una distribución de poros de la siguiente forma:

Menos de 100 μm = 40%

Entre 100 μm y 450 μm = 30%

Entre 450 μm y 800 μm = 40%

Los poros obtenidos o espacios dejados por el espumante, presentaron forma irregular y alargada en la dirección longitudinal de la pieza o perpendicular a la carga de compactación, producto del aplastamiento de las partículas de carbonato de amonio como se puede ver en las figura 19 a, b, i y j (50%). Los poros producidos por los espacios interparticulares en el proceso de sinterización, presentaron también forma irregular pero más redondeada que los anteriores.

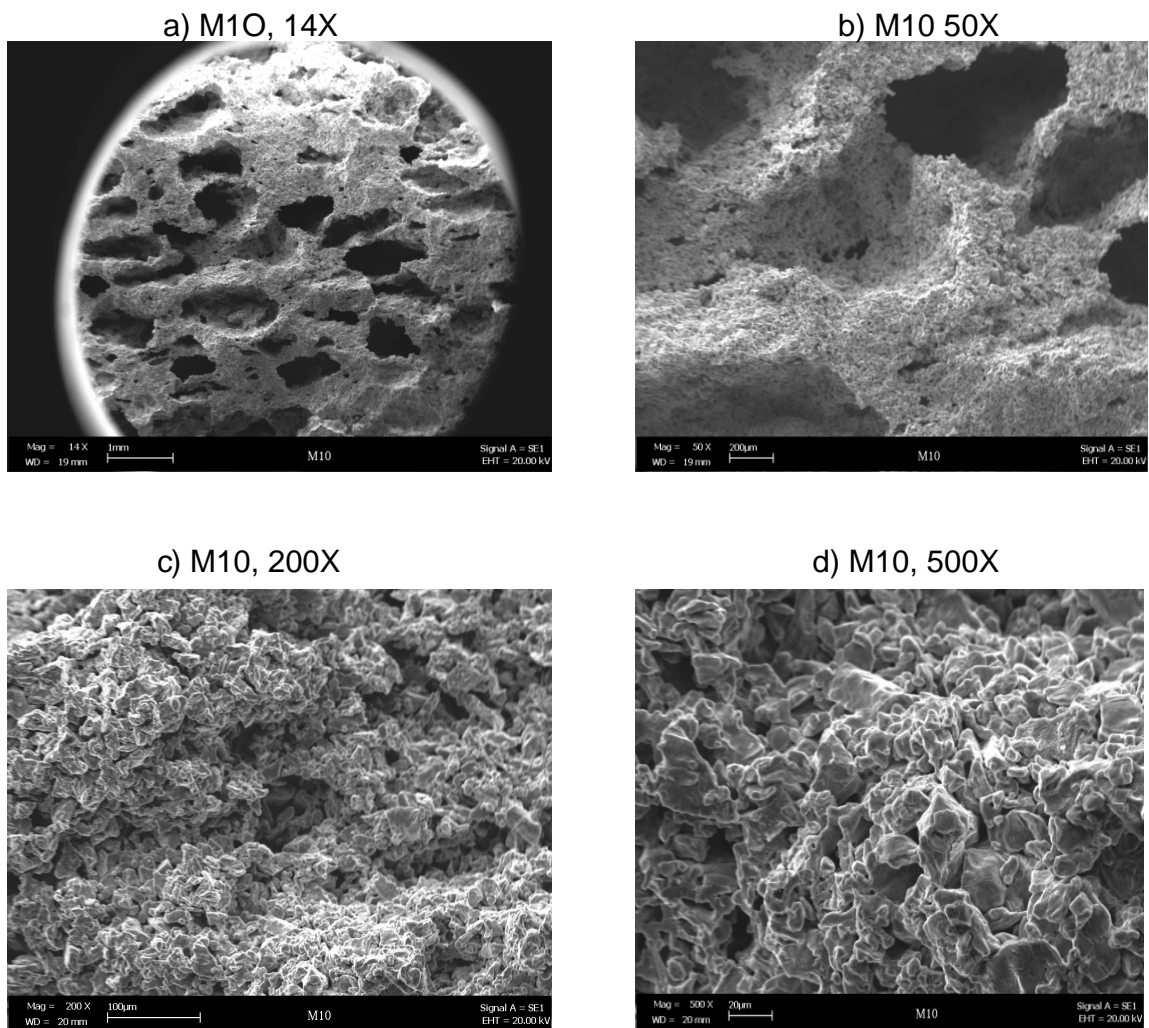
Probetas obtenidas con porosidades bajas tal como la 20 (30%) presentaron un mayor redondeamiento de los poros, producto de condiciones de obtención más favorables, mínima cantidad de espumante, mayor compactación, mayor temperatura, mayor tiempo de sinterización. Según el comportamiento de estas variables de procesamiento pulvimetalúrgico, su principal efecto sobre la forma y distribución de los poros, se basa en el grado de contacto entre las partículas en la compactación y antes de la sinterización.

Como ya se había dicho antes, mayores presiones de compactación proporciona en el material, mayores puntos de contacto entre las partículas que lo conforman, por lo tanto mayor disposición a formar cuellos o puentes interparticulares. Por otro lado una mayor presión de compactación en este caso provee una mayor irregularidad en los poros, por lo que se necesita disponer de adecuadas condiciones de sinterización para reorganizar o redondear estos poros, para esto se debe sinterizar con temperaturas altas o sinterizar con tiempos relativamente altos, siempre y cuando las probetas hayan sido preparadas con cantidades de espumante bajas, ya que el tiempo de sinterización ejerce una influencia negativa en la porosidad cuando se trabaja con mezclas de espumante altas, tal como se puede apreciar en las fotografías estereoscópicas de la figura 18 donde se puede comparar las probetas 19 (20, 147, 900,2) y 20 (20, 245, 1200,4). En la primera con la misma cantidad de espumante pero con condiciones de presión, temperatura y tiempo más bajos que la 20, se presentó una mayor porosidad. Sin embargo el factor que tuvo más incidencia en el aspecto de la redondez de los poros, fue el tiempo de sinterización. Esto se pudo observar comparando las probetas 13 y 20 que bajo las mismas condiciones de procesamiento exceptuando el tiempo, se obtuvo una diferencia entre la forma, distribución y porcentaje de porosidad al final. Situación que será reafirmada más adelante en los resultados obtenidos en las micrografías de SEM y en los resultados de los ensayos mecánicos.

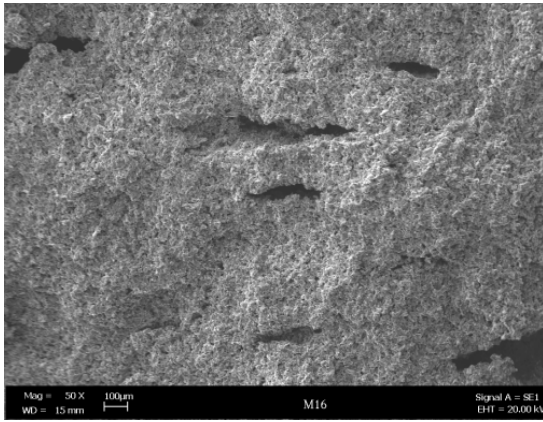
3.3 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL OBTENIDO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO SEM

En la figura 20 se presentan las microscopias SEM obtenidas en las probetas 10(50,294,1200,2), 16(20,294,900,4), 4(20,294,900,2), 19(20,147,900,2) y 20 (20,294,1200,4), tomadas a diferentes aumentos, las cuales sirvieron para determinar el efecto de la microporosidad y la formación de cuellos, con las propiedades mecánicas obtenidas.

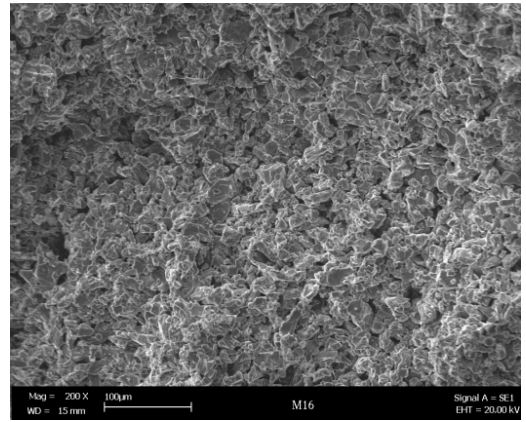
Figura 20. Microscopia electrónica tomadas a las probetas 14, 16, 4, 19 y 20



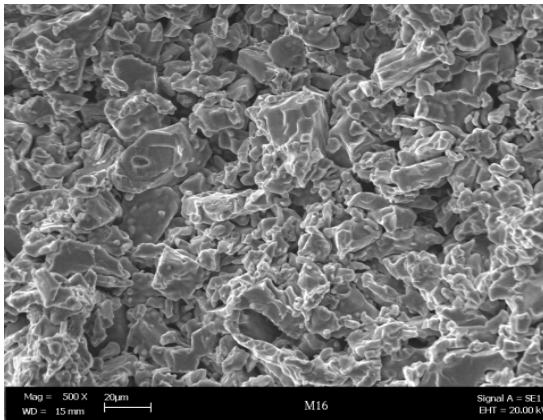
e) M16, 100X



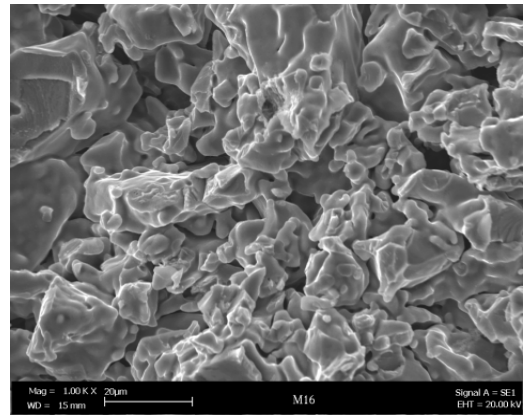
f) M16, 200X



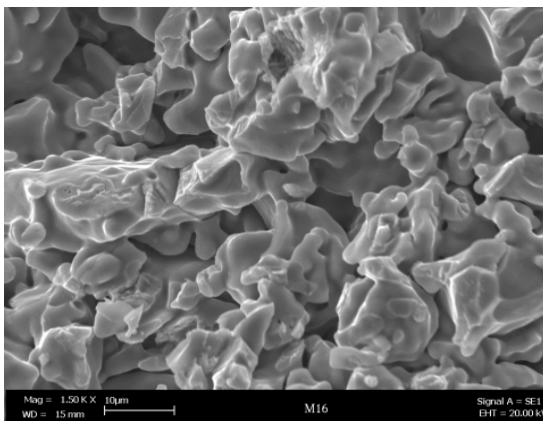
g) M16, 500X



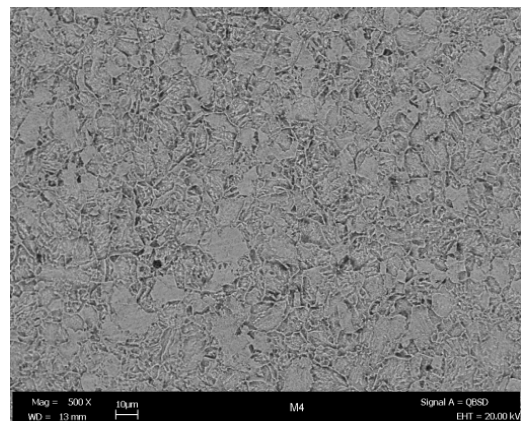
h) M16, 1000X



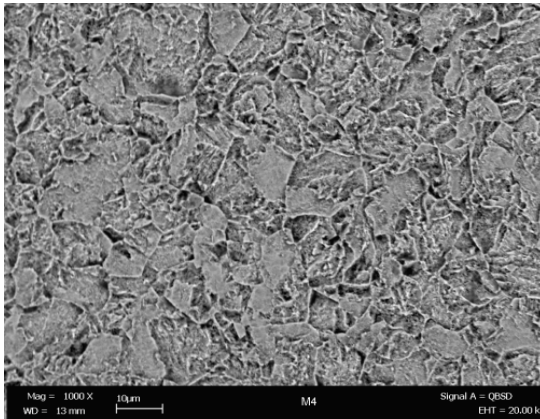
i) M16, 1500X



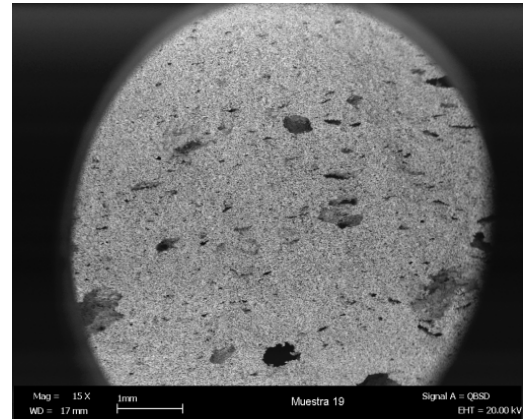
j) M4 500X



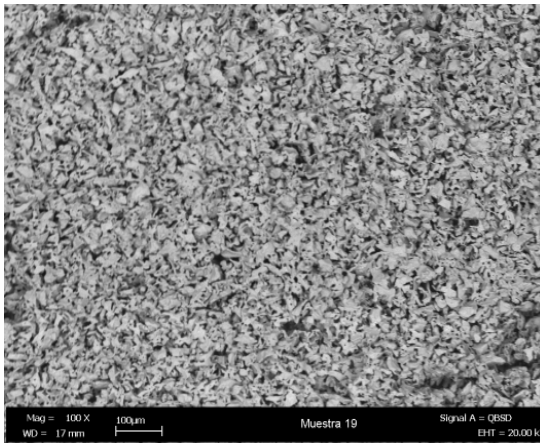
k) M4, 1000X



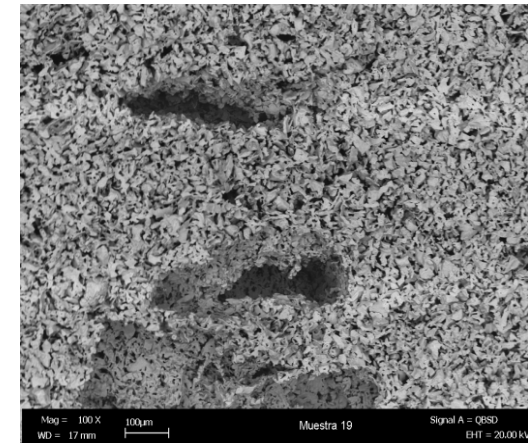
l) M19, 15X



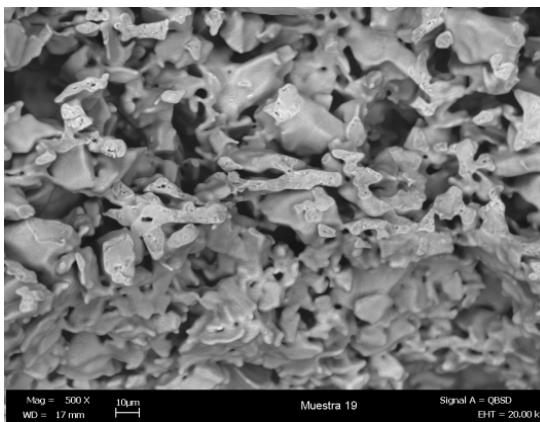
m) M19, 100x



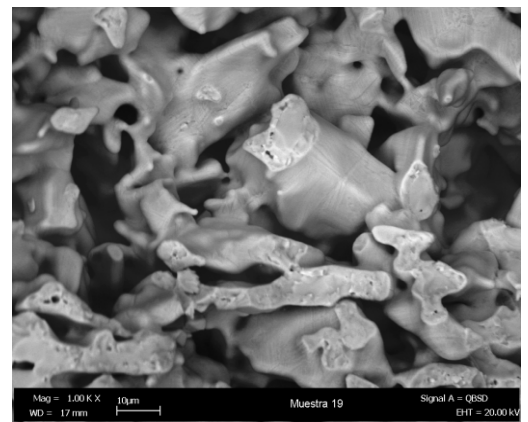
n) M19 100X



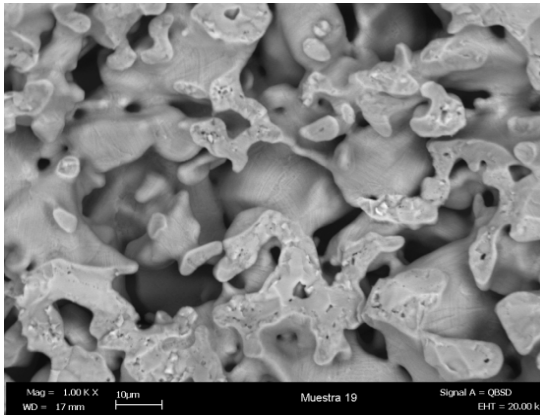
o) M19, 500X



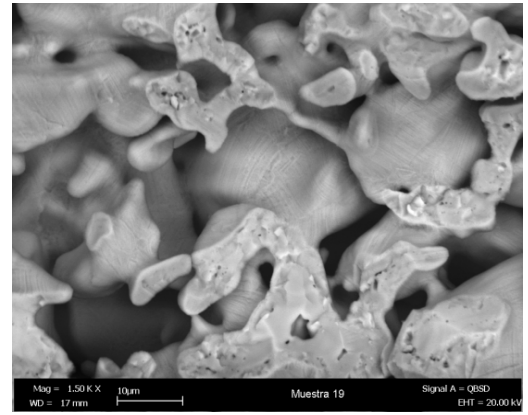
p) M19, 1000X



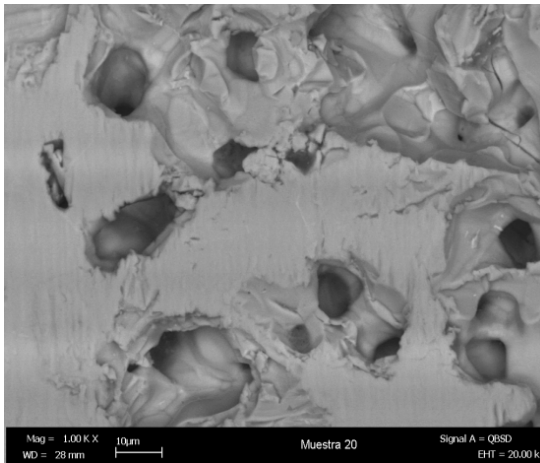
q) M19, 1000X



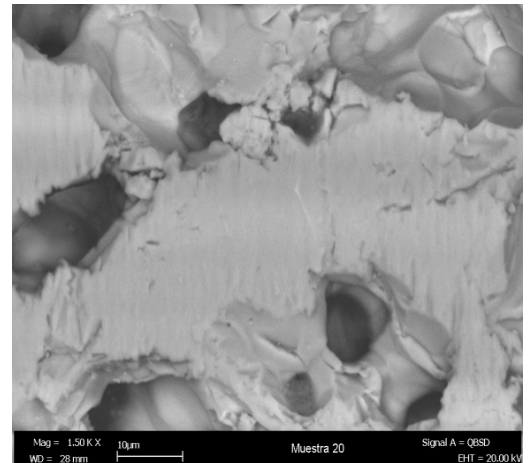
r) M19, 1500X



s) M20, 1000X



t) M20, 1500X



Con estos resultados de microscopia, básicamente se pudo realizar una caracterización microestructural más aproximada, de las probetas que se fabricaron.

Al observar las microscopias a altos aumentos, de las muestra fabricadas con mayor cantidad de espumante, la estructura obtenida fue totalmente celular y con poros interconectados. Al tomar las imágenes con altos aumentos, se puede observar una gran presencia de poros dejados por los espacios entre las

partículas cuya forma es totalmente irregular. Otro aspecto observado y relacionado con las muestras obtenidas con menor temperatura es que las partículas adyacentes han conservado su forma irregular, solo las aristas de los polvos se han fundido. Bajo las mismas condiciones de temperatura y diferentes tiempos, se observa, que un factor que incide en el crecimiento de los cuellos, es que las muestras hayan sido compactadas con valores altos de presión, para que un mayor tiempo de sinterización y mayor temperatura, contribuya a que las partículas adyacentes disminuyan su tamaño y al mismo tiempo su transferencia de masa en la difusión, aumentando el diámetro del cuello en un valor aproximado de la mitad del diámetro de partícula, tal como se observó en las probetas que se obtuvieron con las condiciones descritas, repercutiendo en la obtención de poros pequeños redondeados y poros grandes con menos forma irregular que los que presentan las muestras con mayor porosidad. En general la microestructura de todas las probetas presenta partículas agregadas y espacios o poros pequeños y grandes dejados por el espumante que se utilizó. Estos poros tienen una forma irregular y alargada.

La estructura celular e interconectada del material puede contribuir al aumento de la biocompatibilidad en lo que tiene que ver con el crecimiento, adhesión y fijación del hueso y al mismo tiempo contribuye en reducir la relación entre el módulo del material y su peso⁴⁰.

3.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA Y EL MÓDULO DE ELASTICIDAD DE LAS PROBETAS POROSAS DE TITANIO OBTENIDAS

Las figuras 21 y 22 muestran el comportamiento mecánico obtenido de las probetas porosas en el ensayo de flexión a tres puntos y la tabla 5 presenta los datos calculados de resistencia mecánica y módulo de elasticidad.

⁴⁰Laptev, M. Bram, H. P. Buchkremer and D. Stöver, Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape, Powder Metallurgy, 2004; 85-92

Figura 21. Curvas de carga – deflexión obtenidas de los ensayos de flexión a tres puntos para las muestras porosas, 13, 19 y 20, obtenidas con 20% de espumante

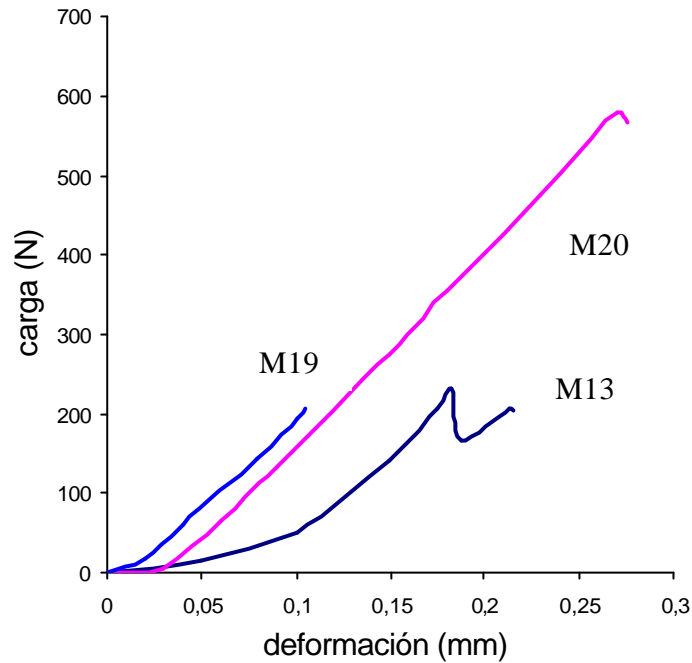


Figura 22. Curvas de carga – deflexión obtenidas de los ensayos de flexión a tres puntos para las muestras porosas M3 y M10, obtenidas con 50% de espumante

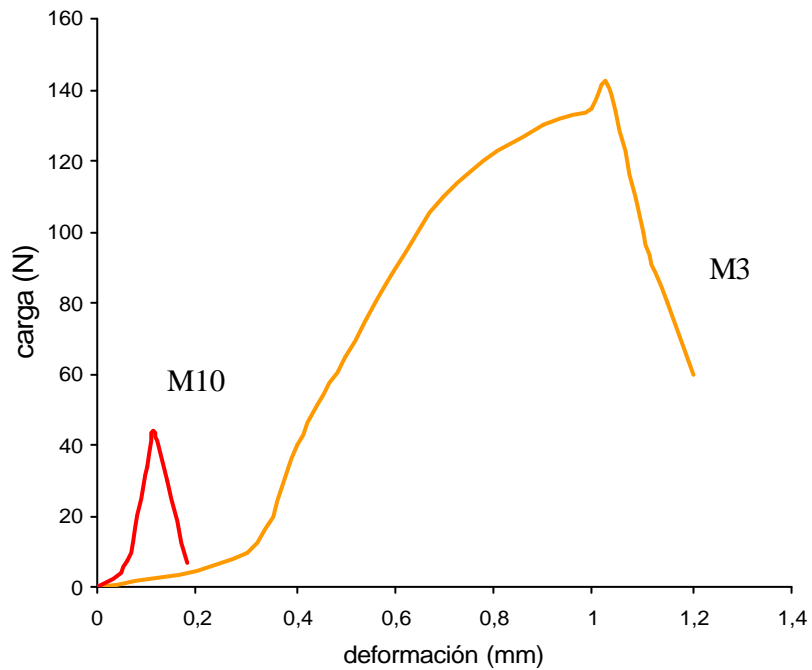


Tabla 5. Datos calculados de resistencia mecánica y módulo de elasticidad en las probetas porosas de titanio obtenidas

Muestra	% de espumante, presión temperatura, tiempo y % porosidad	Resistencia mecánica MPa	Módulo de elasticidad GPa
M1	20, 147, 900, 2, 54	38.44	1.9
M2	50, 294, 1200, 4, 62	4.4	0.7
M3	50, 147, 900, 2, 50	7.3	0.96
M4	20, 294, 900, 2, 40	54.3	4.0
M6	20, 147, 900, 4, 50	7.75	0.88
M8	50, 147, 1200, 4, 58	3.9	0.41
M9	50, 294, 900, 4, 43	7.1	1.42
M10	50, 294, 1200, 2, 62	2.77	0.37
M11	50, 294, 900, 2, 41	5.73	0.2
M12	20, 294, 1200, 2, 32	14.18	2.92
M13	20, 147, 1200, 4, 36	18.5	1.69
M14	50, 147, 900, 4, 63	2.39	0.3
M15	50, 147, 1200, 2, 65	2.58	0.2
M16	20, 294, 900, 4, 37	60	3.11
M18	50, 294, 900, 4, 58	14.81	0.41
M19	20, 147, 900, 2, 44	10.82	1.15
M20	20, 294, 1200, 4, 30	71	5.53
M22	30, 196, 1050, 2.4, 51	10.51	1.04
M23	30, 196, 1050, 2.4, 50	14.7	1.11
M25	40, 245, 1125, 3.2, 52	4.72	0.58
M26	40, 245, 1125, 3.2, 51	7.76	0.86
M27	60, 343, 1250, 5, 62	7.4	0.85
M31	10, 123, 850, 1.5, 42	2.14	0.98
M32	10, 123, 850, 1.5, 58	13.13	1.21

De las curvas de comportamiento mecánico del material se puede decir que en todas se aprecia inicialmente una deformación elástica inicial, seguida por un pequeño relajamiento plástico, característico de un endurecimiento por deformación y por último, la llegada hasta un esfuerzo máximo.

Una característica muy importante que se observó en estas curvas es que en ninguna prueba se presentó una falla o rompimiento inmediato al llegar al esfuerzo máximo, ni una caída repentina de la carga, sobre todo en las probetas más porosas, tal como se puede apreciar en la figura 22 para las muestras 3 y 10. También se observó que los materiales ensayados presentaron un componente inicial parecido a un comportamiento súper elástico, tal como se observa en la porción inmediata de las curvas donde se inicia la carga. A parte de este hecho en las probetas con mayor porosidad, se puede apreciar una caída de la carga que puede estar relacionada con una formación de grietas, por lo tanto es evidente que el material presenta un componente de deformación diferente comparado con un material completamente denso. En las probetas con mayor porosidad la estructura sólida es más pequeña que en el material con menor porosidad. Estos pequeños puentes entre poros, se fracturan más rápidamente en las de mayor porosidad, pero la carga antes de volver a encontrar otro puente tiene que consumir un desplazamiento, por lo que en las gráficas de carga-deformación se observan valores grandes en las probetas con alta porosidad, debido a la suma de pequeños desplazamientos que tiene que hacer la carga, antes de volver a romper los puentes sólidos⁴¹.

Otro hecho que se observó, fue que las probetas con menos porosidad se deflectaron menos que las de mayor porosidad. Sin embargo en el caso de la muestra 20 se observó una combinación de alta rigidez y mayor deflexión respecto a las otras probetas obtenidas con la misma cantidad de espumante. Esto

⁴¹I.S. Golovin, H. R. Sinning, J. Göken, W. Riehemann, Fatigue-related damping in some cellular metallic materials, Materials Science and Engineering, A 370 2004; 537–541

demuestra lo observado en las micrografías de la figura 20, comparando las imágenes q y r con las s y t de las muestras 19 y 20 respectivamente, donde se aprecia una leve diferencia entre las dos probetas obtenidas, bajo condiciones totalmente opuestas una de la otra. Esta diferencia se refiere a la formación, crecimiento y consolidación de puentes o cuellos entre las partículas. En este caso donde las condiciones de presión, temperatura y tiempo, a una misma condición de espumante fueron mas bajas, se observa que la consolidación del material repercutió en el acercamiento de las partículas, al mismo tiempo la temperatura influyó, para que la difusión fuera baja y el tiempo, para que no se completara completamente el proceso de unión entre las partículas. En la muestra 20 se puede observar que se logró un crecimiento de cuellos casi igual al diámetro de la partícula involucrada, de aquí que la respuesta mecánica haya sido satisfactoria. Limitando el análisis a la comparación de las muestras que obtuvieron una respuesta cercana a la muestra 20, en este caso la muestra 4, cuyo módulo fue de 4 GPa y una porosidad de 40%, obtenida con condiciones de igual presión (294 Mpa) y más baja temperatura y tiempo, 900 oC y 2 horas respectivamente, y observando las condiciones de espumante cercanos, (10% y 30%), se puede concluir que la obtención de aceptables propiedades mecánicas por este método de metalurgia de polvos se puede buscar con el empleo de cantidades volumétricas de espumante de carbonato de amonio de entre 10% y 30%, con altas presiones de compactación para asegurar la consolidación y contacto del material particulado, con temperaturas de sinterización mayores a la temperatura de transus del titanio (882,3 °C) y tiempos de sinterización mayores de 2 horas.

3.5. MÓDULO DE RIGIDEZ DEL MATERIAL POROSO OBTENIDO RESPECTO AL MÓDULO DE ELASTICIDAD ASUMIDO DEL HUESO

El módulo de Young de los compactos porosos fabricados por varias condiciones de % volumétrico de espumante presión, temperatura y tiempo, se presenta contra el porcentaje de porosidad obtenido, en la figura 23. Como se esperaba el módulo de Young decrece con el incremento de la porosidad. Tal como lo ha hecho en otros trabajos Lun y Nnomi, aunque variando el tamaño de las partículas de titanio, es posible obtener una correlación experimental lineal para esta investigación entre el módulo y la porosidad. En el trabajo de Nomura reportaron valores de módulo del doble o más que los reportados en esta investigación, debido a que ellos no siguieron ni reverenciaron ninguna norma que indicara el espesor de la probeta. En su caso fue: 8mm, lo que repercute en el resultado del cálculo, ya que el espesor varía inversamente al cubo, respecto al módulo obtenido. La optimización se hizo usando el método de mínimos cuadrados, extrapolando los módulos obtenidos convenientemente⁴². La correlación experimental obtenida fue:

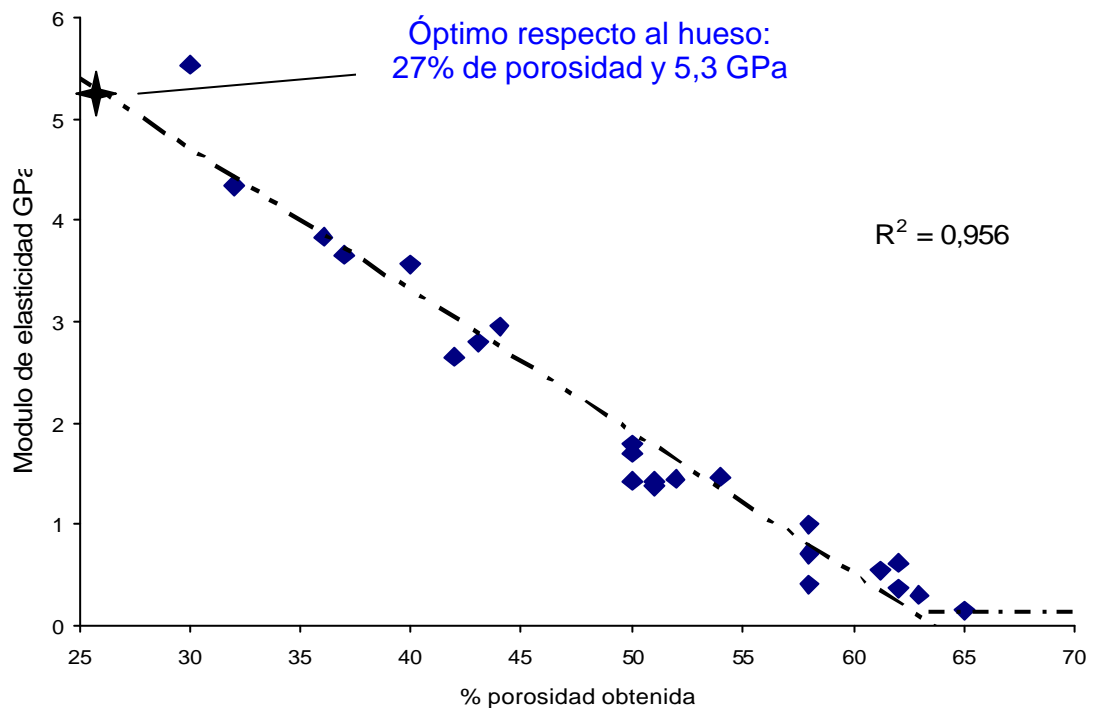
$$\text{Módulo de rigidez} = -0,1398(\% \text{porosidad}) + 8,9087; \text{ con un ajuste del } 95,6\% \quad (29)$$

De esta forma, para optimizar los valores obtenidos respecto al módulo de elasticidad conocido el hueso que es de 5,3 GPa, es necesario obtener un material con una porosidad de aproximadamente 26,37% de porosidad. Al mismo tiempo las mejores condiciones con las cuales se obtuvo la muestra 20 (5,3 GPa y 30% de porosidad), fueron: porcentaje de espumante 20%, presión de compactación 294 Mpa, temperatura de sinterización 1200 °C y tiempo de sinterización 4 horas. Para poder obtener la porosidad y el módulo que se aproxime al del hueso por este método de fabricación pulvimetalúrgico, se requerirá hacer uso de unas condiciones aproximadamente parecidas a estas, con la ventaja que se puede hacer un control de la porosidad. Aunque es fácilmente deducible que el factor porosidad, incide en la resistencia mecánica del material, no hay que olvidar que el

⁴²M Ninomi, Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys, Materials Science and Engineering. A243, 1998; 231-236

objetivo del trabajo se basó en inducir cierto grado de porosidad controlada a las probetas para producir una disminución en el peso del material, no es práctico obtener un material que tenga una porosidad muy grande, (mas de 40%), bajo las condiciones usadas en este método, porque se puede obtener bajas propiedades mecánicas y problemas de desagregación particular, incidiendo en riesgos importantes de incompatibilidad, pensando en una posible aplicación como material de implantes de estas probetas.

Figura 23. Optimización del módulo de elasticidad del material obtenido respecto al módulo de elasticidad asumido del hueso (5,3 GPa)

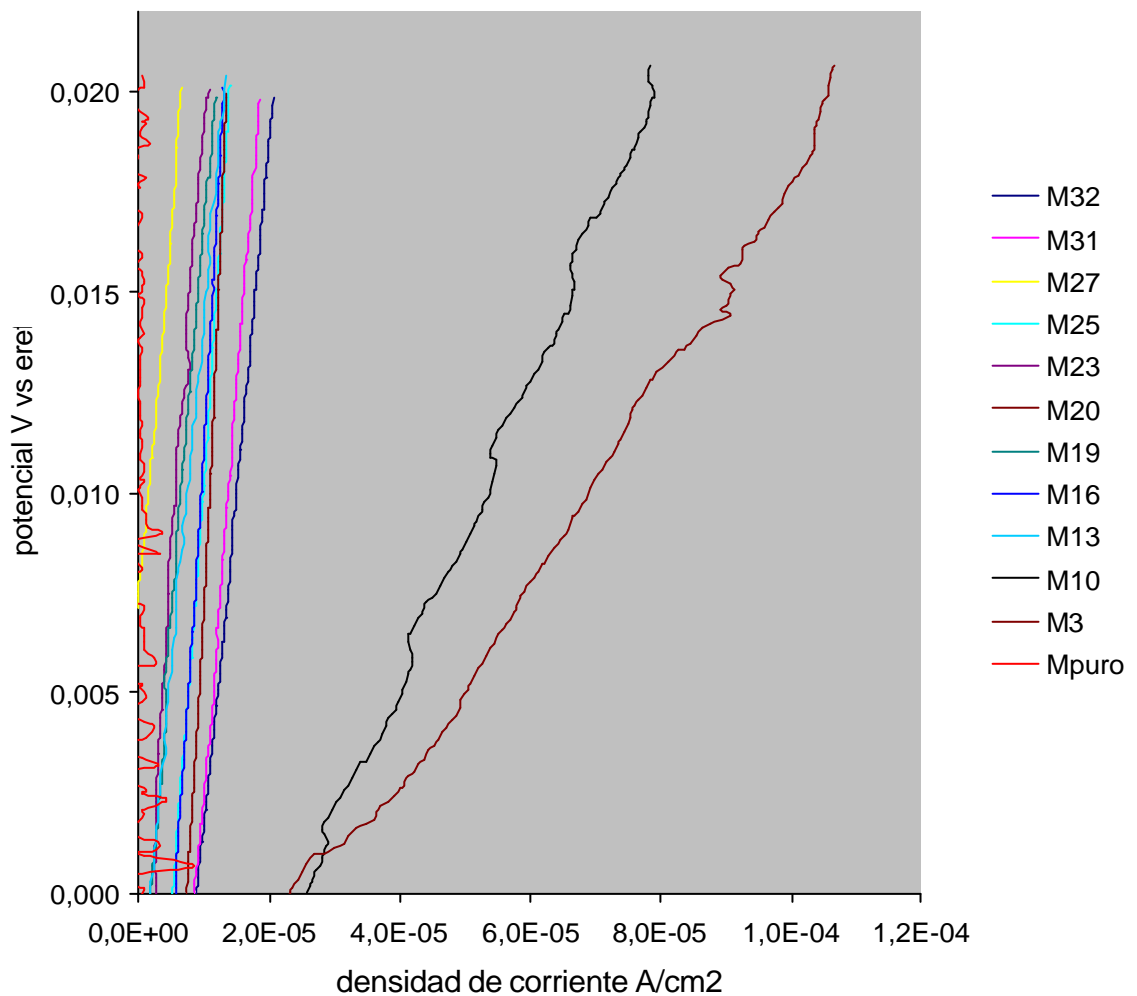


3.6. EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA IN VITRO DE LAS PROBETAS POROSAS DE TITANIO FABRICADAS

A continuación se presenta los resultados obtenidos en la evaluación electroquímica, por técnicas de corriente directa Tafel y resistencia a la

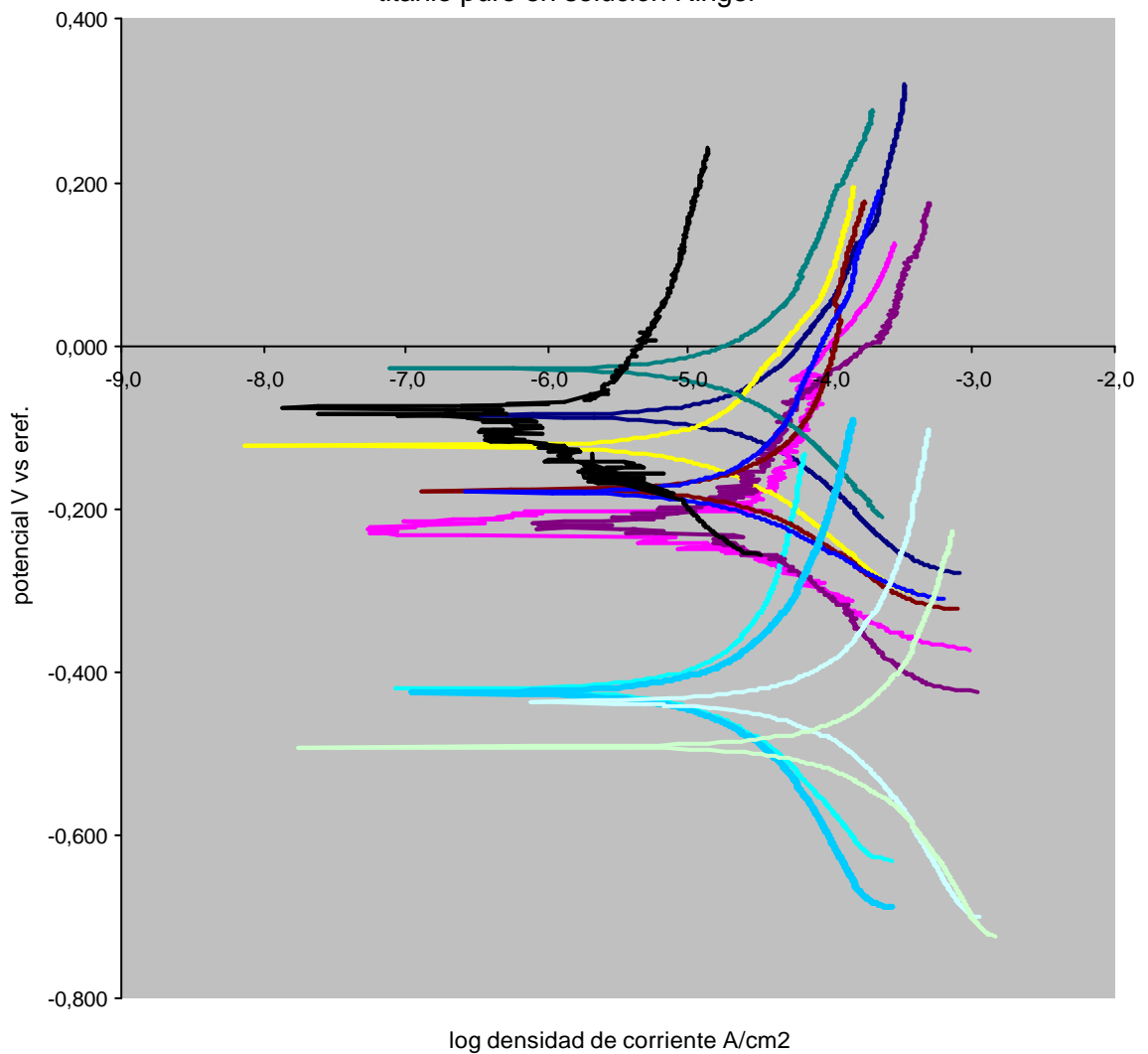
polarización las cuales sirvieron para calcular las velocidades de corrosión, y por técnicas de impedancia para observar fenómenos electroquímicos más sensibles que ocurren en la superficie de la estructura porosa. Además se presentan resultados de polarización cíclica. Con los datos electroquímicos obtenidos, se logró obtener correlaciones con las mediciones de área superficial y el módulo de elasticidad respectivamente. En las figuras 24 y 25 se presentan las curvas Rp y de Taffel para las muestras porosas seleccionadas según la porosidad. Además se presentan las respectivas comparaciones con una muestra sólida sin poros de titanio puro. Esta evaluación se realizó en solución Ringer.

Figura 24. Gráficas de resistencia a la polarización para las probetas obtenidas, comparadas con el titanio puro en solución Ringer



En estas gráficas obtenidas según la norma ASTM G59 87, se observa que las probetas con mayor porosidad (muestras 3 y 10), tienen las pendientes más pequeñas, en especial la 3, coincidiendo con ser la de mayor porosidad y una de las que obtuvo la más baja resistencia mecánica. Por otro lado casi todas las demás probetas presentan una resistencia a la corrosión parecida, pero en algunos órdenes más baja que la del titanio sólido puro.

Figura 25. Gráficas Tafel de los compactos porosos obtenidos, comparadas con la del titanio puro en solución Ringer



- | | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| — M32 | — M31 | — M27 | — M25 | — M23 | — M20 |
| — M19 | — M16 | — M13 | — M10 | — M3 | — Mpuro |
- ∞∞

En estas pruebas la densidad de corriente, que se obtuvo, se basó en el área plana paralela a la celda y no en el área superficial estimada. A partir de los datos de las pendientes anódicas y catódicas medidas en las gráficas, se calculó la constante Tafel, la cual sirvió para calcular la corriente de corrosión. Incluyendo el dato de resistencia a la polarización obtenido anteriormente, se calculó la velocidad de corrosión. Estos datos se pueden observar en la tabla 6.

Del comportamiento del material poroso, se puede decir que todas las muestras porosas presentaron una corriente de corrosión del orden de 10^{-5} A/cm², mientras que el titanio sólido, la presentó en el orden de 10^{-6} A/cm². También se puede observar que el aumento de la porosidad afectó la corriente de corrosión.

En estas gráficas al realizar una comparación de las porciones anódica y catódica, se observó que el mecanismo de corrosión para las muestras con mayor porosidad, corresponde a un control por activación, mientras que las muestras con menor porosidad presentan un mecanismo de control mixto, similar al que presenta el titanio sólido. Sin embargo para describir mejor estos fenómenos corrosivos en la interfase de los materiales preparados y la solución de prueba se recurrió a una técnica más sensible que es la técnica de impedancia. Con esta técnica se pudo confirmar o rechazar lo observado en la técnica de Tafel.

3.6.1. Técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica aplicada a la evaluación in vitro de los compactos porosos de titanio

Por este método se aplicó una señal sinusoidal de voltaje de amplitud pequeña en un rango de frecuencias de 0,01 HZ hasta 100000 HZ, con las cuales se obtuvo unas medidas de impedancia que sirvieron para distinguir los distintos procesos que se desarrollaron sobre la interfase metal/medio corrosivo, operando con bajas frecuencias. Las figuras 26 a la 37 muestran los diagramas de impedancia Nyquist

y Bode obtenidos en la evaluación electroquímica in vitro de las muestras porosas de titanio obtenidas.

Figura 26. Diagramas de impedancia de Nyquist y Bode para el titanio puro

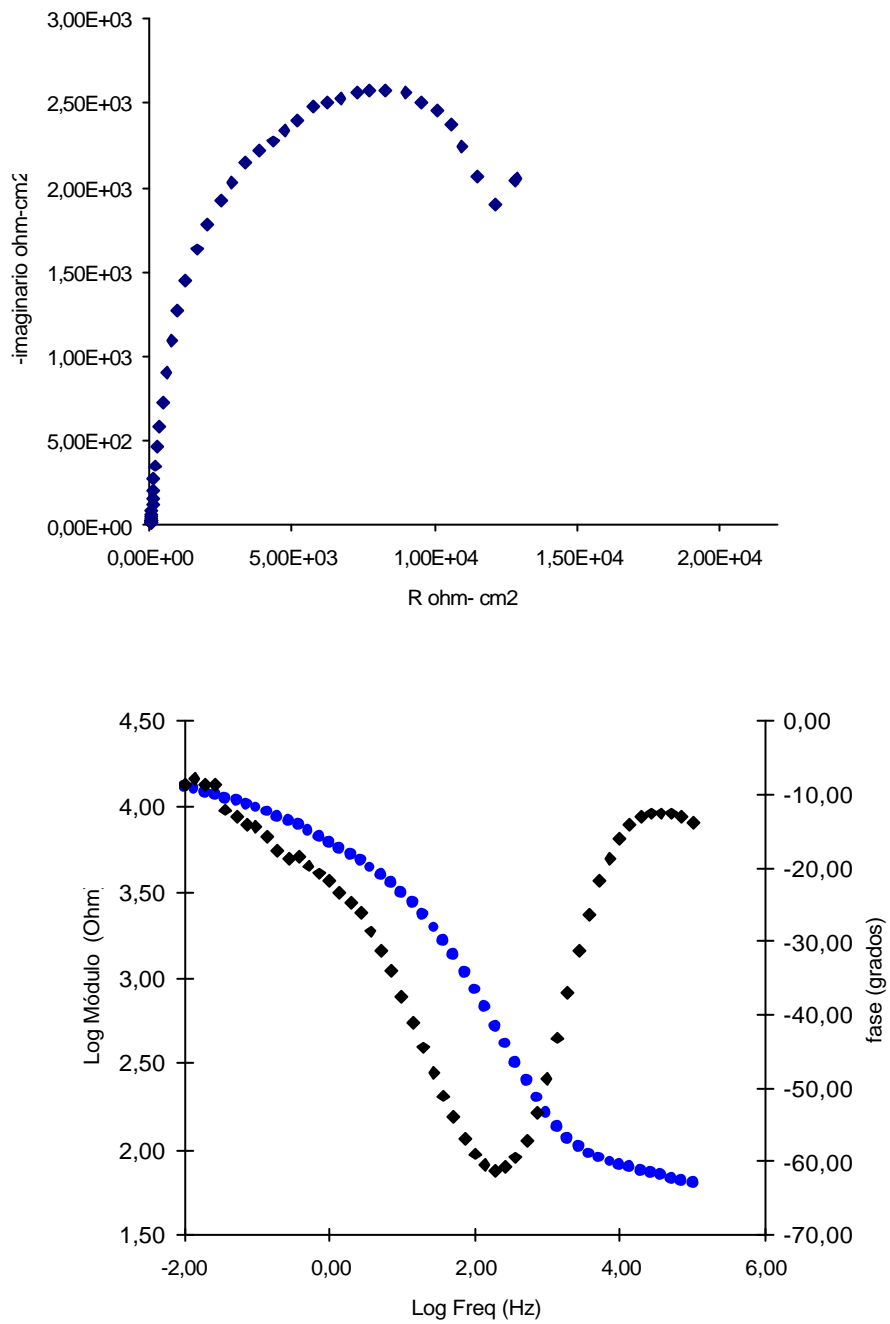


Figura 27. Diagrama de impedancias de Nyquist y Bode para la muestra 3

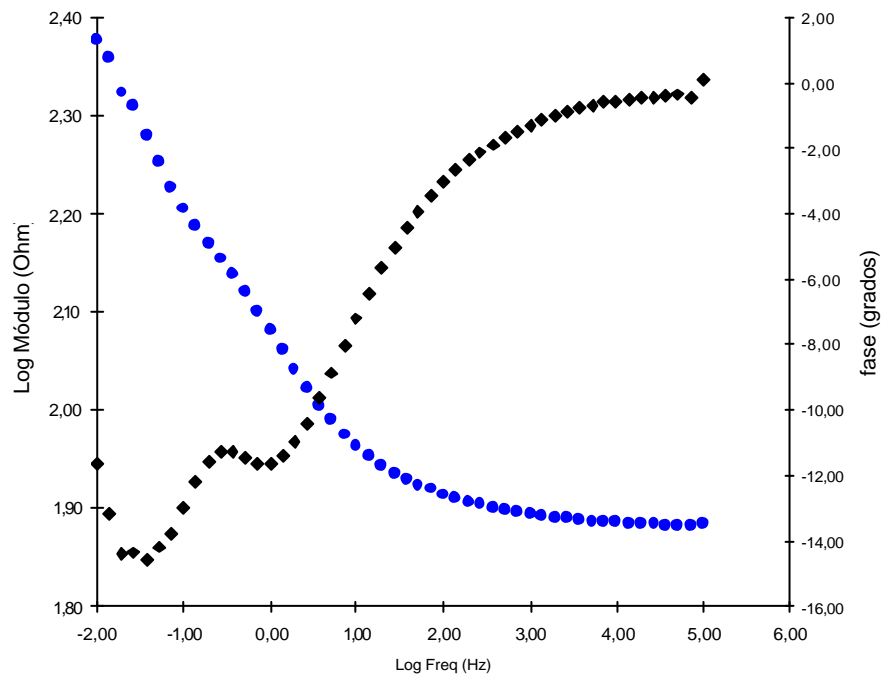
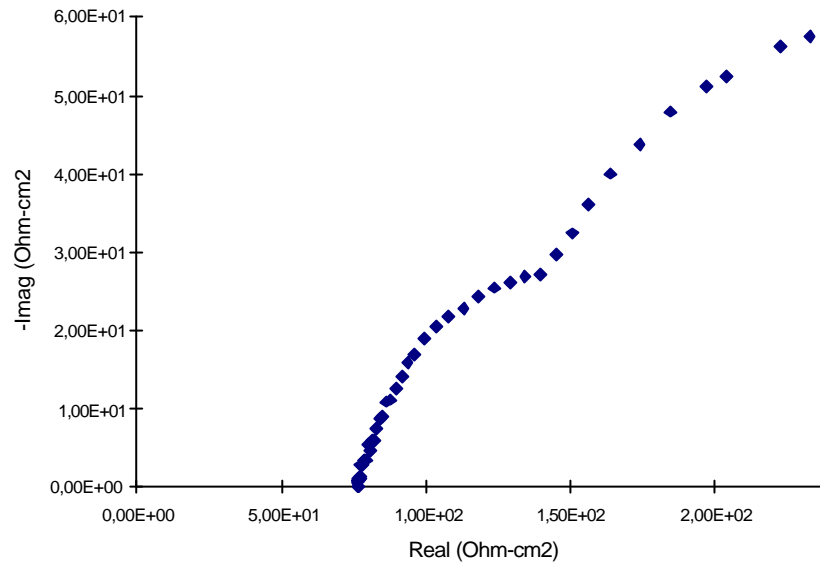


Figura 28. Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 10

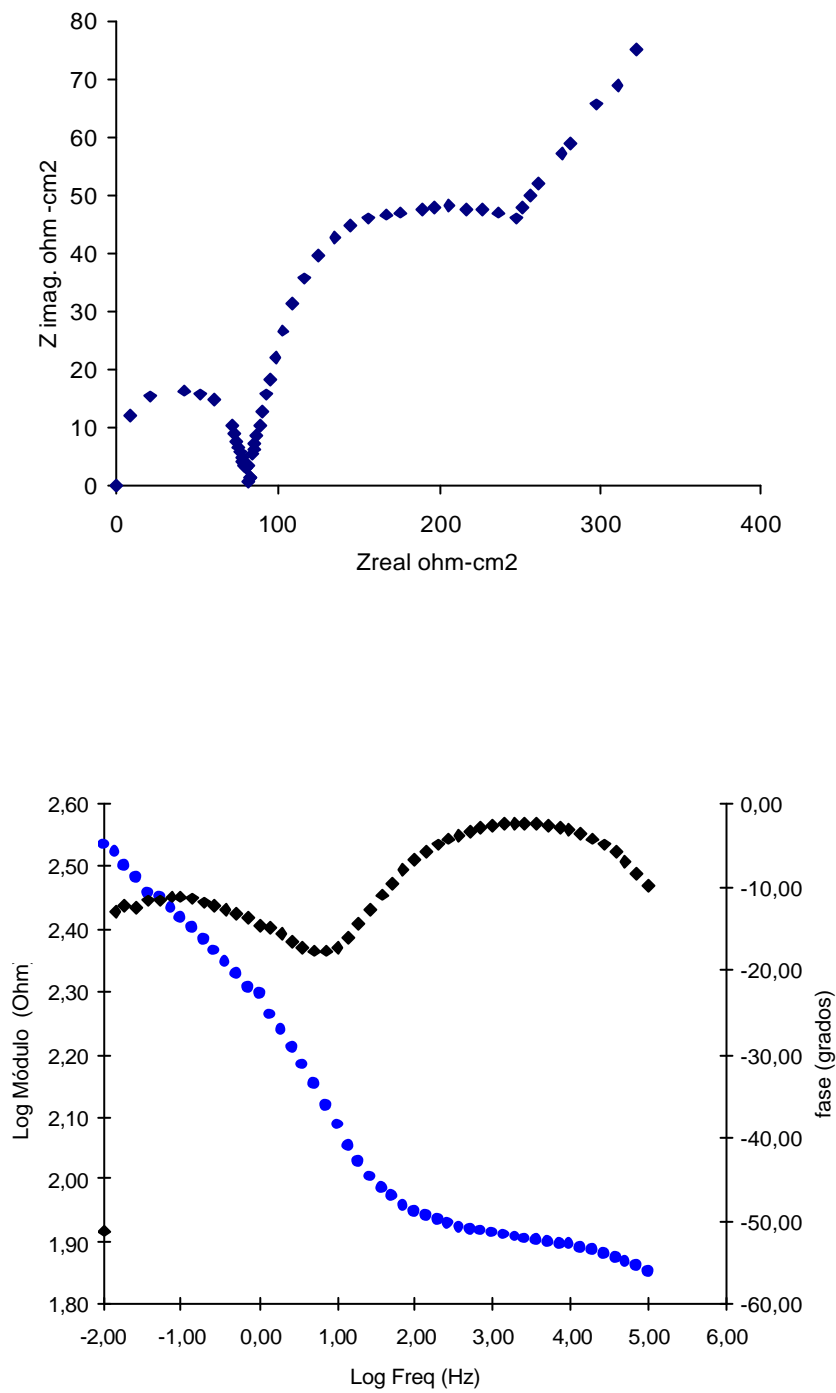


Figura 29. Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 13

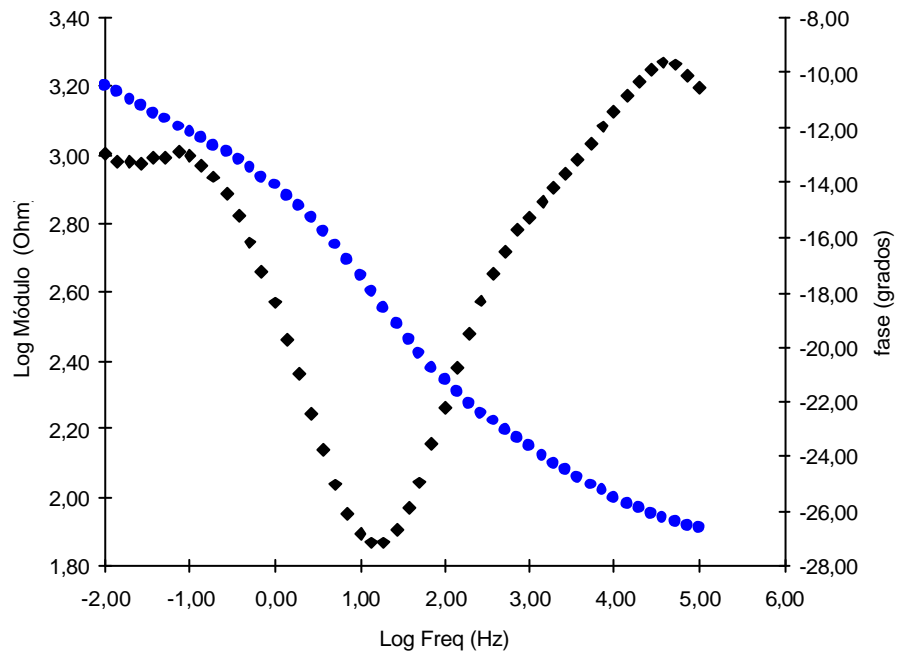
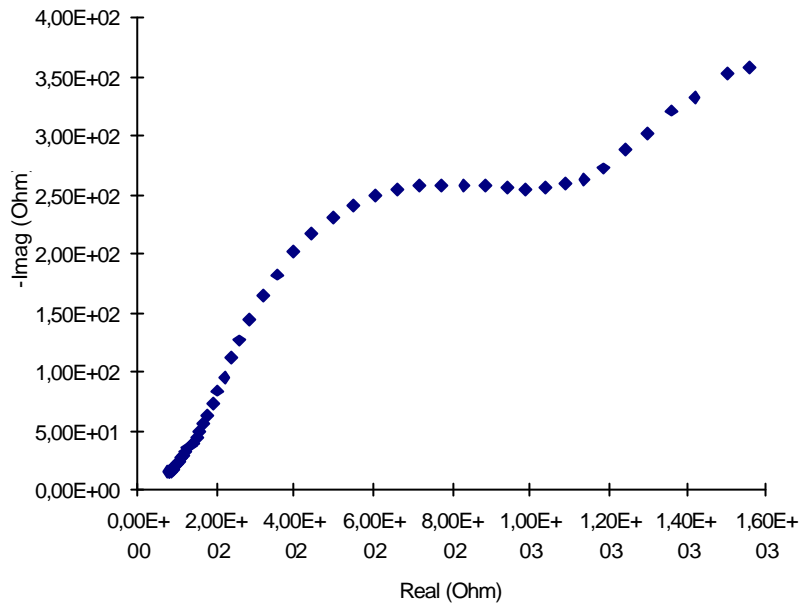


Figura 30. Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra16

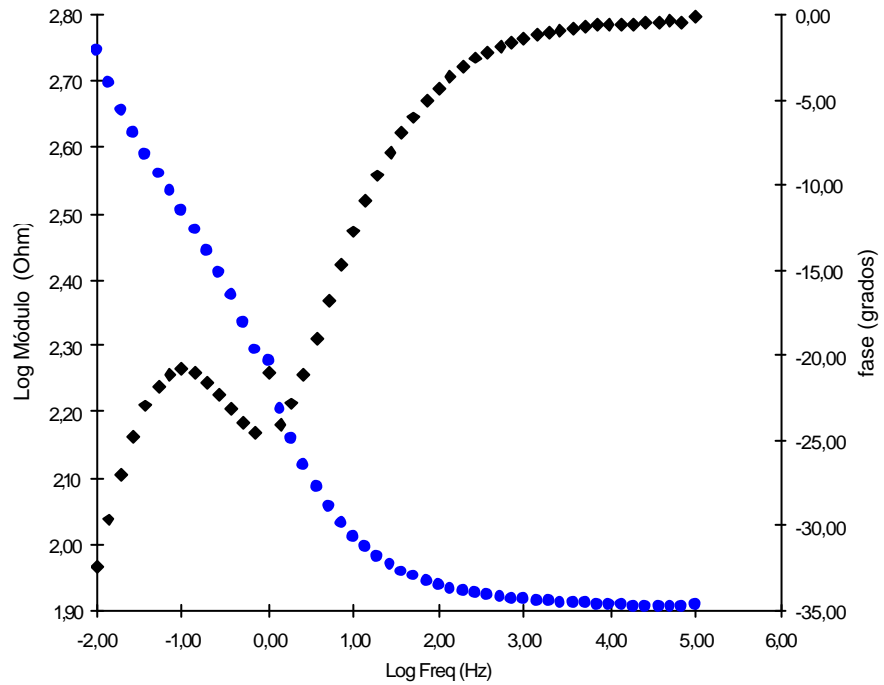
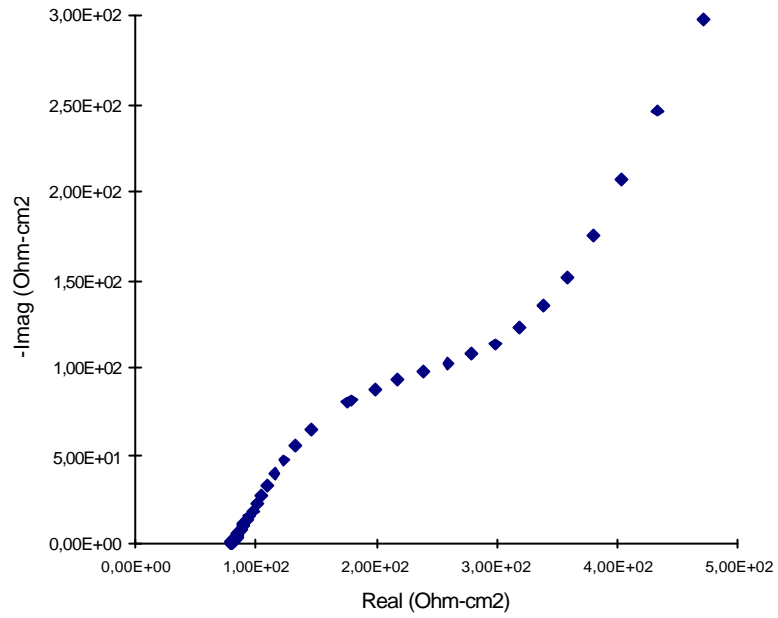


Figura 31. Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 19

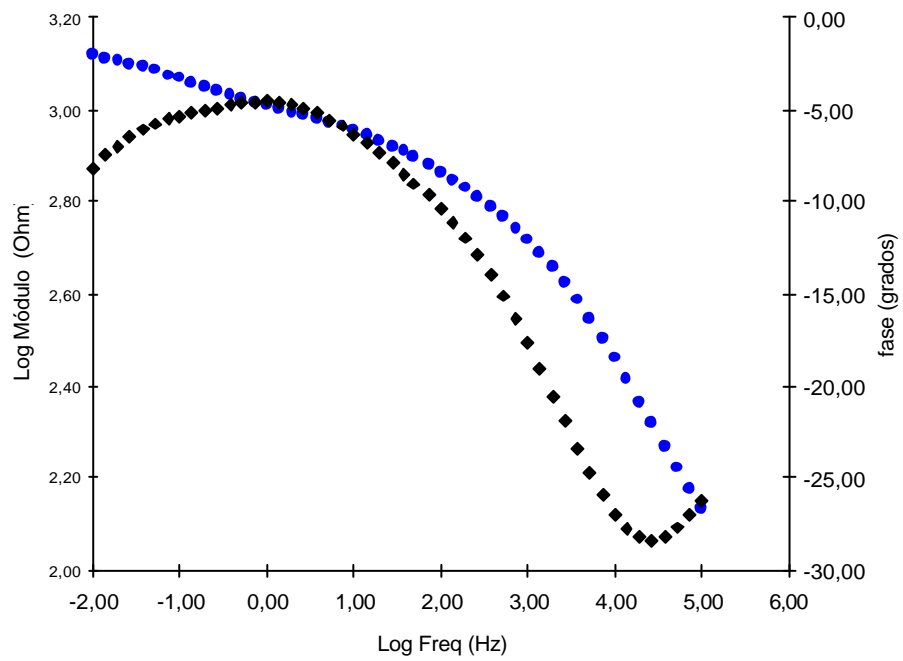
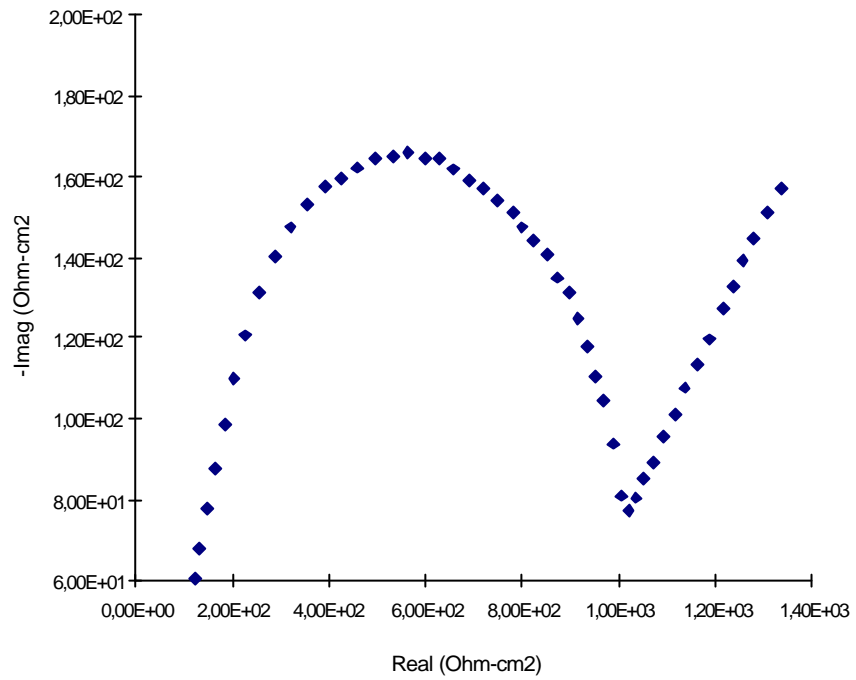


Figura 32. Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 20

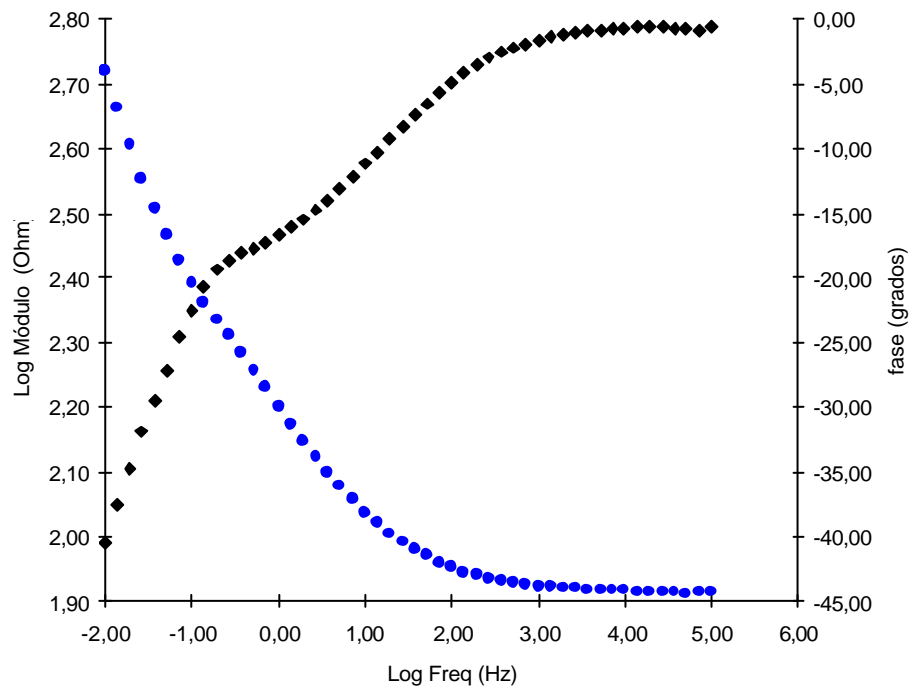
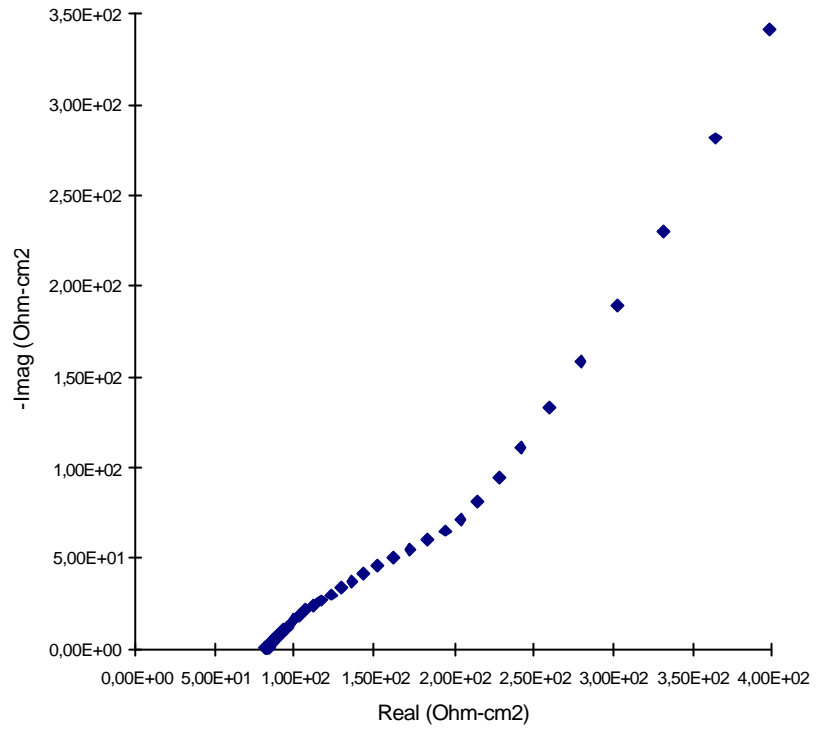


Figura 33. Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 23

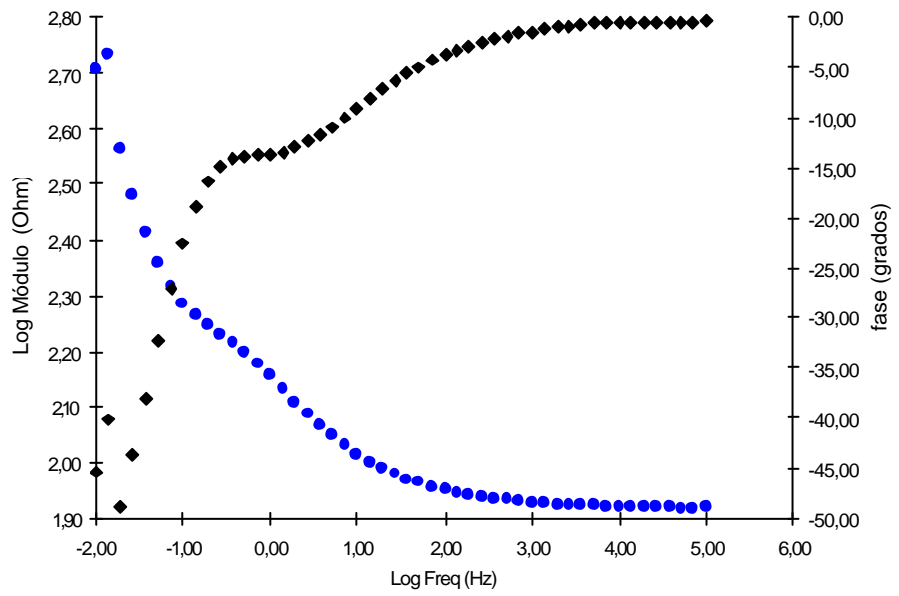
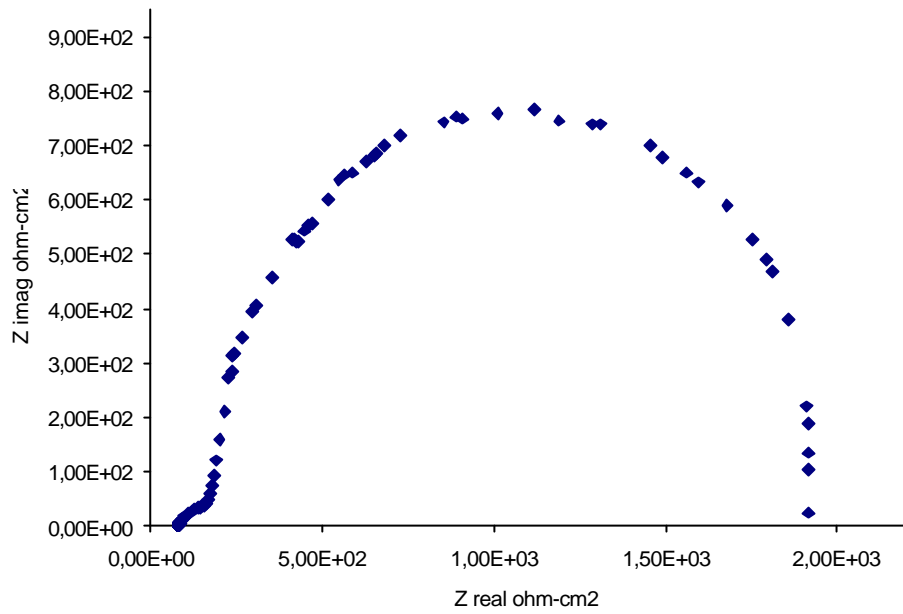


Figura 34. Diagrama Nyquist y Bode para la muestra 25

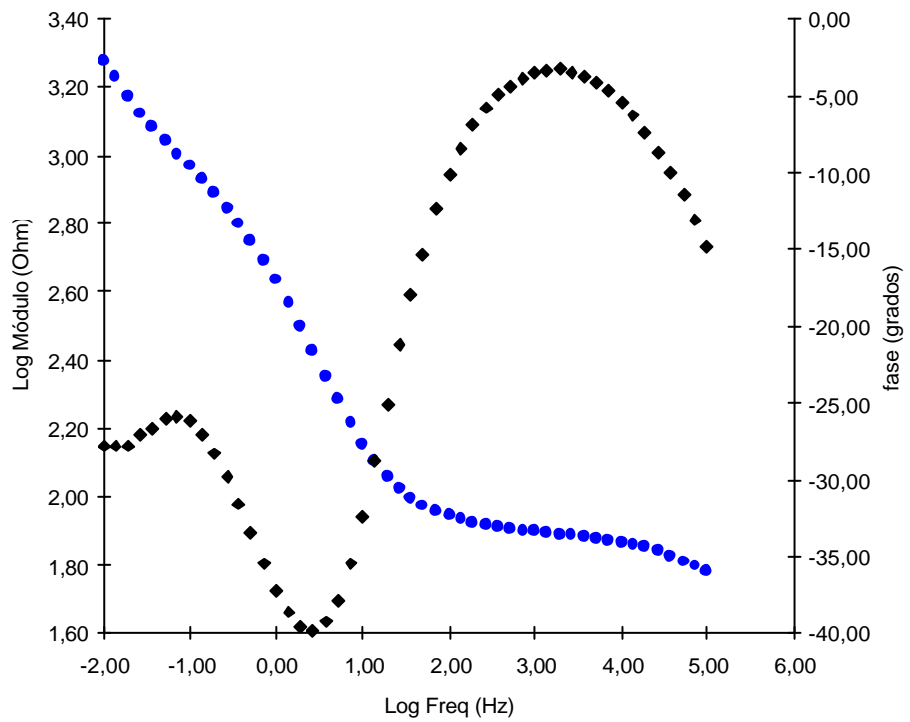
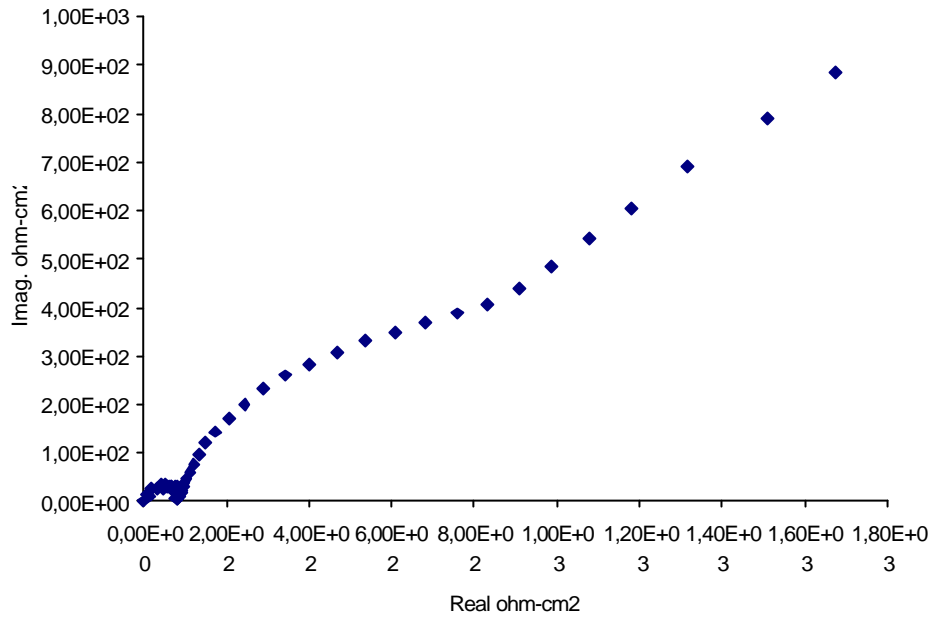


Figura 35. Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 27

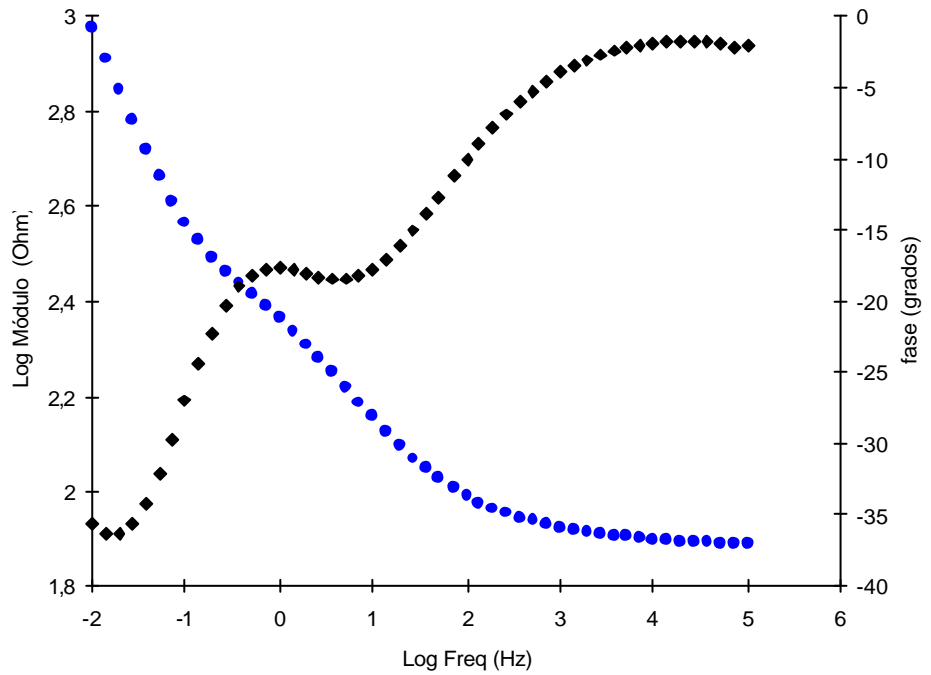
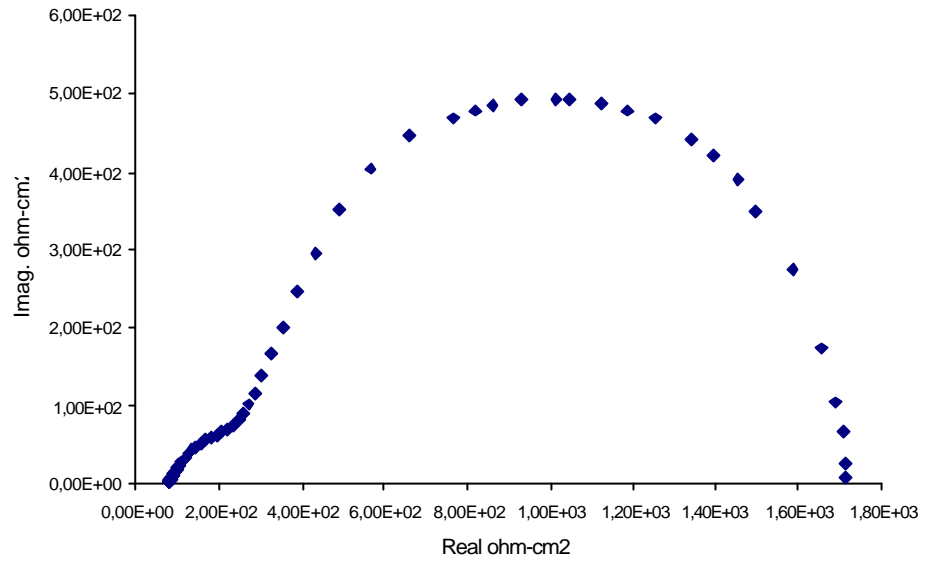


Figura 36. Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 31

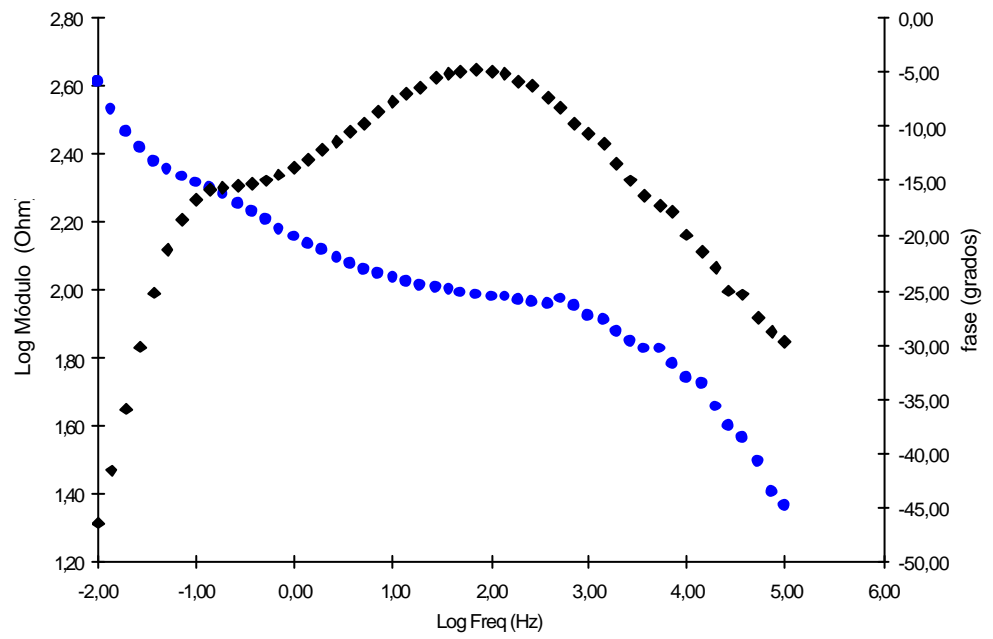
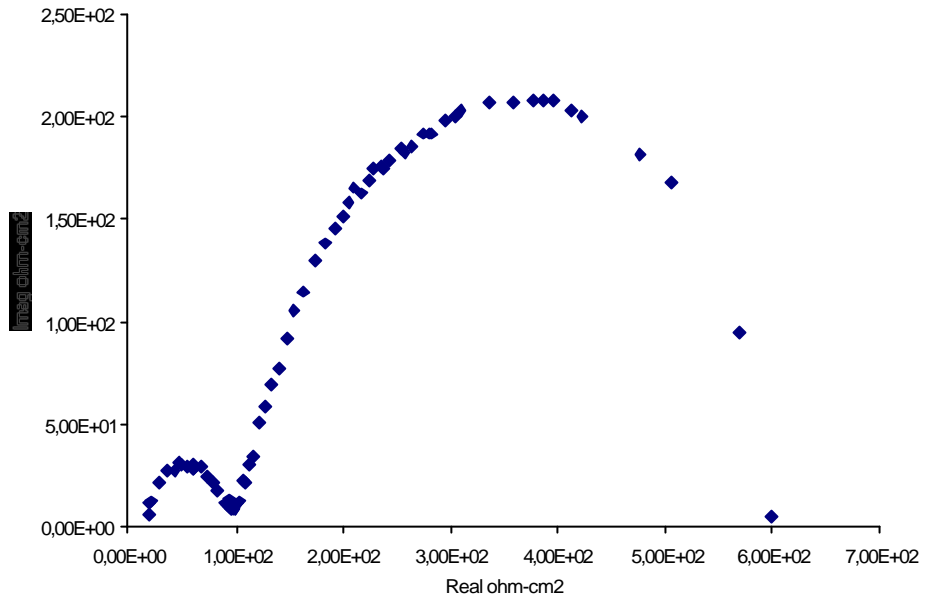
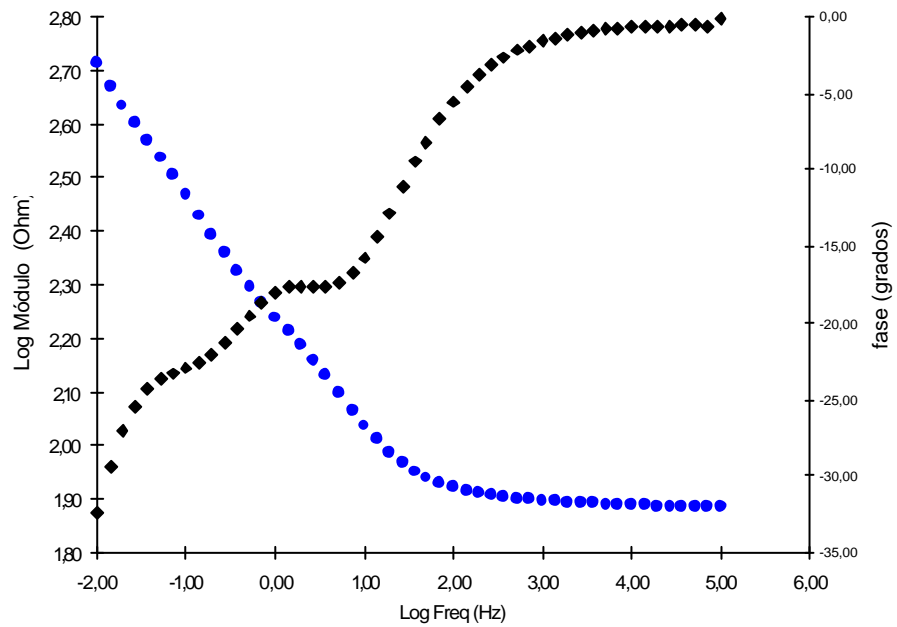
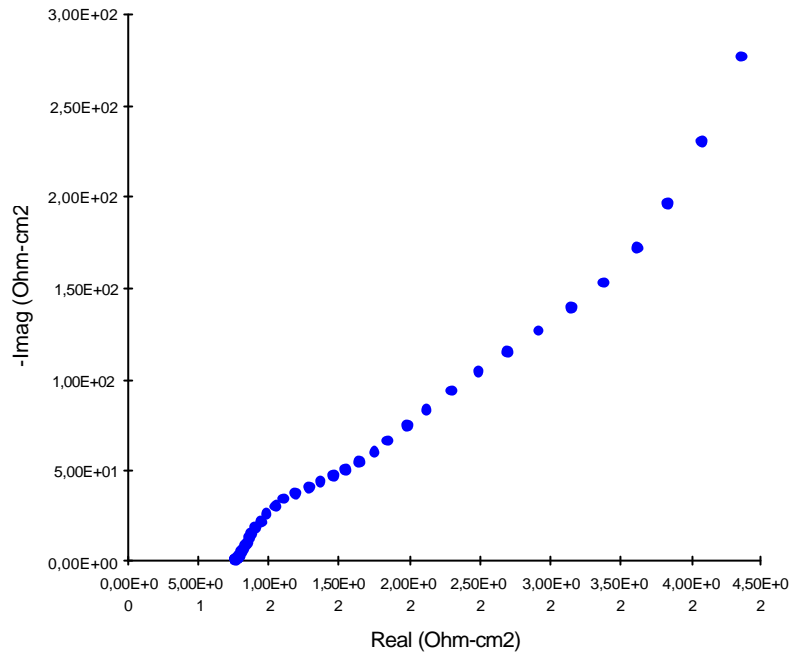


Figura 37. Diagrama de Nyquist y Bode para la muestra 32



En estos diagramas se pueden observar varios procesos corrosivos que varían según el grado de porosidad del material. Primero la baja conductividad del electrolito se representa en el desplazamiento del primer corte de la curva, a la derecha del eje de coordenadas. Aunque parece que este comportamiento se debe a la presencia de poros, debido a que la muestra sólida de titanio no lo muestra, se presenta algunos casos donde la resistencia de la solución se confunde con la resistencia a la polarización debida a los poros. Esta resistencia de los poros se puede asumir como la resistencia a la polarización de los poros del material, aunque verdaderamente es la resistencia a la polarización de los poros de la capa de corrosión, sin embargo, hipotéticamente, podría ser directamente proporcional.

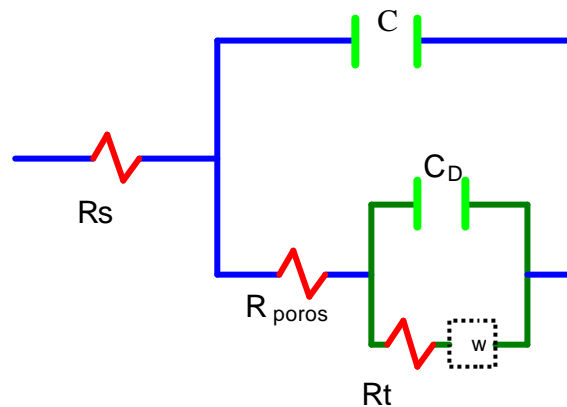
En este sistema, metal poroso/solución, el diagrama de impedancia pasa por tres fases descritas a continuación:

Inicialmente el diagrama presenta un comportamiento capacitivo al formarse una ligera capa protectora sobre el material, (incluido poros), ya que es conocido que el titanio la forma naturalmente a los pocos milisegundos de haber hecho contacto con el electrolito, estableciéndose una resistencia a la polarización de los poros al proceso corrosivo. Instantes después cuando el electrolito ha penetrado los poros grandes y pequeños hacia el interior del material, la resistencia a la polarización de los poros disminuye y el diagrama de impedancias adquiere la forma de un arco de semicircunferencia. Finalmente, en algunos casos, el diagrama adquiere la forma de dos arcos de semicircunferencia. El arco pequeño a altas frecuencias está asociado a la resistencia de los poros y el arco grande está asociado a los procesos de transferencia de carga y corrosión. En las probetas con mayor porosidad, tal es el caso de la 32, se puede observar que permanecen además de los dos procesos descritos, otro que es el de difusión de especies o intercambio de iones. Este proceso se podría observar mejor aplicando más bajas frecuencias, (del orden de 10^{-3} Hz o más pequeñas), en las probetas con más baja porosidad.

Sin embargo se puede afirmar que en todos los niveles de porosidad están involucrados los tres procesos corrosivos.

Un circuito equivalente (Randles) que modela de una manera hipotética el comportamiento corrosivo del material poroso de titanio estudiado, se puede representar de la siguiente forma, tal como lo indica la figura 38:

Figura 38. Modelo de Randles asociado al fenómeno de corrosión de los compactos porosos de titanio evaluados en solución Ringer



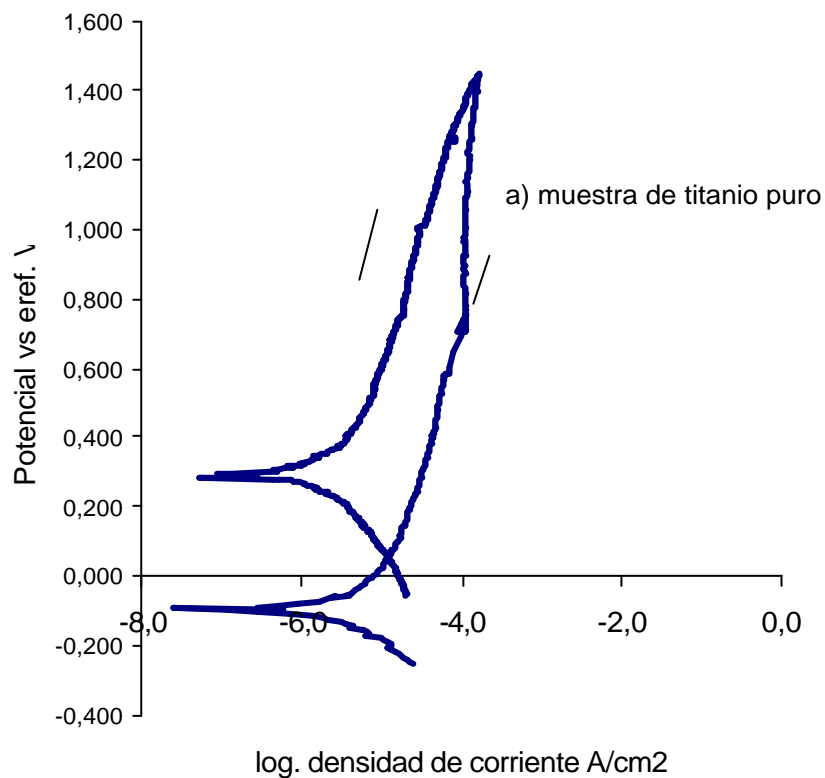
En este caso R_s representa la resistencia del electrolito, que para los más porosos es relativamente menor. C representa la capacitancia que está relacionada con el inverso de la frecuencia y del diámetro de la resistencia de los poros de la capa formada dentro de los poros, R_t representa la resistencia de transferencia de carga y W la impedancia de difusión o de warburg. R_t está determinado por el diámetro de la circunferencia obtenido en el diagrama de Nyquist, las muestras con mayor porosidad presentan una disminución de este diámetro respecto a las de menor porosidad y respecto al titanio puro. Ya que la R_t está inversamente relacionada con la velocidad de corrosión, las tendencias corrosivas concuerdan con las obtenidos en los ensayos de corriente directa, debido a que los más porosos presentan una mayor velocidad de corrosión. En el diagrama está presente la impedancia de Warburg porque es el componente de capa de difusión y relaciona los procesos de adelgazamiento y engrosamiento de esta capa, por lo

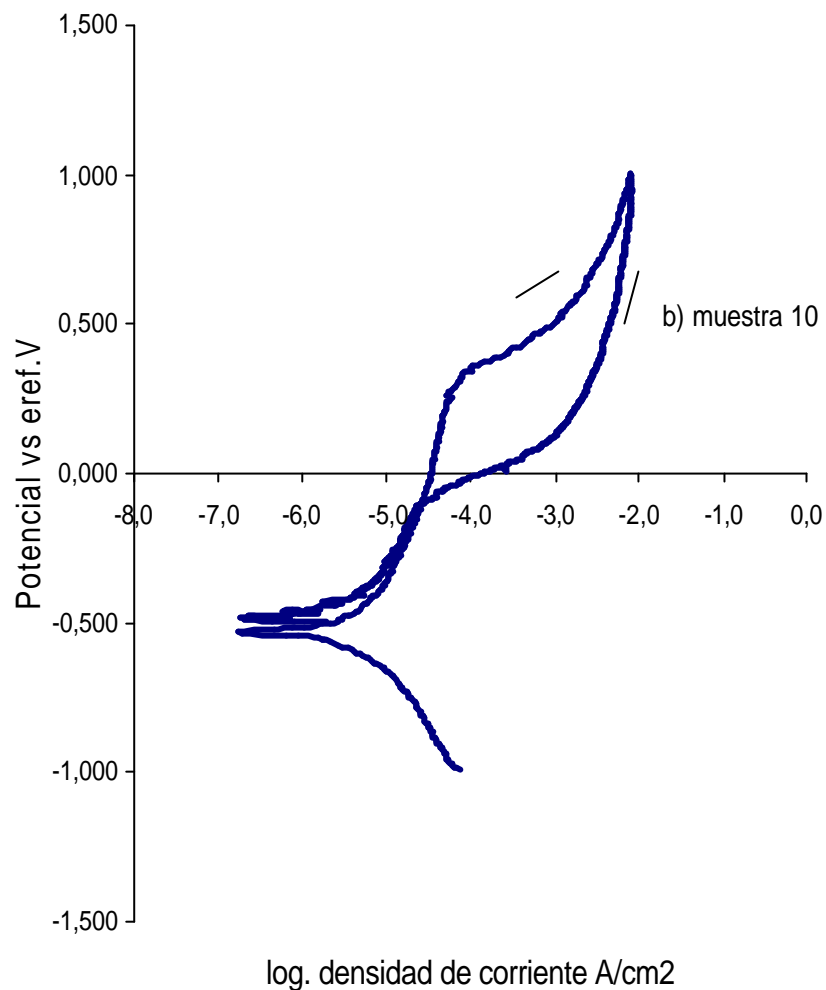
tanto debe estar en serie con la R_t . C_D representa la capacitancia de la doble capa electroquímica y está relacionada con el inverso de la frecuencia y el diámetro de la R_t .

Estos resultados indican que el material poroso de titanio tiene una alta resistencia a la corrosión, si la porosidad es relativamente pequeña, para este caso los domos a la izquierda indican que la capa dentro de los poros del material, ofrece una resistencia alta y que el material está formando una capa de protección.

3.6.2. Evaluación por técnicas de polarización cíclica, con solución Ringer, de las probetas porosas de titanio

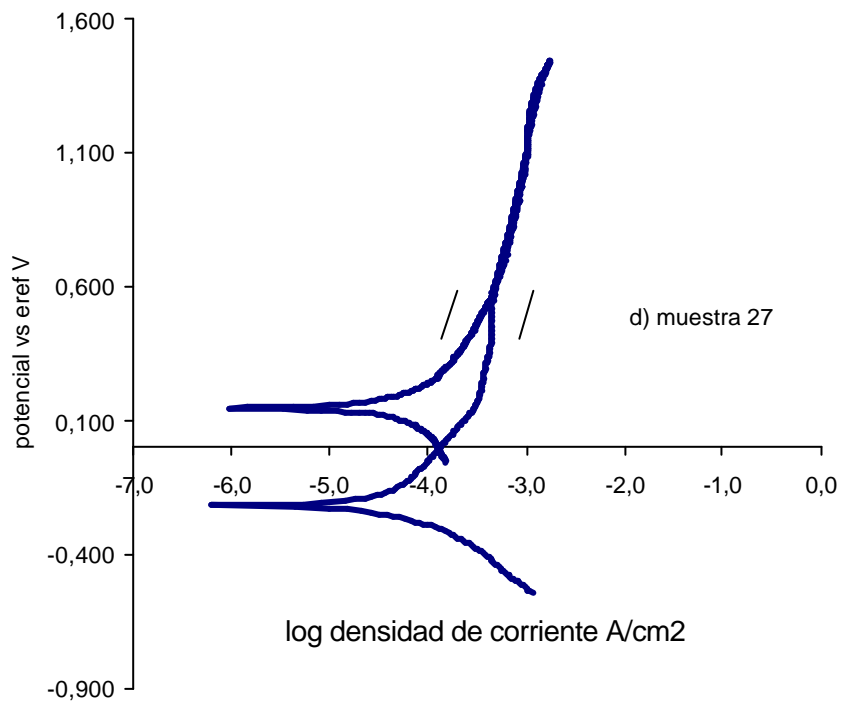
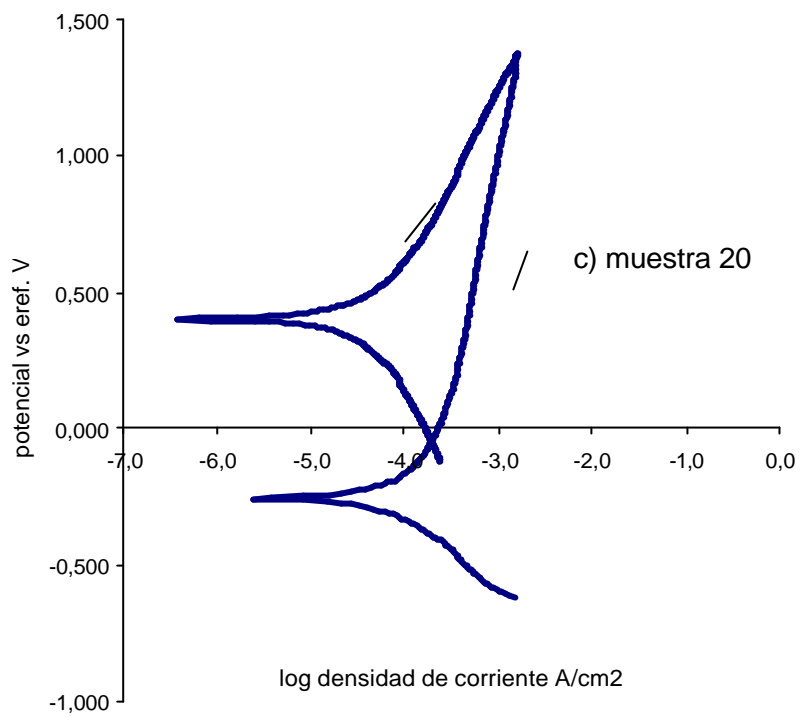
Figura 39. Técnica de polarización potenciodinámica cíclica aplicada a las probetas: a) titanio puro, b) muestra 10, c) muestra 20 y d) muestra 27, en solución Ringer





Esta técnica recomendada en la norma ASTM F 2129-01, forma parte de varios protocolos que manejan criterios de aceptación de biomateriales, tiene en cuenta como tal, además de la velocidad de corrosión, la capacidad para pasivarse y de repasivarse del material en un ambiente fisiológico simulado, que en este caso fue: solución Ringer.

Otra finalidad que se buscó con la realización de esta prueba, fue determinar los fenómenos de corrosión que no se pueden observar con las otras técnicas.



En esta Gráfica se muestran las curvas de un material con poca porosidad y alto módulo de elasticidad (muestra 20 con 30% y 5.53 GPa), alta porosidad y bajo módulo (muestra 10, con 63% y 0,37 GPa) y la muestra 27, que tiene alta porosidad un módulo bajo, pero fue obtenida bajo condiciones de, la más alta temperatura, mayor presión de compactación, mayor tiempo y mayor cantidad de espumante. Estas curvas se compararon con la del titanio sólido puro.

En la curva a, se puede observar un comportamiento típico para el titanio de histéresis negativa, sin la posible presencia de un potencial de picado. La extensión o la amplitud de esta histéresis es un indicativo de, cual material tiene una mayor tendencia a protegerse. En la muestra 10 se presentó un comportamiento parecido al que sufren los materiales que tienen tendencia al picado, ya que el potencial de protección está por debajo del potencial donde aumenta abruptamente la densidad de corriente. Seah y colaboradores en su estudio sobre el comportamiento del titanio con poros, hacen una analogía entre los poros y los defectos inherentes, tales como las rendijas o restricciones geométricas irregulares. Estas restricciones al flujo de especies, pueden resultar en velocidades de corrosión que no son proporcionales a la verdadera área superficial. En una rendija o defecto, la solución puede hacerse ácida o deficiente de oxígeno, resultando en un proceso autocatalítico el cual acelera la corrosión localizada. Por lo tanto la corrosión por rendijas depende de la geometría microestructural o estructural, (entiéndase como defectos), mientras que el picado depende de la composición y estructura del material y es otra forma de corrosión localizada. Por lo tanto analizando las condiciones y las microscopias en SEM para la muestra 10 y las de alta porosidad, se determinó que estas muestras presentaron altas microporosidades, producto de bajos niveles de difusión de las partículas (figura 20 c, d, g, k, g, h, l), lo que llevó a que su comportamiento en polarización cíclica, mostrara una susceptibilidad a la corrosión localizada, o por rendijas. Otro tipo de morfologías de poro, como el que se encontró en la muestra 27 (obtenida a 1250 °C y 5 horas), indican que el efecto de corrosión por rendijas

es menor, aunque el material presentó una porosidad alta, al observar su curva de histéresis en el ensayo de polarización cíclica, se puede apreciar que el escaneo se devuelve por la izquierda (histéresis negativa), sin embargo la curva de reversa corta dos veces la curva de escaneo de dirección anódica, indicando la presencia de un ligero aporte de corrosión localizada por rendijas. En este caso el material al tener una gran superficie específica, presenta una mayor probabilidad de encontrar defectos, porque aunque se hayan usado altas temperaturas y tiempos, no es suficiente para garantizar que todos los poros se han cerrado, por el contrario, este hecho garantiza que el material tiene una porosidad interconectada a nivel macro y a nivel micro, aunque ese componente corrosivo no satisface un criterio de aceptación electroquímica como biomaterial.

En la muestra 20 se puede apreciar la fuerte afinidad del titanio por el oxígeno en el escaneo con dirección anódica, y en una alta capacidad de reparar la capa pasiva, como se observa en el escaneo en reversa. Si se relacionan los resultados obtenidos en la histéresis de esta muestra con la porosidad, el módulo de elasticidad y la microestructura observada en el SEM, se puede afirmar que la alta compacidad que se presentó en el componente estructural sólido y la presencia de poros bien definidos y redondeados, contribuyen a que el material no presente gran cantidad de irregularidades geométricas a nivel micro. Esta morfología de poro obtenida a partir de las variables de temperatura, cantidad de espumante, tiempo y presión de compactación, dilucida, que se puede obtener un perfecto control de las propiedades mecánicas del material y de sus propiedades electroquímicas. Además si no se presentan irregularidades en la superficie de los poros definidos, el material se protege mucho mejor, más que el material completamente sólido, entrando en juego el papel del área superficial. Es así que en esta investigación se presentó una correlación empírica entre la superficie específica estimada del material y el potencial de protección. En la figura 40 se puede observar este comportamiento. Lógicamente como se demostró anteriormente, a medida que aumenta la porosidad, el potencial de protección será

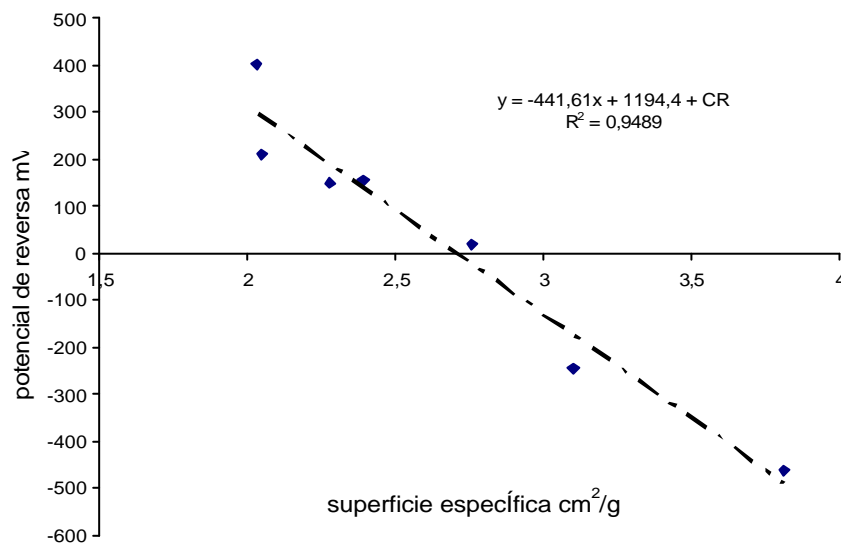
menor, cuyo ciclo de histéresis en la prueba de polarización cíclica, contiene la contribución de la corrosión por rendijas, a la contribución por el área superficial⁴³. Por lo tanto, la correlación superficial obtenida para las condiciones de esta experimentación será:

$$\text{Potencial de protección} = -441,61(\text{superficie específica}) + 1194,4 + CR \quad (30)$$

Donde:

CR = es la contribución geométrica de los microporos a la corrosión por rendijas

Figura 40. Relación entre la superficie específica de las muestras porosas de titanio obtenidas con el potencial de protección obtenido en la evaluación in vitro por polarización cíclica



Con estos resultados se obtiene una alta concordancia con el trabajo de Blackwood y colaboradores, quienes en sus aportes a la investigación de

⁴³K. H. W. Seah, R. Thampuran, H. Teoh, The influence of pore morphology on corrosion, Corrosion Science, 40 1998; 547-556

materiales porosos de titanio encontraron que la estabilidad de una capa protectora de óxido de titanio, se relaciona negativamente con los poros. Porque estas capas inician su falla dentro de las profundidades de los poros y que un mecanismo corrosivo, tal como la corrosión por hendiduras, puede llegar a acelerar la disolución de la capa en los poros⁴⁴.

La tabla 6 presenta los parámetros de corrosión obtenidos en todos los ensayos electroquímicos

Tabla 6. Parámetros de corrosión obtenidos a partir de los ensayos electroquímicos, en la evaluación del material poroso en solución Ringer

Muestra	Potencial de corrosión mV	Resistencia a la polarización Ohm-cm ²	Corriente de corrosión A/cm ² *	Velocidad de corrosión mm/año	Potencial de reversa mV
Titanio puro	-86	2.20X10 ⁰⁴	1.18x10 ⁻⁰⁶	0.01	270
M3	-440.9	2.00x10 ⁰²	1.26x10 ⁻⁰⁴	6.18	-245
M10	-462.7	2.89x10 ⁰²	9.00x10 ⁻⁰⁵	2.074	-460
M13	-310.4	1.71x10 ⁰³	1.52x10 ⁻⁰⁵	0.313	-----
M16	-67.9	1.00x10 ⁰³	2.58x10 ⁻⁰⁵	0.553	147
M19	32.3	1.66x10 ⁰³	1.56x10 ⁻⁰⁵	0.425	210
M20	-11.6	7.72x10 ⁰²	3.37x10 ⁻⁰⁵	0.696	401
M23	-120.6	1.92x10 ⁰³	1.35x10 ⁻⁰⁵	0.549	-----
M25	-321.5	1.52x10 ⁰³	1.71x10 ⁻⁰⁵	0.644	-----
M27	-85.6	1.52x10 ⁰³	1.487x10 ⁻⁰⁵	0.820	108
M31	-188.5	6.061x10 ⁰²	4.29x10 ⁻⁰⁵	1.326	-----
M32	48	7.58x10 ⁰²	3.43x10 ⁻⁰⁵	1.346	155

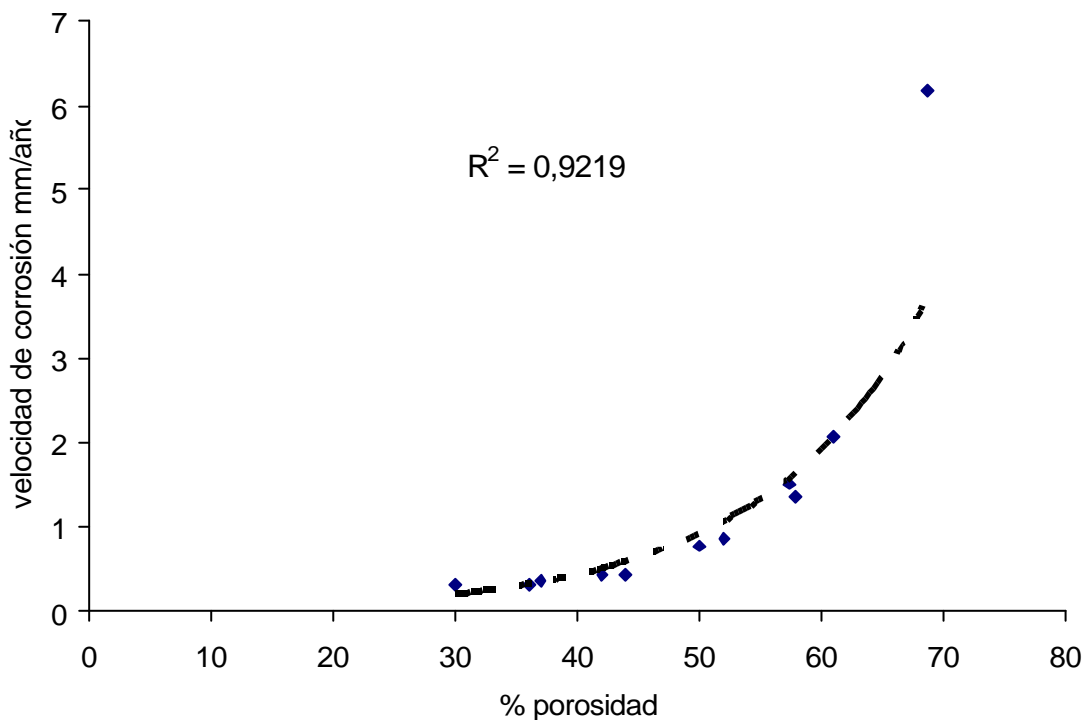
* Calculada a partir de las pendientes Tafel anódica y catódica y de la Rp obtenida en la técnica de la resistencia a la polarización.

⁴⁴D. J. Blackwood, S. K. M. Chooi, Stability of protective oxide films formed on a porous titanium, Corrosion Science, 44 2002; 395-405

3.7 RELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES, MECANICAS Y ELECTROQUÍMICAS DEL MATERIAL POROSO DE TITANIO OBTENIDO

A partir de los datos experimentales obtenidos en este trabajo se pudo obtener unas relaciones experimentales entre las porosidades, los módulos de rigidez y las velocidades de corrosión. Estas son presentadas en las figuras 41 y 42 y representan un gran aporte al seguimiento de la ruta de procesamiento pulvimetalúrgico planteada en este trabajo

Figura 41. Relación entre la porosidad obtenida y la velocidad de corrosión en los compactos porosos de titanio de los ensayos electroquímicos *in vitro*



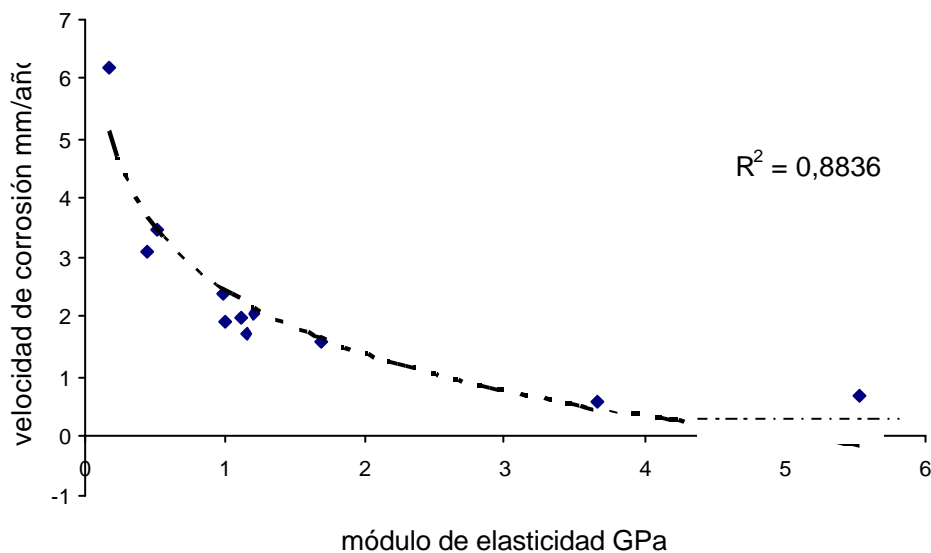
La aproximación de los datos obtenidos en este trabajo a un comportamiento exponencial, permite obtener una correlación entre la porosidad y la velocidad de corrosión obtenida, por medio de la siguiente expresión:

$$\text{Velocidad de corrosión} = 0,0213 \times e^{0,0751\% \text{ de porosidad}} \quad (31)$$

Esto significa que es posible estimar la velocidad de corrosión de un material poroso de titanio, que se fabrique siguiendo la misma ruta pulvimetalúrgica de % de espumante, presión de compactación, temperatura y tiempo de sinterización, que se emplearon en esta investigación. Con este aporte, se pueden predecir bajo cierto margen de error, el comportamiento electroquímico de este material poroso de titanio en una solución de fluido fisiológico artificial.

En la figura 42 se presenta una gráfica logarítmica de ajuste de los datos obtenidos, que sirvió para obtener una correlación entre la velocidad de corrosión y el módulo de elasticidad del material poroso de titanio obtenido.

Figura 42. Relación entre el módulo de elasticidad obtenido y la velocidad de corrosión calculada de los ensayos electroquímicos *in vitro*



La correlación obtenida representa un modelo empírico, particular para la experimentación realizada en este trabajo, que describe la relación aproximada que existe, entre el comportamiento electroquímico del material poroso de titanio

obtenido, en un fluido fisiológico y sus propiedades mecánicas, representadas por su módulo de elasticidad. A pesar que el módulo de elasticidad es una propiedad del material, este a su vez, en este caso, como depende de otras propiedades, como la porosidad, representa fielmente el comportamiento mecánico de este tipo de material. Esta correlación viene dada por la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de corrosión} = -1,5145 \ln(\text{Módulo de Young}) + 2,425; \text{ con un ajuste del } 88,36\% \quad (32)$$

Esta investigación ha demostrado que es viable, desde el punto de vista tecnológico, producir por una ruta de metalurgia de polvos, partes de titanio con baja densidad, con porosidades, propiedades mecánicas y electroquímicas, que respondan con los requerimientos de biocompatibilidad que se exigen, para ser tenidos en cuenta en la fabricación de dispositivos biomédicos.

Esta experimentación, que se relacionó con la fabricación y evaluación electroquímica del material, siguiendo protocolos y criterios de aceptación de biomateriales, permitió aplicar los conocimientos adquiridos en las áreas de Metalurgia física, Electroquímica y traumatología biomédica, con lo cual se logra una gran experiencia y conocimiento en el área de materiales biocompatibles con el cuerpo humano .

Es necesario realizar en un futuro pruebas de biocompatibilidad relacionadas con cultivos celulares *in vitro*, para evaluar la adhesión, crecimiento y diferenciación de material biológico. Esta será la siguiente fase, para llegar a una tercera fase de investigación que trate sobre el crecimiento de capas anódicas, para promover la protección del material poroso a los ataques por corrosión localizada (corrosión por rendijas). A parte de esto, es necesario realizar estudios más detallados que optimicen las variables de presión, temperatura y tiempo de sinterización, ya sea

por la ruta propuesta en esta investigación, o por otra que lleve a la obtención, del material poroso de titanio con las propiedades referenciadas en esta investigación.

4. CONCLUSIONES.

- Una ruta de procesamiento pulvimetalúrgico, que incluye las etapas de mezcla con espumante, compactación uniaxial y sinterización, ha sido eficaz para producir compactos porosos de titanio con adecuadas propiedades mecánicas y aceptable comportamiento electroquímico; además, con el control de las características superficiales del material obtenido, se dispone de un conjunto de posibilidades de compatibilidad que pueden servir como requisitos para implantes quirúrgicos.
- La selección de la cantidad y tamaño de espumante es muy importante debido a que influye en gran medida en los procesos de difusión de las partículas en el proceso de sinterización. Este hecho se reflejó en los resultados de resistencia mecánica obtenidos y los valores de porosidad, los cuales indicaron que existe una relación entre la cantidad del material temporal espumante y la porosidad obtenida, sobre la resistencia del material.
- Los resultados obtenidos a partir del método de producción, de metalurgia de polvos propuesto en este trabajo, sugieren que se pueden producir piezas porosas de titanio resistentes a la corrosión, controlando su porosidad y su resistencia mecánica, como una alternativa que lleve a la fabricación de huesos sustitutos. Los resultados de porosidad y módulo de rigidez obtenidos, sustentan esta premisa.
- Los compactos porosos que se obtuvieron, cuyas porosidades fueron entre 30% a 62%, deben su proceso corrosivo a las irregularidades geométricas de los polvos sinterizados. Este hecho se pudo observar en las probetas con porosidades de 50% y 56%, en las cuales se obtuvieron potenciales más activos que en las de baja porosidad. Sin embargo aunque se encontró una tendencia

definida en cuanto a la relación, entre porosidad y potencial de corrosión, se presentó un componente de deterioro electroquímico relacionado con la corrosión por hendiduras, el cual se pudo observar en las técnicas de impedancia electroquímica y confirmar en las pruebas de polarización potenciodinámica cíclica.

- Los materiales de titanio con porosidades bajas, evaluados en esta investigación, tienen la capacidad de auto regenerar su capa pasiva; sin embargo a medida que aumenta la porosidad, aparecen fenómenos relacionados con la corrosión por rendijas, cuyo origen se encuentra en la irregularidad y presencia de poros pequeños en el material que impiden el flujo de la solución, producto de bajos niveles de sinterización o del área superficial. Por lo tanto es posible obtener por la ruta de metalurgia de polvos con aditivo espumante, características de invulnerabilidad a la corrosión localizada, siempre y cuando el material presente una porosidad relativamente baja (20% - 30%) e interconectada.
- El crecimiento anódico mostrado en las curvas potenciodinámicas por estos materiales, muestran que se pueden someter a tratamientos relacionados con el crecimiento de capas pasivas, para mejorar su biocompatibilidad.
- La siguiente etapa será realizar ensayos de biocompatibilidad en estos materiales, desde el punto de vista biológico o biológico-electroquímico, para su posterior aplicación como implante biomédico, y realizar estudios sobre el crecimiento de capas anódicas, para mejorar los problemas que se puedan presentar por corrosión localizada.

5. BIBLIOGRAFIA.

- [1] E.B. Taddei, V.A.R. Henriques, C.R.M. Silva, C.A.A. Cairo, Production of new titanium alloy for orthopedic implants, *Materials Science and Engineering C* 24 2004; (683–687).
- [2] M. Aziz - Kerrzo, K. G. Conroy, A. M. Fenelon, S. T. Farrell, Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials, *Biomaterials*, 22 2001; 1531-1539.
- [3] Ninomi, M., "Recent Metallic Materials for Biomedical Applications", *Metallurgical and Materials Trans. A*, v. 33 A, pp.477- 486 march, 2002
- [4] Fumio Wataria, Atsuro Yokoyamaa, Toshio Hiraic, Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application, *Composites Science and Technology*, 64 2004; 893–908.
- [5] M. V. Oliveira, L. C. Pereira and C. A. Cairo, Porous Structure Characterization in Titanium coating for Surgical Implants, *Materials Research*, 2003. 1654-1663
- [6] Long, M., Rack, H.J., Titanium Alloys in Total Joint Replacement – A Materials Science Perspective, *Biomaterials*, 19 1998; 1621–1639
- [7] J. Vincent, Biological Ceramics. In: *Structural Biomaterials*, Revised Edition, chapter 6, Princeton University Press, 1990
- [8] Silva, T. C., Estudo do Processamento de Pós de Titânio para Aplicações em Implantes Cirúrgicos, Dissertação, MSc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Septiembre de 2001
- [9] F. Likibi, M. Assad, C. Coillard, G. Chabot, Bone integration and apposition of porous and non porous metallic orthopaedic biomaterials, *Annales de chirurgie*, 2005; (article in press).
- [10] O. Yeheskel, M.P. Dariel, The effect of processing on the elastic moduli of porous γ -TiAl, *Materials Science and Engineering*, A354 2003; 344-350
- [11] John Banhart, Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams, *Progress in Materials Science*, 46 2001; 559–632

- [12] Z. Y. Zhou, P.Q. Chen, W. B. Chao, Densification model for porous metallic powder materials, *Journals of Materials Processing Technology*, 129 2002; 385-388
- [13] Vinicius A. R. Henriquez, Cesar E. Bellinati, Cosme M.R. da Silva, Production of Ti6Al7Nb alloy by powder metallurgy (P/M), *Journal of Materials Processing Technology*, 118 2001; 212-215
- [14] ASM Handbook. vol. 7: Powder Metal Technologies and Applications. ASM International, 1998
- [15] S. Maki., Y. Harada, K. Mori, Sinter-joining of different metal powder compacts using resistance heating, *Journal of Materials Processing Technology*, 2003; 561–566
- [16] R. Kumar, K.H. Prakash, P. Cheang, K.A. Khor, Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered zirconia-hydroxyapatite nano-composite powders, *Acta Materialia*, 53 2005; 2327–2335
- [17] R. Narayanasamy, R. Ponalagusamy, K.R. Subramanian, Generalized yield criteria of porous sintered powder metallurgy metals, *Journal of Materials Processing Technology* 110 2001 182-185
- [18] Pilliar, R.M., “Metals, Alloys and Ceramics”, In: Recum, A.F., *Handbook of Biomaterials Evaluation*, 2^a ed., chapter 1, U.S.A., Taylor & Francis, 1999
- [19] Lucas, L.C., Lemons J.E., LEE J. “et al.”, “In Vitro Corrosion of Porous Alloys”, *American Society for Testing and Materials*, pp. 124-136, Philadelphia, 1987
- [20] Seah, K.H.W., Chen, X.A., “Comparison Between the Corrosion Characteristics of 316 Stainless Steel, Solid Titanium and Porous Titanium”, *Corrosion Science*, 34 11, 1841 – 1851, 1993
- [21] Y. Okazaki, E. Gotoh, Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro *Biomaterials*, 26 2005; 11–21
- [22] Z. Cai, T. Shafer, I. Watanabe, M. E. Nunn, T. Okabe, Electrochemical characterization of cast titanium alloys, *Biomaterials*, 24 2003; 213–218
- [23] S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin, *Biomaterials*, 26 2005; 829–837

- [24] O. Zinger, P. F. Chauvy, D. Landolt, Scale-Resolved Electrochemical Surface Structuring of Titanium for Biological Applications, *Journal of The Electrochemical Society*, 2003; B495-B503
- [25] Y. Sul, C. B. Johansson, S. Petronis, A. Krozer, Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition, *Biomaterials*, 23 2002; 491–501
- [26] Moxson, V.S., Senkov, O.N., Froes, F.H., "Production and Applications of Low Cost Titanium Powder Products", *The International Journal of Powder Metallurgy*, 34 5, 45 – 53, 1998.
- [27] S.H. Yang, W.Y. Kim, M.S. Kim, Fabrication of unidirectional porous TiAl–Mn intermetallic compounds by reactive sintering using extruded powder mixtures, *Intermetallics* 11 2003; 849–855
- [28] Now, C. E. Wen, Titanium Foams Fabricated for Bone – Tissue Engineering Applications. *Journal of Materials Research*, 2004. (In press)
- [29] DONACHIE, Jr. M.J., "Powder Metallurgy". In: *Titanium A Technical Guide*, chapter 9, ASM International, USA, 1998
- [30] Fumio Wataria, Atsuro Yokoyama, Toshio Hiraic, Biocompatibility of materials and development to functionally graded implant for bio-medical application, *Composites Science and Technology*, 64 2004; 893–908
- [31] W. Pompe, H. Worch, M. Epple, Functionally graded materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering, A* 362 2003; 40–60
- [32] W. A. Albrektsson T, Andersson B. Design and surface characteristics of 13 commercially available oral implant systems, *Int J Oral Maxillofac Implants*, 8 1993; 622–633
- [33] Y. Li., G. Rao, L. Rong, Yi. Li, Effect of pores on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering, A* 363 2003; 356–359
- [34] William D. F. Corrosion of implant materials. *Ann Rev Mater Science*, 6 1976; 237–265.
- [35] K. M, Williams R, Williams D. The corrosion behaviour of Ti–6Al–4V, Ti–6Al–7Nb and Ti–13Nb–13Zr in protein solutions, *Biomaterials* 20 1999; 631–647.

- [36] Tait W. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. Racine, WI: Pair O Docs Publications, 1994. p. 33–74.
- [37] N. Ibris, J. C. Mirza Rosca, EIS study of Ti and its alloys in biological media, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 526 2002; 53-62
- [38] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2002. John Wiley & Sons
- [39] R. M. German, *Powder Metallurgy Science*, second edition, Metal Powder Industries Federation, 1994.
- [40] Laptev, M. Bram, H. P. Buchkremer and D. Stöver, Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape, *Powder Metallurgy*, 2004; 85-92
- [41] I.S. Golovin, H. R. Sinning, J. Göken, W. Riehemann, Fatigue-related damping in some cellular metallic materials, *Materials Science and Engineering, A* 370 2004; 537–541
- [42] M. Ninomi, Mechanical Properties of Biomedical Titanium Alloys, *Materials Science and Engineering*. A243, 1998; 231-236
- [43] K. H. W. Seah, R. Thampuran, H. Teoh, The influence of pore morphology on corrosion, *Corrosion Science*, 40 1998; (547-556)
- [44] D. J. Blackwood, S. K. M. Chooi, Stability of protective oxide films formed on a porous titanium, *Corrosion Science*, 44 2002; 395-405
- [45] K. H. W. Seah, R. Thampuran, H. Teoh, The influence of pore morphology on corrosion, *Corrosion Science*, 40 1998; (547-556)