

**Obtención y caracterización de
Ti c.p. poroso para aplicaciones
biomédicas**

Tesis Doctoral

Sheila Katherine Lascano Farak

UNIVERSIDAD DEL NORTE

2012



Tesis Doctoral

**Obtención y caracterización de Ti
c.p. poroso para aplicaciones
biomédicas**

Sheila Katherine Lascano Farak

Tesis presentada para optar al grado de Doctora
por la Fundación Universidad del Norte

Dirigida por:
Jorge Bris Cabrera Ph D
Yadir Torres Hernández Ph D

Junio 2012

*A Dios:
A quien le debo todo en mi vida, quien es el artífice de mi vida.*

*A mi amado esposo Christian:
Por su apoyo constante y paciencia*

*A mis padres, David José y Yira:
Por ser ejemplo de constancia y perseverancia.*

*A mis hermanas Johanna y Raquel:
Por sus palabras de motivación.*

A todos, gracias por estar allí.

El presente trabajo se ha realizado en el marco de un proyecto de colaboración entre la Universidad del Norte y la Universidad de Sevilla/España. Agradecemos el apoyo otorgado por el programa de financiación de Tesis doctorales de la Dirección de Investigaciones, Desarrollo e Innovación (DIDI) de la Universidad del Norte.

Índice General

Agradecimientos	i
Resumen	iv
INTRODUCCIÓN	I
Capítulo I. Metalurgia de Polvos	1
Capítulo II: Biomateriales	57
Capítulo III: Materiales y Procedimiento Experimental	149
Capítulo IV: Resultados y Discusión	206
Capítulo V: Conclusiones	309
Capítulo VI: Trabajos futuros	318
Publicaciones y congresos	320

Agradecimientos

Mediante estas líneas quiero extender mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que de una forma u otra han contribuido a la obtención de tan deseado logro.

Especial reconocimiento dedico al Profesor Jorge Bris Cabrera, por sus importantes aportes en mi proceso de formación y por todo el apoyo prestado pues sin ello hubiera sido imposible alcanzar los logros propuestos. Gracias por darme ánimo y apoyo en toda mi labor, por tus sugerencias, aportes y críticas que enriquecieron día a día esta tesis y mi vida.

Sin duda alguna, llegar hasta aquí sin el decidido compromiso y excelente orientación del Profesor Yadir Torres Hernández no hubiese sido posible realizar este sueño. Agradezco por su amable acogida en el grupo de investigación de Materiales de la Universidad de Sevilla, por la confianza recibida de su parte, por permitirme participar en el proyecto y por su infatigable y generosa ayuda en este trabajo. Quiero agradecerle todo su tiempo, colaboración y esmero, sus valiosos aportes, sugerencias y críticas que contribuyeron enormemente al desarrollo de este trabajo. Gracias por esos correos que me levantaban el ánimo. Sin tu ayuda Yadir, imposible.

También agradezco al Dr. José Antonio Rodríguez Ortiz, por su acompañamiento durante mi estancia en Sevilla, y por su entera disposición en cada instante. A Glenda Hernández, José Manuel Recio e Inés León va mi reconocimiento por su invaluable

ayuda en la fabricación de las probetas, la preparación metalográfica, los miles de ensayos que debimos hacer para sacar adelante este enorme proyecto. Sin sus aportes y ayuda no hubiese sido posible terminar.

A todos los amigos en Sevilla les estoy eternamente agradecida por su excepcional acogida, su constante apoyo y por todos los momentos compartidos. Me refiero a Recio, Petr e Inés y muy especialmente a Glenda, en quien encontré una amiga muy especial y recuerdo siempre con mucho cariño, por tu sencillez y carisma y por los pancitos de leche, la paella marinera y el delicioso Tiramisú. A todos los llevaré siempre en el corazón.

A todos los profesores, becarios, personal técnico y de servicio del Departamento de Ingeniería Mecánica y de los Materiales de la escuela técnica de Ingenieros de la Universidad de Sevilla, por contribuir a mi crecimiento personal y profesional, y por hacer agradable el trabajo diario, en especial a Jesús Pinto por su valiosa ayuda en todo momento.

Al Dr. Juan José Pavón director del grupo BIOMAT de la Universidad de Antioquia por su apoyo y asesoría brindada en este proyecto y por su amable colaboración. Que sea el primer proyecto de muchos más.

No obstante, sin el apoyo institucional de la Universidad del Norte (Colombia) y la beca de doctorados internos concedida por la DIP (División de Investigaciones y Proyectos) no hubiese sido posible afrontar este proyecto de vida, sigan apoyando el talento uninorteño.

A mis compañeros del Departamento de Ingeniería Mecánica de Uninorte, quienes me han acompañado en todo o parte de este proceso, y que me han dado siempre su apoyo y amistad sincera, gracias de todo corazón y gracias por los divertidos “*cookie time*”. En especial quiero agradecer a Roger, Víctor y René, pues han sido

incondicionales, siempre allí pa´ las que sea, gracias de todo corazón y Dios quiera que terminen antes del 30 de Junio, jejeje.

Muchas otras personas, con aportes, ánimos y abrazos, han tenido que ver con la culminación de esta tesis. A todos les extiendo mi voz de agradecimiento.

Al Dr. Jaime Torres por su apoyo incondicional en todo momento de mi carrera, desde el pregrado y por recomendarme para iniciar esta lucha, por sus consejos de siempre. Al Dr. Heriberto Maury por su apoyo de jefe y amigo, por su nobleza y sinceridad, siempre dispuesto a ayudar y siempre confiando en sus pupilos.

Quiero dejar estas últimas frases para agradecer a aquellos que algún día me inspiraron y me dieron fuerzas para seguir adelante:

Quiero agradecer a mi familia por el apoyo incondicional en todo momento, gracias mamita por tus oraciones, por tu amor y gracias papi por tu apoyo. A mi hermana Johi quien es una luchadora incansable y que me daba apoyo cuando quería “tirar la toalla” y a Raque quien a pesar de todo sigue luchando, no desmayes.

Por último y para hacer un cierre con broche de oro quiero expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a mi amado esposo Christian, quien siempre me dio valor y aliento en los momentos más difíciles, por todos los sacrificios que hicimos durante todo estos años. Gracias, eres un tesoro de Dios, para ti todo mi amor.

He podido comprobar que los que amamos a Dios, todo nos ayuda para bien...

Y que nada es difícil para Dios, todo es posible si puedes creer.

Resumen

El envejecimiento de la población y diferentes tipos de enfermedades implican, en la actualidad, que la mayoría de los tejidos biológicos presenten un importante deterioro de sus propiedades, condicionando la vida de las personas y convirtiéndose en un importante problema de salud pública. La aplicación de la ortopedia e implantes dentales ha revolucionado el tratamiento médico de las enfermedades degenerativas de los tejidos óseos, devolviendo las funciones que se habían visto comprometidas antes de la implantación y la calidad de vida de las personas. No obstante, el aumento de la expectativa de vida de la población y el requerimiento de prótesis e implantes por pacientes jóvenes, han incrementado la demanda de estos. De todos los biomateriales utilizados actualmente para el reemplazo de hueso, es reconocido que el titanio comercialmente puro (Ti c.p.) y la aleación Ti-6Al-4V, son los materiales con mejor comportamiento *in vivo*, debido a su excelente equilibrio entre propiedades mecánicas, fisicoquímicas y biofuncionales. Sin embargo, presentan tres limitaciones que en muchos casos pueden comprometer la fiabilidad de los implantes y las prótesis: (1) La rigidez del titanio es mucho mayor que la del hueso, lo cual produce el apantallamiento de tensiones (*stress shielding*) que promueve la reabsorción ósea, con el consiguiente riesgo de fallo; (2) El titanio, a pesar de su gran capacidad de osteointegración, se ve rodeado de una delgada capa de tejido fibroso, lo cual está muy relacionado con eventos de aflojamiento, y (3) Se requiere un mayor estudio sobre predicción de su fiabilidad, a partir de criterios de prevención del daño, única filosofía de diseño admisible para el desarrollo de biomateriales.

El objetivo de esta tesis doctoral es la obtención y caracterización de muestras sencillas de titanio c.p. poroso, con porosidad homogénea, diseñadas para reducir el apantallamiento de tensiones, sin comprometer la resistencia mecánica del biomaterial.

Para ello, se implementarán dos rutas de fabricación: pulvimetalurgia convencional (evaluando los límites de esta técnica: *loose sintering*) y la técnica de espaciadores (*space-holders technique*). Se evaluará la influencia de los parámetros inherentes al procesado, tales como, presión de compactación, temperatura de sinterización y porcentaje de espaciador, sobre las características microestructurales y las propiedades mecánicas del material. La consecución de la segunda metodología propuesta, requiere el diseño de un protocolo experimental detallado, para definir las variables que influyen en el proceso de eliminación del cloruro de sodio usado como espaciador, y la optimización del proceso.

La caracterización microestructural comprende el estudio del tamaño, tipo, morfología, distribución y proporción de la porosidad total e interconectada. La caracterización se llevará a cabo mediante las técnicas de Microscopía óptica, análisis de imágenes y el método de Arquímedes con impregnación de agua destilada, requiriéndose previamente una optimización de la preparación de las muestras. El comportamiento mecánico de los compactos será evaluado mediante ensayos de compresión monotónicos de compresión. Particularmente importante es el procedimiento planteado para evaluar el módulo de Young dinámico mediante la técnica de ultrasonidos, para materiales con porosidad elevada, como un método novedoso para la determinación de las propiedades mecánicas de materiales metálicos porosos. Adicionalmente, dependiendo del tamaño, grado y distribución de la porosidad obtenidos se puede indicar la posibilidad de mejorar la capacidad de osteointegración del Titanio c.p. y de permitir el crecimiento del hueso hacia el interior del implante (*bone in-growth*), facilitado por el paso del fluido fisiológico, plasma sanguíneo y colonización celular.

Introducción

Contenido

0	Introducción.....	IV
0.1	Resumen	IV
0.2	Descripción de la problemática	V
0.3	Antecedentes y panorama actual.....	X
0.3.1	Formas de mejorar la capacidad de oseointegración del Ti	X
0.3.2	Modo de solventar el problema del apantallamiento de tensiones (<i>stress shielding</i>).	XI
0.4	Objetivos.....	XV
0.4.1	Objetivo General.....	XV
0.4.2	Objetivos específicos.....	XV
	Bibliografía.....	XVI

Lista de figuras

Figura 0-1. La población estadounidense completamente desdentada oscila entre el 5% después de los 40 años de edad, y el 44% después de los 75 años. Más de 18 millones de personas en Estados Unidos no tienen dientes. Otros 12 millones más de personas no tienen dientes superiores que hagan de antagonistas de los inferiores[7]..... VI

Figura 0-2. Las tensiones excesivas sobre un implante pueden originar sobrecarga y fracaso. Este implante tenía sobrecarga oclusal, lo que dio lugar a la formación de tejido fibroso alrededor del implante[12]. VI

Figura 0-3. a) la pérdida de hueso en la cresta es más evidente en un implante que sostiene un voladizo (*implante izquierdo*). No existe casi ninguna pérdida ósea en la cresta, en el implante derecho; b) Transcurrido un período de tiempo en la historia de carga de este paciente (ver figura a), el implante se fracturó (*flecha*). Las mismas condiciones que originaron la pérdida de hueso son responsables de la fractura. Fuente: [16] VII

Figura 0-4. Crecimiento de tejido fibroso..... VIII

Figura 0-5. Reabsorción ósea del hueso..... IX

Figura 0-6. Porcentaje de supervivencia por tiempo de implantación..... IX

Figura 0-7. Fallo por fatiga de un biomaterial.X

Figura 0-8. Curvas esfuerzo deformación. Relación del módulo de Young y el límite elástico con el grado de porosidad[74].XIV

Introducción

0.1 Resumen

En la actualidad, los trastornos músculo-esqueléticos son uno de los problemas de salud más frecuentes, representando un alto costo para la sociedad (€195 billones cada día) y afecta a uno de cada siete norteamericanos[1]. En los últimos años el número de implantes dentales utilizados en Estados Unidos aumentó más de diez veces. De acuerdo a encuestas realizadas por el *National Institute for Dental Research*, casi el 30% de los adultos estadounidenses son candidatos para una prótesis removible total o parcial. En Estados Unidos se colocan más de 700.000 implantes dentales por año, con una alta tasa de éxitos (mayor del 97% al cabo de 10 años)[2]. El número de implantes continúa creciendo, con más de 150 millones de dólares en productos implantarios vendidos a los dentistas norteamericanos en 2002, en comparación con los 10 millones de dólares en 1983, con un crecimiento esperado sostenido de 9.4% para los próximos años[3, 4]. Por otro lado, el aumento de la esperanza de vida en los países desarrollados es otro factor importante. Actualmente en Estados Unidos una persona de 65 años puede esperar vivir más de 20 años, mientras que una persona de 80 años puede llegar a vivir 9.5 años más [5, 6], donde el 42% de esta población no tiene dientes y otros 12 millones de personas no tienen dientes superiores como antagonistas de los inferiores[7].

De los materiales metálicos usados para implantes, el Ti c.p. y el Ti6Al4V se reconocen como los biomateriales metálicos con mejor comportamiento in vivo gracias al excelente balance de propiedades mecánicas específicas y biofuncionales que presentan. Sin embargo, la reabsorción ósea del hueso que los rodea debida al apantallamiento de tensiones (diferencias de rigidez entre el implante y el tejido óseo que pretende sustituir) es una de sus claras desventajas. El desarrollo de implantes porosos que no comprometan la resistencia mecánica y a fatiga es una alternativa para solventar este problema. En esta Tesis Doctoral se propone la obtención y caracterización de muestras sencillas de Titanio c.p. poroso mediante dos metodologías: i) pulvimetalurgia convencional, determinándose los límites experimentales de esta técnica ("*loose sintering*"), y ii) mediante el uso de espaciadores ("*space holders*"). En la implementación de la PM convencional se incluye la evaluación de la influencia de los parámetros inherentes al procesado, en las características microestructurales y el comportamiento mecánico. La consecución de la segunda metodología propuesta, ha requerido que se diseñe un protocolo experimental detallado, una vez definidas y optimizadas las variables que influyen en el proceso de eliminación del cloruro sódico usado como espaciador. En este sentido, se propone una propuesta viable económicamente, con la que se minimiza el colapso de la matriz de Titanio, se obtiene una porosidad total e interconectada homogénea y mayor que la obtenida a partir de la PM convencional.

La caracterización microestructural (fases y composición química, tamaño de grano, calidad de los cuellos, así como el tamaño, tipo, la morfología, distancia media entre poros y proporción de la porosidad total e interconectada) para las metodologías y parámetros inherentes al procesado, se ha realizado mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido, Microanálisis por Fluorescencia de Rayos-X, Análisis de Imágenes y el Método de Arquímedes con impregnación de agua destilada, requiriéndose previamente una optimización de la preparación de las muestras (desbaste, pulido y ataque químico). Por su parte, el comportamiento mecánico de los compactos se evalúa a partir de ensayos convencionales de compresión, mientras que el de la matriz de Titanio se realiza mediante la implementación de la técnica de microindentación instrumentada. Particularmente importante es el procedimiento planteado para evaluar mediante la técnica de ultrasonidos el Módulo de *Young* dinámico de materiales con porosidad elevada, así como el cambio de la resistividad eléctrica de los compactos porosos cuando son sometidos a cargas monotónicas de compresión, con el propósito en este caso de definir y detectar el daño mecánico bajo este tipo de solicitaciones.

El objetivo central de esta Tesis Doctoral es la obtención y caracterización de piezas sencillas porosas de Titanio c.p. mediante diferentes técnicas PM, que permitan alcanzar el equilibrio mecánico y biofuncional, en términos de solventar el temido apantallamiento de tensiones ("*stress shielding*") sin comprometer la resistencia mecánica del biomaterial. Adicionalmente, dependiendo de los tamaños, grados y distribución de la porosidad obtenidos se puede indicar la posibilidad de mejorar la capacidad de oseointegración del Titanio c.p. y de permitir el crecimiento del hueso hacia el interior del implante ("*in growth*"), facilitado en este caso por el paso de fluido fisiológico, plasma sanguíneo y colonización celular.

0.2 Descripción de la problemática

Los trastornos músculo-esqueléticos son uno de los principales problemas de salud en la actualidad, representando un coste para la sociedad que se estima en torno a los €195 billones cada día y que afecta a uno de cada siete norteamericanos[1]. La demanda de implantes continuará creciendo debido al aumento de la esperanza de vida en los países desarrollados (la expectativa de vida incrementará de 73 años en 1993 a 82.6 en 2050[8]). Además, la necesidad de prótesis por pacientes jóvenes es cada vez mayor, lo que implica que estarán sometidas a niveles de esfuerzo mayores durante más tiempo. Estos datos se ven reforzados con estadísticas como las de "*American Dental Association*"[9], que indican que hay aproximadamente 113 millones de adultos norteamericanos a los que les falta por lo menos un diente, y que 18 millones son desdentados (Figura 0-1). Asimismo, los recuentos de fallo de los implantes en boca (10 al 15% durante los primeros 10 años[10]) y el hecho que un importante porcentaje de las cirugías (20%) se realizan para reemplazar los implantes que han fallado[10], muestran una necesidad evidente de continuar la investigación en metodologías que mejoren las prestaciones de implantes y prótesis en general. En Colombia, de acuerdo a estudios estadísticos realizados por la

ACCOMF (Asociación Colombiana de Cirugía Oral y Maxilofacial) el 45% de las personas adultas jóvenes han perdido algún diente debido a un accidente o enfermedad dental o de la encía[11].

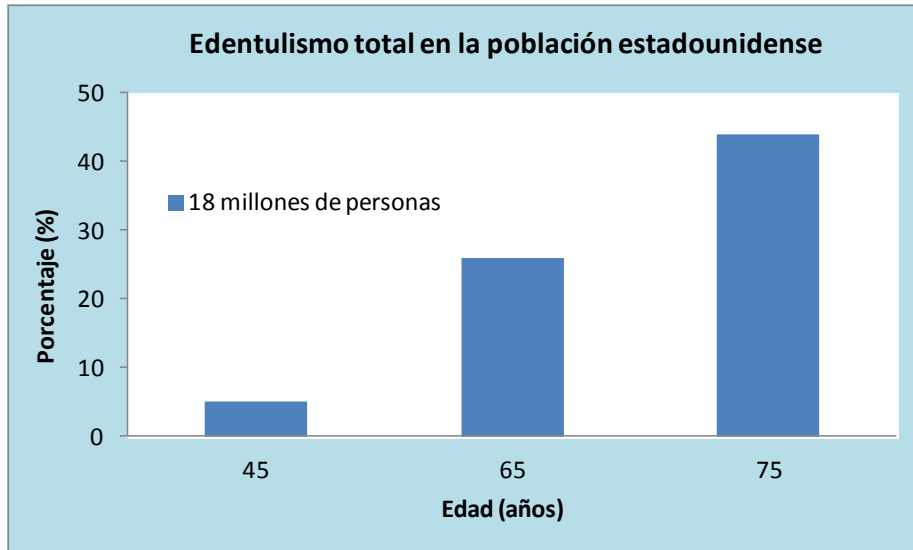


Figura 0-1. La población estadounidense completamente desdentada oscila entre el 5% después de los 40 años de edad, y el 44% después de los 75 años. Más de 18 millones de personas en Estados Unidos no tienen dientes. Otros 12 millones más de personas no tienen dientes superiores que hagan de antagonistas de los inferiores[7].

La mayoría de estos fallos se inician en la intercara implante-hueso, por lo que la mejora de la fiabilidad de los implantes requiere que se solucionen los problemas interfaciales. Los micromovimientos relativos excesivos que ocurren en la intercara biomaterial-tejido (debido a la osteointegración deficiente) inhibe la formación del nuevo hueso, generando con el paso del tiempo una fina capa de tejido fibroso (Figura 0-2), ocurriendo incluso la encapsulación para casos extremos.



Figura 0-2. Las tensiones excesivas sobre un implante pueden originar sobrecarga y fracaso. Este implante tenía sobrecarga oclusal, lo que dio lugar a la formación de tejido fibroso alrededor del implante[12].

Por otro lado, la marcada diferencia que existen entre el módulo de Young del implante (aprox. 100 – 110 GPa en el caso del titanio[13]) y del tejido óseo [hueso cortical (aprox. 20 GPa) y trabecular o esponjoso (aprox. 1 GPa)][14], implica que no se transmitan correctamente los esfuerzos entre el implante y el hueso, es decir que existe un apantallamiento de las tensiones (“*stress-shielding*”). Con el paso del tiempo, este fenómeno aumenta la reabsorción ósea (“*induced bone resorption*”[15]) con lo cual la densidad del hueso adyacente disminuye, incrementándose así la probabilidad de fractura (Figura 0-3)[16]. El indeseable aflojamiento aséptico del implante también puede estar asociado a este fenómeno[17].

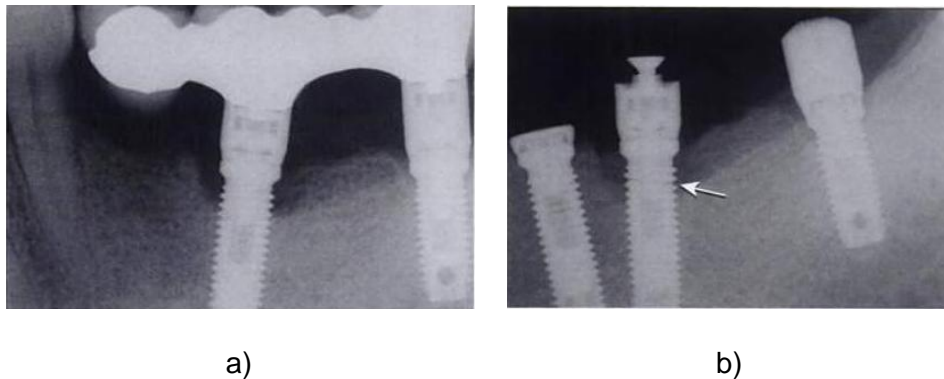


Figura 0-3. a) la pérdida de hueso en la cresta es más evidente en un implante que sostiene un voladizo (*implante izquierdo*). No existe casi ninguna pérdida ósea en la cresta, en el implante derecho; b) Transcurrido un período de tiempo en la historia de carga de este paciente (ver figura a), el implante se fracturó (*flecha*). Las mismas condiciones que originaron la pérdida de hueso son responsables de la fractura. Fuente: [16]

A lo largo de la historia de la odontología y de la medicina, son muchos los materiales que se han utilizado siendo los metales ampliamente empleados en diferentes formas como implantes. Los metales más comúnmente usados para la fabricación de implantes son los aceros inoxidable (ASTM F745, F55, F56, F138, F139, 316L), las aleaciones basadas en cobalto (ASTM F75, F90, F799, F562), el Titanio c.p. y sus aleaciones (ASTM F67, F136) [18].

De este grupo, se considera que el Ti c.p es uno de los mejores biomateriales con una excelente biocompatibilidad (tanto in vitro como in vivo; norma ISO10993-1) y tiene propiedades mecánicas específicas elevadas [módulo de elasticidad (100 – 110 GPa), límite elástico (170 – 483 MPa) y resistencia a la tracción (240 – 550 MPa), ISO 5832-2 y ASTM F67-00 [13]. Además, es bioinerte (no reacciona adversamente con el tejido) y estable químicamente (resistencia a la corrosión excelente, especialmente frente a los ambientes fisiológicos). Existen estudios que demuestran que el Ti c.p es el material que mejor responde con el paso del tiempo. Sin embargo, a pesar que el Ti c.p. y sus aleaciones tienen una gran capacidad de oseointegración (capacidad de establecer una

conexión directa, estructural y funcional, entre el hueso (vivo y ordenado) y la superficie del implante [19]), todavía presenta limitaciones que hacen necesaria su optimización:

1) A pesar de tener una gran capacidad de osteointegración, definida como la capacidad de establecer una conexión directa, estructural y funcional, entre el hueso (vivo y ordenado) y la superficie del implante, todavía presenta limitaciones que hacen necesaria su optimización. Los micromovimientos relativos excesivos que ocurren en la intercara biomaterial-tejido, generan a mediano y largo plazo, un crecimiento de la fina capa de tejido fibroso ya existente, incrementándose el riesgo de aflojamiento del implante (Figura 0-4),

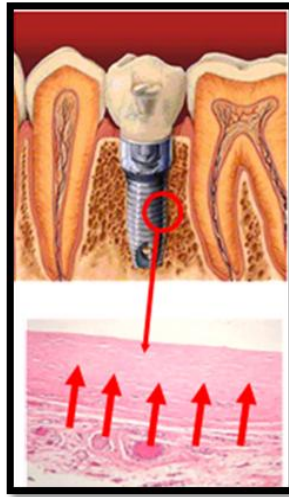


Figura 0-4. Crecimiento de tejido fibroso.

2) Aunque presentan una rigidez mucho menor que la de otros metales [ejemplo: aceros inoxidables (189-205 GPa), aleaciones de Co-Cr-Mo (200-253 GPa)], ésta sigue siendo muy superior a la de los tejidos óseos que se pretenden sustituir [hueso cortical (aprox. 20 GPa) y trabecular o esponjoso (aprox. 1 GPa)][14]. Esta marcada diferencia implica un apantallamiento de las tensiones que promueve la reabsorción ósea (Figura 0-5), con lo cual la densidad del hueso adyacente disminuye, incrementándose así la probabilidad de fractura,

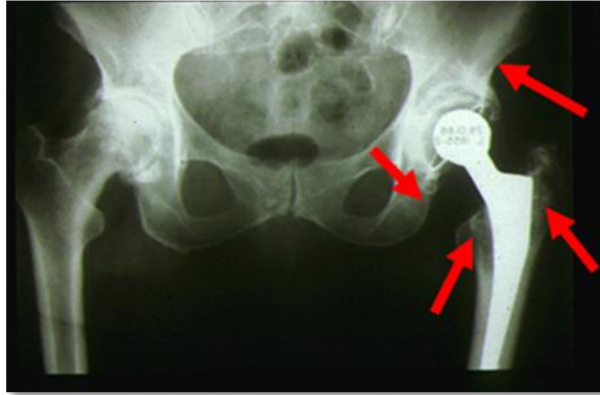


Figura 0-5. Reabsorción ósea del hueso.

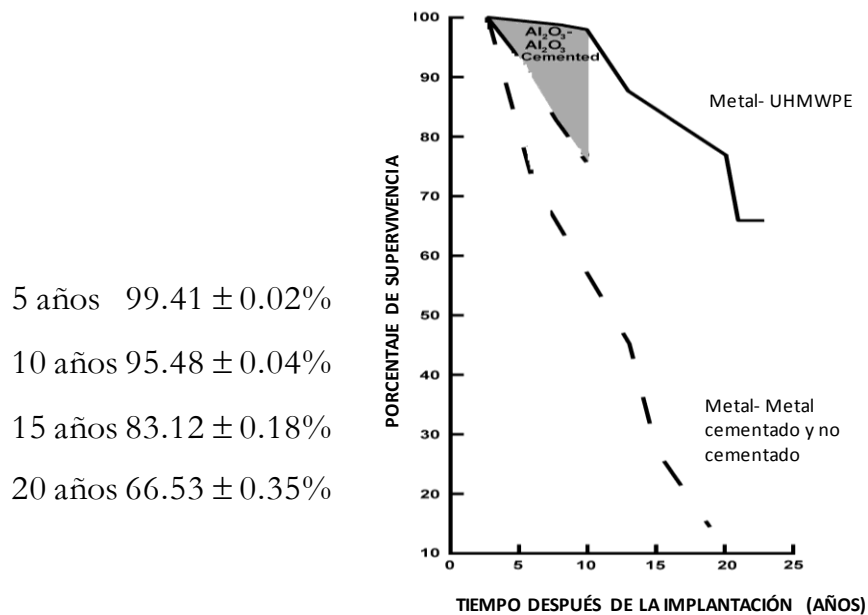


Figura 0-6. Porcentaje de supervivencia por tiempo de implantación.

3) El fallo por fatiga es otra de las causas fundamentales que limita la vida en servicio de la mayoría de los implantes y prótesis (Figura 0-7). Es necesario la implementación de modelos y criterios de diseño más fiables y conservativos, basados en la prevención de daño (único admisible en biomateriales) en vez de tolerancia al daño (empleados comúnmente en ingeniería).

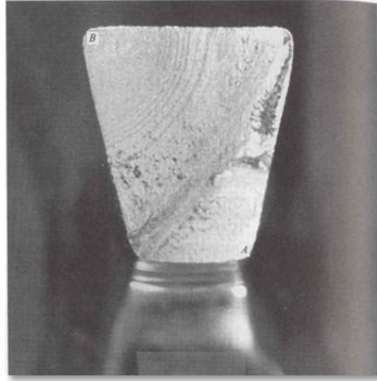


Figura 0-7. Fallo por fatiga de un biomaterial.

0.3 Antecedentes y panorama actual

Como se dijo anteriormente, a pesar que el Ti c.p. y sus aleaciones tienen una gran capacidad de oseointegración [capacidad de establecer una conexión directa, estructural y funcional, entre el hueso (vivo y ordenado) y la superficie del implante[19], todavía presenta limitaciones que hacen necesaria su optimización. Además, a pesar que el Ti presenta una rigidez mucho menor que la de otros metales (ej.: aceros inoxidable, aleaciones de Co-Cr-Mo), el fenómeno de apantallamiento de tensiones sigue siendo un problema crítico a resolver.

0.3.1 Formas de mejorar la capacidad de oseointegración del Ti

Una de las maneras de mejorar la capacidad de oseointegración es modificando la naturaleza química de la superficie de contacto entre el implante y el hueso, entre las cuales las de mayor utilización y estudio han sido las que aportan un recubrimiento bioactivo como la hidroxiapatita sintética (HA) o los vidrios bioactivos[20], así como la conversión química del titanio, de bioinerte a bioactivo, a través de un tratamiento termoquímico[21]. A pesar de la ventaja que implica la utilización de los recubrimientos bioactivos, debido a su capacidad de formar un enlace directo con el hueso, no han colmado las expectativas tanto de adherencia y como su inherente fragilidad.

Otra forma de mejorar la capacidad de oseointegración del Ti es controlando la rugosidad y textura de la superficie del implante. Entre las metodologías que se utilizan para este fin se encuentra:

- La proyección de partículas de titanio por plasma[9],
- El granallado o arenado utilizando medios abrasivos de diferente naturaleza, observándose los mejores resultados de osteointegración con el empleo de partículas de Al_2O_3 y para los parámetros de rugosidad Ra (media aritmética de las desviaciones del perfil) = 4-5 μm y Pc = 65-80/cm, donde Pc es el número de picos por unidad de longitud[22],

- las encaminadas a generar recubrimientos y/o superficies porosas, consistentes en: (a) Empaquetar un núcleo macizo de Ti o aleación (obtenido previamente por colada) con polvos de éste, para finalmente sinterizar todo el conjunto [23-25], (b) obtener por pulvimetalurgia convencional un núcleo denso y una superficie porosa (utilizando un *space holder*) [25-30], y (c) utilizar la descarga eléctrica de condensadores (*Electro-Discharge Consolidation*, E.D.C.) [31-33] para obtener, a partir del polvo suelto de Ti (o sus aleaciones), un núcleo compacto rodeado de una superficie porosa, donde el tamaño del núcleo y las características de la porosidad (tamaño, morfología y proporción) dependen de los parámetros de descarga [34], iv) tratamientos químicos y electroquímicos [35].

Sin embargo, los implantes con superficie porosa no solventan el problema del *stress shielding*, ya que sigue existiendo mucha diferencia entre el módulo de Young del implante y el hueso.

Adicionalmente, se ha reportado la degradación de la resistencia mecánica y a fatiga [36-39] debido a:

- 1) la presencia de poros y el efecto de la concentración de esfuerzos a su alrededor, fundamentalmente importante para poros grandes, irregulares y en proporciones elevadas (llegando a existir interacción entre ellos) y como resultado la presencia de partículas sueltas de Ti alrededor del implante, y
- 2) la contaminación de la superficie producida por los cambios microestructurales durante los procesos de sinterización a alta temperatura [24].

0.3.2 Modo de solventar el problema del apantallamiento de tensiones (*stress shielding*).

Hasta ahora, existen algunas alternativas para reducir el efecto del apantallamiento de tensiones, las cuales buscan desarrollar biomateriales con un módulo de *Young* cercano al del tejido óseo que se pretende sustituir (total o parcial, éste último asociado a tumores localizados). Entre estas están:

- 1) El desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica, como el HAPEX[®] (40% de hidroxiapatita y 60 % de HPDE), los cuales presentan el inconveniente que tanto su resistencia a fatiga como su tenacidad de fractura son menores que los valores del hueso humano[40],
- 2) La fabricación de aleaciones de titanio- β metaestable. Entre estas Ti-35Nb-7Zr-5Ta [41, 42], Ti50-Zr30-Nb10-Ta10[43], y Ti-7.5Mo, [44, 45], presentan una rigidez menor (44-55 GPa) que el Ti c.p. y sus aleaciones convencionales [46], pero continúan siendo superior a la del hueso (20GPa). En este sentido, es un hecho que la introducción de poros permitirá la disminución de la rigidez del implante, así como se necesitará una

menor proporción de poros para alcanzar los requisitos de los tejidos óseos, con la consecuente mejora del comportamiento mecánico,

3) La utilización de materiales como el magnesio y sus aleaciones. Estos materiales tienen la desventaja que presentan una resistencia a la compresión insuficiente, 65-100 MPa,

4) La fabricación de materiales porosos y espumas (sólidos celulares)[47], “controlando” el tipo (porosidad cerrada o interconectada), el tamaño, la morfología (contornos irregulares o suaves), distribución [homogénea, variable o gradiente (“*Functionally Graded Material*”)] y la proporción de la porosidad (alrededor de 40 % para hueso cortical y de 70 % para el trabecular). Entre los procesos de fabricación empleados se encuentra:

i) Procesos en los que se inyecta un gas directamente al metal líquido o que emplean agentes gasificadores en estado sólido [48, 49],

ii) Técnicas de moldeo por enfriamiento direccional (“*Directionally freeze-cast*”) para crear porosidades alargadas y dirigidas [50] (tratan de mimetizar la arquitectura anisotrópica de los poros del hueso),

iii) Técnicas para obtener una porosidad gradiente:

a. utilizan estructuras o esqueletos porosos de fácil eliminación (plásticos en su mayoría) para replicarlas. Éste método se perfecciona con el uso del diseño asistido por ordenador (CAD) y las impresoras en tres dimensiones (“*Rapid prototyping*”) [51, 52].

b. sinterización selectiva mediante fusión por láser (SLS) [53-55], y

c. Fusión mediante haz de electrones (EBM)[56, 57]

iv) Técnicas que involucran procesos de sinterización (involucran temperatura y tiempo), destacando:

a. Técnicas en las que se fabrican compactos empleando emplean bajas presiones de compactación [58-61] o sin compactación previa (*loose sintering*) [62],

b. Técnicas en las que se aprovecha la expansión de un gas atrapado, para inducir el crecimiento de los poros por la deformación plástica de la matriz (termofluencia) [63-66],

c. Técnicas que utilizan espaciadores, tales como carbamida, bicarbonato de amonio, NaCl, NaF, sacarosa, magnesio, PVA, PMMA, entre otros (“*Space-holder*” technique), [26-30, 67]. Esta metodología es utilizada ampliamente, además de reconocerse su viabilidad para controlar la porosidad (conservar aproximadamente el tamaño y proporción del

espaciador), particularmente la “facilidad de poder eliminarlo” en etapas previas o durante el proceso de sinterización. La mayoría de los espaciadores se evaporan “totalmente” a temperaturas bajas, otros en cambio se eliminan por procesos de disolución en un líquido (generalmente agua). El uso del cloruro sódico ha sido empleado debido a su bajo costo, fácil disolución en agua, minimizar los procesos corrosivos y generar mucha menor toxicidad (por ej.: que el NaF). No obstante, a pesar que los iones Na^+ y Cl^- están presentes en el fluido fisiológico, se debe considerar su implicación en la alteración del PH. En este trabajo, se propone analizar químicamente el fluido fisiológico simulado, antes y después del contacto prolongado (ensayos estáticos y de fatiga) con las muestras.

- d. Técnicas de sinterización asistidas por campo eléctrico (“*Field-Assisted Sintering Technique*”, F.A.S.T.) [31, 32, 68, 69].

La fabricación e implementación exitosa, en términos de sus propiedades mecánicas y biofuncionales, de titanio poroso por rutas pulvimetalúrgicas, requiere del control estricto de la presencia de oxígeno como impureza (presente en el polvo de partida y asociado al proceso de elaboración), así como la de otros intersticiales como el nitrógeno y el hidrógeno. En este sentido, la estructura HCP del titanio y la estabilidad de los óxidos de titanio favorecen el incremento de la concentración de oxígeno y dificultan su eliminación una vez producidos los especímenes [70]. Es por ello la importancia de la selección adecuada de los polvos de partida y por lo que se requieren condiciones de vacío para el almacenamiento y procesado de piezas de titanio [71]. En este marco de ideas, es necesario la obtención de cuellos resistentes y el control del crecimiento excesivo de los granos (resistencia mecánica adecuada para la aplicación). Además, es imprescindible, controlar la porosidad en términos de: (1) tamaño y grado de interconectividad (tamaño de poro medio $> 100 \mu\text{m}$, garantizar el crecimiento del hueso hacia el interior del implante, facilitado por el paso de fluido fisiológico, plasma sanguíneo y colonización celular), (2) la proporción (solventar el apantallamiento de tensiones sin comprometer la fiabilidad en servicio del implante por la pérdida de resistencia mecánica inherente a la presencia de dicha porosidad [74] (Figura 0-8) (3) y morfología (contornos suaves que permitan mejorar el comportamiento a fatiga).

Todo lo expuesto previamente, demuestra la importancia que juega la porosidad, tanto en el comportamiento mecánico y biofuncional de los biomateriales, como en la premisa de evitar cualquier tipo de daño mecánico que pudiese atentar contra la integridad estructural del componente. De ahí los esfuerzos por la implementación de técnicas (con diferentes resoluciones espaciales) de caracterización de la arquitectura, morfología y proporción de dichos poros, así como la presencia de grietas e incluso de posibles deformaciones plásticas pequeñas y localizadas [72, 73]. Una de las técnicas no destructivas empleadas en la caracterización de estos materiales es la microtomografía computarizada (micro-CT; resolución $\sim 8 \mu\text{m}$), la cual presenta varias ventajas importantes: es no destructiva, no utiliza químicos tóxicos, pudiéndose realizar otros ensayos y resolver el problema de la

escasez de muestras. Sin embargo, es una técnica muy costosa. Por lo cual, es de gran importancia implementar técnicas fiables pero económicas para la caracterización de la microestructura y las propiedades mecánicas de los biomateriales.

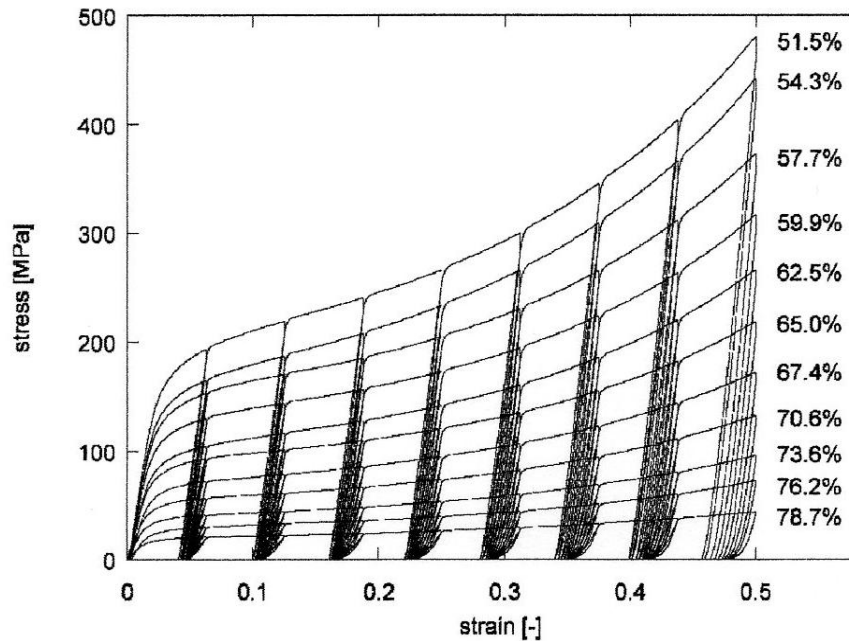


Figura 0-8. Curvas esfuerzo deformación. Relación del módulo de Young y el límite elástico con el grado de porosidad[74].

Este trabajo de investigación propone el desarrollo y estructuras de Titanio para aplicaciones biomédicas implementando técnicas de fabricación pulvimetalúrgicas en los que se garantice el equilibrio mecánico (resistencia mecánica) y biofuncional (apantallamiento de tensiones e *ingrowth*) de los implantes.

0.4 Objetivos

0.4.1 Objetivo General

Desarrollar estructuras de titanio poroso que permitan reducir el apantallamiento de tensiones y prevenir la aparición del daño mecánico en implantes.

0.4.2 Objetivos específicos.

- Establecer los parámetros óptimos del proceso de pulvimetalurgia convencional que conllevan a la obtención de muestras de titanio poroso, llegando a los límites de esta técnica (*loose sintering*).
- Establecer los parámetros óptimos de procesamiento pulvimetalúrgico de las muestras de Ti c.p, mediante la técnica de espaciadores (*space-holders Technique*) usando NaCl como espaciador, para diferentes porcentajes globales de porosidad, diseñados para el reemplazo, tanto de hueso trabecular como de hueso cortical. La porosidad es controlada para encontrar un balance entre la rigidez deseada y la resistencia mecánica requerida.
- Evaluar la influencia de los parámetros de procesamiento sobre las características microestructurales (tamaño, tipo, morfología y proporción de la porosidad), así como en el comportamiento macro y micromecánico de los compactos (límite elástico, módulo de Young convencional y dinámico).

Bibliografía

- [1] R. D. e. a. Crowninshield, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, vol. 443, pp. 266-272, 2006.
- [2] C. Misch, *Prótesis Dental sobre implantes*. Madrid: ELSEVIER MOSBY, 2006.
- [3] "National Institutes of Health consensus development conference statement on dental implants," *J Dent Educ*, vol. 52, pp. 686-691, 1988.
- [4] *US markets for dental implants*. Toronto: Global Dental Series, 2003.
- [5] K. Dychtwald, *Age wave: the challenges and opportunities of an aging America*. New York: St Martin´s Press, 1988.
- [6] "A profile of older Americans," Washington DC1993.
- [7] C. Misch, *Contemporary implant dentistry*. Mosby: St Louis, 1999.
- [8] "U.S Census Bureau," J. Cheeseman Day, Ed., ed, 2010.
- [9] J. B. Brunski, "Metals," in *Biomaterials Science: An Introduction to Materiales in Medicine*, P. D. Ratner and e. al, Eds., ed California: Elsevier Academic Press, 2004, p. 137.
- [10] R. O. Ritchie, "Role of Fracture Mechanics in Life Prediction and Quality Control of Medical Implants," in *Materials and Processes for Medical Devices Conference*, St. Paul Minnesota, 2004.
- [11] ACCOMF, "ACCOMF: Asociación Colombiana de Cirugía Oral y Maxilofacial," ed.
- [12] F. Isidor, "Loss of osseointegration caused by occlusal load of oral implants: a clinical and radiographic study in monkeys," *Clin Oral Implants Res*, vol. 7, pp. 413-152, 1996.
- [13] E. W. Collins, "The physical Metallurgy of Titanium Alloys," in *ASM, Metals Park*, ed Ohio, 1984.
- [14] J. Currey, *Handbook of Biomaterials Properties*. London: Springer-Verlag, 1998.
- [15] L. L. Hench and J. R. Jones, *Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering*. Cambridge, England: Woodhead Pub, Ltd, 2005.
- [16] B. Rangert, et al., "Bending Overload and implant fracture: a retrospective clinical analysis," *Int J Oral Maxilofac Implants*, vol. 10, pp. 36-334, 1995.
- [17] P. Thomsen, et. al, *Journal of Materials Science: Materials in medicine*, vol. 8, pp. 653-665, 1997.
- [18] J. B. Brunski, *Biomaterials Science: An introduction to materials in medicine*. San Diego, California, USA: Elsevier, 2004.
- [19] P. I. Branemark, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 50, pp. 399-410, 1983.
- [20] L. L. Hench and S. Best, "Metals," in *Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine*, P. D. Ratner and e. al, Eds., ed California: Elsevier Academic Press, 2004, p. 154.
- [21] T. Kokubo, et. al, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, pp. 1127-1129, 1996.
- [22] B. C. Aparicio, 2004.
- [23] V. Amigó, et. al, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 141, pp. 117-122, 2003.
- [24] K. Asaoka, et. al, *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 19, pp. 699-713, 1985.
- [25] M. M. Dewidar and J. K. Lim, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 454, pp. 442-446, 2008.
- [26] O. Andersen, et. al, *Advanced Engineering Materials*, vol. 2, pp. 192-195, 2000.
- [27] L. Tuchinskiy and R. Loutfy, "Materials and Processes for Medical Devices," in *ASM*, ed, 2003, p. 1.
- [28] C. E. Wen, et. al, *Scripta Materialia*, vol. 45, pp. 1147-1153, 2001.

- [29] C. E. Wen, et. al, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 13, pp. 397-401, 2002.
- [30] C. E. Wen, et. al, *Journal of Materials Research*, vol. 17, pp. 2633-2639, 2002.
- [31] K. Okazaki, *Reviews in Particulate Materials*, vol. 2, pp. 215-269, 1994.
- [32] K. Okazaki, et al, *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 25, pp. 1417-1430, 1991.
- [33] Y. B. An, et al, *Materials Letters*, vol. 59, pp. 2178-2182, 2005.
- [34] Y. B. An, et al, *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 4300-4304, 2006.
- [35] J. Lausmaa, "Mechanical, Thermal, chemical and electrochemical surface treatment of Titanium," in *Titanium in Medicine: Materials Science, surface science, engineering, biological responses and medial applications*, e. a. Brunette, Ed., ed Berlin: Springer-Verlag, 2001, pp. 231-266.
- [36] D. A. Gerard and D. A. Koss, *International Journal of Fatigue*, vol. 13, pp. 345-352, 1991.
- [37] T. Imwinkerried, *Journal of Biomedical Materials Research-Part A*, vol. 81, pp. 964-970, 2007.
- [38] S. Yue, et al, *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 18, pp. 1043-1058, 1984.
- [39] I. H. Oh, et al, *Scripta Materialia*, vol. 49, pp. 1197-1202, 2003.
- [40] W. Bonfield, et al, *Biomaterials*, vol. 2, pp. 185-186, 1981.
- [41] C. Afonso, et al., "High resolution transmission electron microscopy study of the hardening mechanism through phase separation in a b-Ti-35Nb-7Zr-5Ta alloy for implant applications," *Acta Biomaterialia*, vol. 6, pp. 1625-29, 2010.
- [42] X. Tang, et al., "Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys," *Journal of Materials Science*, vol. 35, pp. 1085-1811, 2000.
- [43] G. Yang and T. Zhangb, "Phase transformation and mechanical properties of the Ti50Zr30Nb10Ta10 alloy with low modulus and biocompatible," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 392, pp. 291-294, 2005.
- [44] D.-J. Lin, et al., "Bone formation at the surface of low modulus Ti-7.5Mo implants in rabbit femur," *Biomaterials*, vol. 28, pp. 2582-2589.
- [45] A. L. A. Escada, et al., "Surface characterization of Ti-7.5Mo alloy modified by biomimetic method," *Surface & Coatings Technology* vol. 205, pp. 383-387, 2010.
- [46] C.-W. Lin, et al., "A comparison of the fatigue behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p.titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Zr alloys," *Biomaterials*, vol. 26, pp. 2899-2907, 2005.
- [47] G. e. a. Ryan, *Biomaterials*, vol. 27, pp. 2651-70, 2006.
- [48] J. Banhart, *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp. 559-632, 2001.
- [49] C. Köner and R. F. Singer, *Advanced Engineering Materials*, vol. 2, pp. 159-165, 2000.
- [50] Y. Chino and D. C. Dunand, *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 105-113, 2008.
- [51] G. E. Ryan, et al, *Biomaterials*, vol. 29, pp. 3625-3635, 2008.
- [52] M. Thieme, et al, *Journal of materials science: Materials in Medicine*, vol. 12, pp. 225-231, 2001.
- [53] K. Vamsi Krishna, et al, *Acta Biomaterialia*, vol. 4, pp. 697-706, 2008.
- [54] C. Deckard and J. J. Beaman, *American Society Mechanical Engineers: Production Engineering Division*, vol. 33, pp. 191-197, 1988.
- [55] T. Traini, et al, *Dental Materials*, vol. 24, pp. 1525-1533, 2008.
- [56] L. C. Xiang, W., et al., *Materials Letters*, vol. 63, pp. 403-405, 2009.
- [57] J. Parthasarathy, et al., *Journal of the mechanical behaviour of biomedical materials*, vol. 3, pp. 249-59, 2010.

- [58] R. Cirincione, et al, *Processing and Properties of Lightweight Cellular Metals and Structures*, 2002.
- [59] D. C. Dunand, *Advanced Engineering Materials* vol. 6, pp. 369-376, 2004.
- [60] C. Schuh, et al, *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 1639-1653, 2000.
- [61] N. Taylor, et al, *Acta metallurgica Et Materialia*, vol. 41, pp. 955-965, 1993.
- [62] J. F. Wang, et al, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 197, pp. 428-433, 2008.
- [63] E. D. Spörke, et al, *Journal of Biomedical Materials Research- Part A*, vol. 197, pp. 402-412, 2008.
- [64] N. G. Davis, et al, *Journal of Materials Research*, vol. 16, pp. 1508-1519, 2001.
- [65] M. W. Kearns, et al, *Metals and Materials*, vol. 3, pp. 85-88, 1987.
- [66] R. Ricceri and P. Matteazzi, *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 39, pp. 53-61, 2003.
- [67] W. Niu, et al, *Materials Science and Engineering A*.
- [68] W. H. Lee and C. Y. Hyun, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 189, pp. 219-223, 2007.
- [69] R. Miyao, et al, *J. Dent. Mater*, vol. 20, pp. 344-355, 2001.
- [70] H. Conrad, "Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium," *Progress in Materials Science*, vol. 26, pp. 123-403.
- [71] I. Montealegre-Melendez, et al., *Powder Metallurgy*, vol. 52, pp. 332-328, 2009.
- [72] L. Safinia, et al.,, *Langmuir*, vol. 22, pp. 3235-3242, 2006.
- [73] V. Karageorgiou and D. Kaplan, *Biomaterials*, vol. 26, pp. 5474-5491, 2005.
- [74] T. Imwinkelried, "Mechanical properties of open-pore titanium foam," *Biomaterials R&D*, vol. 81, pp. 964-970, 2007.

Capítulo I. Metalurgia de Polvos

Procesamiento y aplicaciones

En este capítulo se describe el proceso de la metalurgia de polvos de metales y se hace énfasis en la aplicación de esta técnica para la obtención de metales porosos.

Contenido

1	Metalurgia de Polvos	7
1.1	Introducción.....	7
1.2	Generalidades del proceso PM convencional	8
1.2.1	Descripción del proceso productivo	8
1.2.2	Ventajas y limitaciones técnicas	9
1.2.3	Tendencias del mercado actual	13
1.3	Aplicaciones del proceso PM	15
1.4	Etapas del procesamiento de piezas pulvimetalúrgicas.	17
1.4.1	Materia prima: producción de polvos metálicos.	17
1.4.2	Selección del método para la producción de polvos metálicos.....	27
1.4.3	Caracterización de polvos metálicos.....	27
1.4.4	Composición química y estructura.	28
1.4.5	Tamaño, distribución y forma de las partículas	29
1.4.6	Topografía superficial de la partícula	34
1.4.7	Densidad del polvo	34
1.4.8	Área superficial.....	35
1.4.9	Velocidad de flujo	36
1.4.10	Compresibilidad.....	36
1.4.11	Resistencia en verde	38
1.4.12	Piroporosidad y toxicidad.....	38
1.5	Compactación de polvos metálicos.	39
1.6	Sinterización.....	41
1.6.1	Sinterización en fase sólida	43
1.6.2	Sinterización en fase líquida	43
1.6.3	<i>Loose Powder Sintering</i>	44
1.6.4	Variables del proceso de sinterización.....	45
1.6.5	Variables del material.	46

1.7	Operaciones secundarias.....	47
1.8	Metodologías para la obtención de materiales porosos	47
1.8.1	Tecnología de la metalurgia de polvos porosos.	48
	Bibliografía.....	53

Lista de figuras

Figura 1-1. Pasos generales del proceso PM de[3].	8
Figura 1-2. Mecanismo de compactación de polvos mediante prensado en caliente y sinterización[4].	9
Figura 1-3. Esta carta grafica varias tecnologías de fabricación con respecto la masa del componente y la cantidad de información del componente (número de requerimientos en el dibujo de ingeniería). La metalurgia de polvos se encuentra en un campo bastante competitivo[7].	12
Figura 1-4. Carta de comparación de costo de proceso de acuerdo al tamaño del lote[7].	13
Figura 1-5. Resumen de mercados mundiales de polvos ferrosos y no ferrosos 2001-2010 (toneladas). E: estimado, P: pronóstico.	14
Figura 1-6. Ejemplos de piezas producidas por PM a) Partes de automóviles[5], b) Herramientas de diamante[9], c) Partes y microestructura de espuma metálica[10].	15
Figura 1-7. Proceso de obtención de herramientas de diamante mediante pulvimetalurgia [9].	16
Figura 1-8. Esponjas finas producidas por el proceso de reducción de sodio[14].	18
Figura 1-9. Partículas de polvo de (a) esponja de hierro, (b) cobre electrolítico.	18
Figura 1-10. Imágenes SEM de polvos de Ti con polvos de tres tamaños diferentes en el rango de (a) 300-500 μm (PREP), (b) 150-250 μm (atomización por gas) y (c) 45-150 μm atomización por gas[15].	21
Figura 1-11. Partículas de polvo atomizado con (a) gas, (b) agua.	22
Figura 1-12. (a) Modelo de molino Attritor 1-S. (b) Esquema de un modelo de molino Attritor. [24].	24
Figura 1-13. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de un polvo a base de aleación de cobalto (<i>stellite 21</i>), molido en húmedo con alcohol etílico con nitrato de aluminio, (a) Polvo de recepción atomizado en gas, (b) Después de 1 h de molienda; (c) después de 2 h; (d) después de 4h; (e) después de 8 h; (f) después de 16 h; (g) después de 32 h; (h) después de 64 h. (fuente:[27])	26
Figura 1-14. Formas de partícula características: (a) acicular; (b) angular; (c) dendrítica; (d) fibrosa; (e) hojuelas; (f) granular; (g) irregular; (h) nodular; (i) esferoidal[29].	30

Figura 1-15. Sistema para la caracterización de la forma de las partículas [3] modificado y traducido.....	31
Figura 1-16. Ilustraciones esquemáticas de algunas distribuciones de partículas reales[3].	32
Figura 1-17. Malla de criba para seleccionar tamaños de partícula [31].....	33
Figura 1-18. Medidor de flujo de Hall	35
Figura 1-19. La densidad de los polvos sueltos como una función del número de golpes, para aluminio atomizado y polvos de hierro atomizados/reducidos.....	36
Figura 1-20. Esquema de la curva de compresibilidad.....	37
Figura 1-21. Etapas del proceso de prensado en matriz[3].	40
Figura 1-22. Cuadro comparativo de los niveles de densidad alcanzados en materiales PM con diferentes métodos de compactación y en función de la temperatura de sinterización.	41
Figura 1-23. Esquema de formación de cuellos entre partículas de polvo durante la sinterización.....	42
Figura 1-24. Horno de sinterización CARBOLYTE STF	43
Figura 1-25. Curvas densidad de sinterizado vs Tiempo ilustrando los efectos del incremento de la densidad en verde y la temperatura de sinterización sobre la densificación[3].	45
Figura 1-26. Módulo de Young de compactos de Ti poroso sinterizado en función de la porosidad. Los compactos de Ti poroso sinterizados con presión aplicada están abreviados como temperatura (K)-Presión (M). La línea sólida se ha dibujado mediante el ajuste de mínimos cuadrados ($R^2=0.98$) de todos los datos tomados[15].	52

Lista de tablas

Tabla 1-1. Comparativo entre diferentes procesos de fabricación[5].	9
Tabla 1-2. Comparación de PM y técnicas competitivas de metalurgia[6].	10
Tabla 1-3. Rangos generales de producción de PM [6].	11
Tabla 1-4. Características tecnológicas de polvos de titanio y compactos sinterizados producidos a partir de estos polvos[13].	20
Tabla 1-5. Propiedades del polvo y métodos para medirlas[3] traducido al español.	28
Tabla 1-6. Métodos comunes para la determinación del tamaño de partícula y sus límites de aplicabilidad[3].	32

Capítulo I.

Metalurgia de polvos

1.1 Introducción

La producción de componentes mediante metalurgia de polvos (PM) es una gran industria que produce muchas formas y emplea gran variedad de materiales. Una de las principales causas que conducen al uso de la P/M en muchos materiales, es la reducción en los costos debido a la posibilidad de eliminar los procesos de acabado, en comparación con otros métodos de fabricación como forja o fundición. En algunos casos, la conversión de un componente a tecnología PM implica ahorros de hasta un 40%. Asimismo, cabe destacar que el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías de fabricación han permitido nuevas aplicaciones para componentes sinterizados, aun en aleaciones que presentan problemas de segregación en procesos metalúrgicos tradicionales que involucran fundición.

Este proceso facilita la obtención de materiales y aleaciones de base Titanio, las cuales han sido ampliamente estudiadas en aplicaciones biomédicas debido a propiedades como su buena resistencia a la corrosión y biocompatibilidad, módulo elástico bajo y estructura porosa favorable.

Es por esto, que la metalurgia de polvos está siendo usada para mejorar la osteointegración en los implantes de titanio (Ti), debido a que el polvo de Ti puede ser sinterizado con una porosidad apropiada (desde el diseño) para acomodar el crecimiento del hueso hacia una osteointegración completa[1]. Sin embargo, aunque se han logrado grandes progresos en la sustitución de materiales médicos, la fijación de los implantes continua siendo un problema, debido al efecto del apantallamiento de tensiones causado por la diferencia entre el módulo de Young entre el hueso (10-30GPa) y el implante metálico (110 GPa para el Ti). Una solución que se ha planteado es la disminución de la diferencia entre las propiedades del hueso y del implante es la fabricación de estructuras porosas de Ti.

En el siguiente capítulo se hace una descripción de las etapas de la técnica de metalurgia de polvos, así como diferentes métodos empleados en la obtención de compactos porosos de Ti.

1.2 Generalidades del proceso PM convencional

1.2.1 Descripción del proceso productivo

La metalurgia de polvos (PM) es una técnica de procesamiento que involucra la producción de polvos metálicos y su conversión en estructuras de ingeniería útiles.

La Figura 1-1 muestra un esquema general de las etapas del proceso básico de PM. La fabricación de los componentes PM comienza con la mezcla de los polvos, aditivos y lubricantes. Esta mezcla es compactada como pieza dentro de un molde que tiene la forma deseada, mediante la aplicación de presiones, que para el caso del componentes con mínima resistencia oscilan entre 70-210MPa en comparación con los componentes PM de alta densidad estructural, los cuales requieren presiones de compactación de 420-840MPa[2]. Después de la compactación, la mezcla toma las propiedades de un sólido, cuyo estado se denomina usualmente “*en verde*”. Posteriormente, el compacto es sinterizado (enlazado por difusión) a temperaturas por debajo del punto de fusión, bajo una atmósfera controlada, logrando una unión metalúrgica entre las partículas, ver Figura 1-2. Este producto sinterizado tiene muchos beneficios, uno de ellos es que aumenta la resistencia de la pieza manteniendo su forma. Existen muchas variantes a este proceso básico, pues algunas piezas son utilizadas directamente en la condición de sinterizado mientras que otras son sometidas a operaciones secundarias de acabado (mecanizado, calibrado, impregnación de aceite, etc.) o tratamientos térmicos (nitruración, temple, etc.).

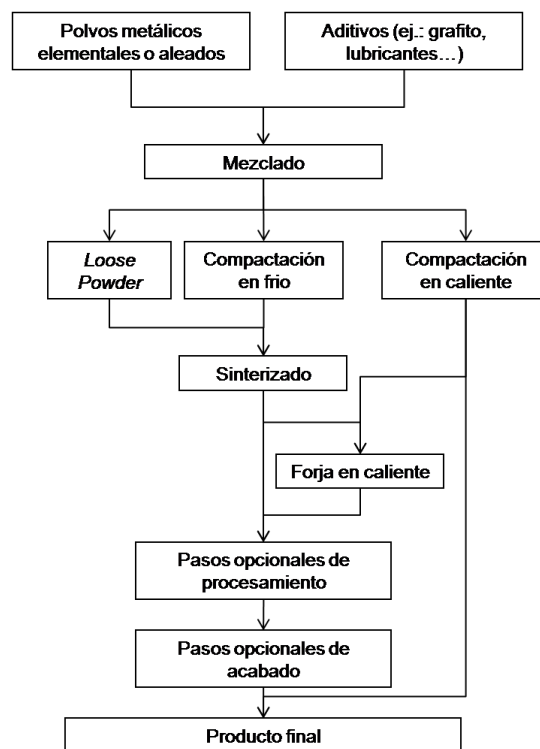


Figura 1-1. Pasos generales del proceso PM de[3].

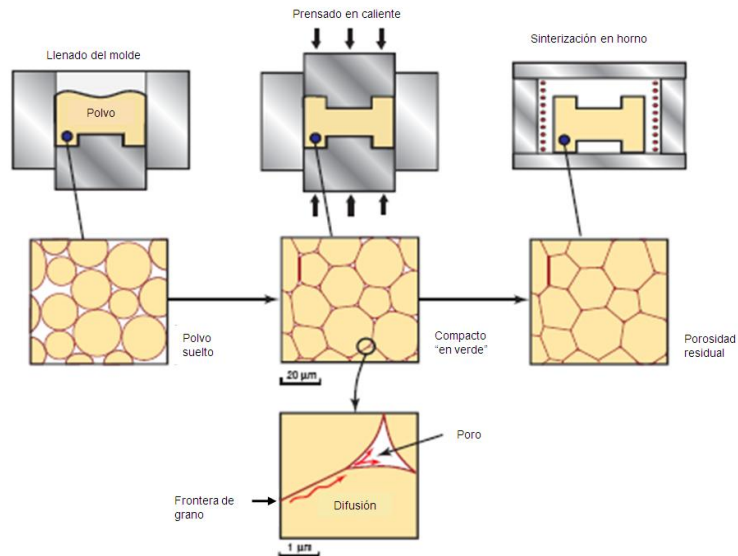


Figura 1-2. Mecanismo de compactación de polvos mediante prensado en caliente y sinterización[4].

1.2.2 Ventajas y limitaciones técnicas

El proceso de pulvimetalurgia y sinterizado presenta ciertas ventajas frente a otros procesos de producción que lo hacen económico, limpio y muy competitivo. La Tabla 1-1 muestra un resumen cualitativo de las ventajas de este proceso que lo hacen atractivo con respecto a otros procesos.

Tabla 1-1. Comparativo entre diferentes procesos de fabricación[5].

Proceso	Utilización de material (%)	Energía por kilo de partes	Resistencia mecánica	Posibilidad de realización de geometrías complicadas	Volumen de piezas requeridas para amortizar inversión de herramental
Fundición	90	30-38	BAJA	NO	BAJO
Forja en caliente	75-80	46-49	EXCELENTE	NO	MEDIO
Extrusión	85	41	BUENA	NO	MEDIO
Procesos de maquinado	40-50	66-82	EXCELENTE	SI	ALTO
Sinterizado	97	29	BUENA	SI	MEDIO

En general, las técnicas PM tienen una ventaja con respecto al control de la microestructura, el uso del material, la homogeneidad del producto, y la producción en

masa. La Tabla 1-2 compara la metalurgia de polvos con otras tecnologías de producción. Debido al alto costo de los polvos metálicos, y otros factores, las piezas fabricadas por PM deben tener atributos especiales que justifiquen el uso de la misma, pues de no ser así deben usarse otras rutas de procesamiento.

Los componentes fabricados por PM varían sobre una amplia gama en términos de tamaño, masa y otros atributos. La

Tabla 1-3, describe la gama actual donde están situados la mayor parte de los elementos PM. Esta tabla sugiere lo siguiente: la PM es competitiva en cuanto a materiales, propiedades y atributos de ingeniería en general, pero necesita aumentar los rangos de tamaño y masa, complejidad de partes, y acabado superficial para mantener una posición competitiva.

La metalurgia de polvos (PM) tiene ventajas como: buena capacidad para eliminar los defectos de fundición, buena fluencia, menor segregación, cortos tiempos de procesamiento, producción de piezas casi terminadas y por ende reducción del costo total del proceso. Una ventaja adicional es la posibilidad de producir aleaciones que presentan problemas de segregación con otros procesos metalúrgicos tradicionales que involucran fusión.

Tabla 1-2. Comparación de PM y técnicas competitivas de metalurgia[6].

Técnica	Ventajas vs. PM	Desventajas vs. PM
Fundición	Es una técnica ampliamente usada: rango de piezas de pequeño a grande; bajo costo de operación; herramientas de bajo costo.	No es posible usarla en muchos materiales; línea divisoria, poros; segregación química; moldes de un solo uso; reciclado de bebederos.
Forja en frío	Producción más rápida; alta resistencia; buen acabado superficial.	Baja precisión; poca vida de herramientas; materiales limitados.
Extrusión	Piezas grandes; superficie lisa; producción rápida.	Sección transversal constante; baja precisión; alto consumo de energía; formas simples; poca vida útil de herramientas.
Forja en Caliente	Altas propiedades mecánicas; piezas grandes, formas complejas; producción rápida; propiedades a medida.	Rebabas y material de desecho; control dimensional pobre; inclusiones y manchas; desgaste rápido de herramientas.
Maquinado	Disponibilidad de materiales y formas; amplio aplicación industrial; alta precisión; tiempo muerto corto, sin herramientas; pequeños volúmenes de producción.	Desechos; baja productividad en algunos casos; propiedades no uniformes; alto costo; mano de obra intensiva.
Estampado	Superficies planas, alta precisión; producción de grandes masas; partes con áreas grandes; función de ubicación exacta.	Nivel simple, formas delgadas; materiales limitados; desechos, bordes rugosos, las características pequeñas resultan difíciles.

Tabla 1-3. Rangos generales de producción de PM [6]

Característica	Rango	Status	Oportunidad
Complejidad, tolerancias, especificaciones dimensionales	15-1000	Competitiva con otras tecnologías	Incrementar la complejidad de la forma y la precisión con nuevas técnicas de conformado
Masa, <i>g</i>	1-1000	Competitiva con muchas otras tecnologías	Dispositivos más pequeños, formas más complejas, biomedicina.
Tolerancias, <i>mm</i>	0.1-1	Débil comparada con polímeros y maquinado	Mejorar la precisión usando más controles de producción.
Rugosidad, μm	0.2-2	Área de debilidad, tamaño de partículas y configuraciones limitadas.	Necesidad de mejorar la suavidad de la superficie, polvos de menor tamaño, mejor acabado.

Otra visualización importante de la PM es la carta de atributos de Ashby. Esta muestra los rangos de tecnología para varias técnicas de producción. La Figura 1-3 es una gráfica de la complejidad del componente (medida por la cantidad de información) con respecto al tamaño (medido por la masa). La mayoría de los productos PM se mueven entre 1g a 1kg, a pesar de que se tiene información donde un solo componente pesa unos 1000kg (1ton) o 0.02g. Por otro lado, los productos PM a menudo tienen formas complejas, aunque no demasiado. Aquí la complejidad se mide por la cantidad de información que se requiere para especificar la pieza en el plano de ingeniería, tales como dimensiones, ángulos, acabado superficial y otros detalles. En general, los productos PM tienen de 15 a 1000 especificaciones de dibujo. Asimismo, se observa que la metalurgia de polvos compite con varias técnicas de fundición, deformación, maquinado, deformación plástica por moldeo y fundición en moldes. Algunas veces, el éxito de la PM sobre las tecnologías de competencia se basa en la mejora del acabado superficial, la mayor duración de la herramienta, menor costo, y excelentes propiedades finales. Sin embargo, cuando los volúmenes de producción disminuyen (menos de cien), se hace difícil justificar el uso de PM, siendo generalmente el maquinado el proceso adecuado por su menor costo. Cuando las cantidades de producción son intermedias (pocos cientos a unos pocos miles), usualmente se selecciona la fundición seguida de maquinado. Por lo tanto, la pulvimetalurgia es usada para cantidades de producción mayores a unos pocos miles de componentes moderadamente complejos.

En resumen, las ventajas de la PM son:

- Es un proceso flexible que incorpora un amplio rango de nuevos materiales, microestructuras y propiedades; metales porosos, aleaciones con dispersión de óxidos, *Cermets* - carburos cementados, vidrios metálicos.
- Se pueden obtener materiales de difícil procesamiento; metales refractarios (difícil fusión).
- Capacidad de producir formas moderadamente complejas (de 15 a 1000 requerimientos de dibujo de ingeniería).
- Rango de masa de 1 a 1000g.
- El mejoramiento de características como acabado superficial, tolerancias y otros requerimientos no incrementan significativamente los costos de producción.
- En producciones a gran escala: productividad, bajo impacto ambiental, poco o ningún desperdicio de materia prima, bajo costo por pieza.

En comparación con otras tecnologías, la metalurgia de polvos está en desventaja con respecto al costo de la materia prima, costo de herramientas, y complejidad del proceso. La mayor dificultad está relacionada con los poros residuales. Las propiedades se ven afectadas por la porosidad residual, haciendo que la PM sea menos atractiva comparada con otras tecnologías metalúrgicas. Sin embargo, a medida que se reduce la porosidad residual se obtienen compactos con elevada resistencia y baja densidad, lo cual se traduce en una ventaja en el aspecto económico.

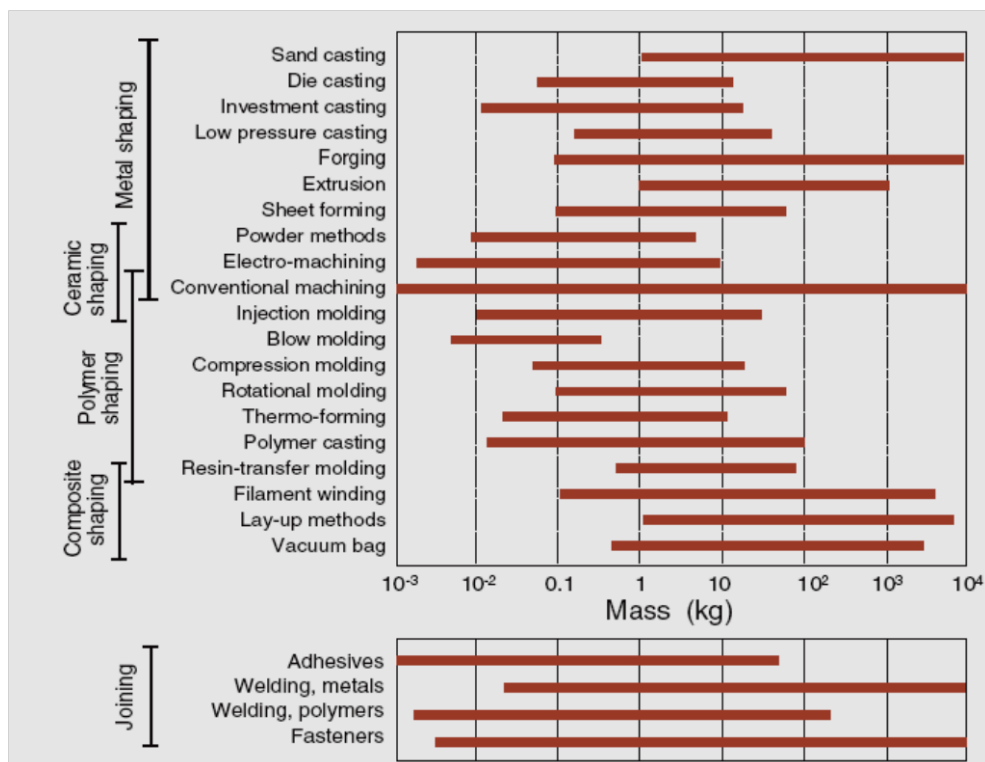


Figura 1-3. Esta carta gráfica varía las tecnologías de fabricación con respecto a la masa del componente y la cantidad de información del componente (número de requerimientos en el dibujo de ingeniería). La metalurgia de polvos se encuentra en un campo bastante competitivo[7].

En consecuencia, el impulso continuo es obtener estructuras con mayor densidad con altos niveles de complejidad en la forma, pero costos de producción modestos.

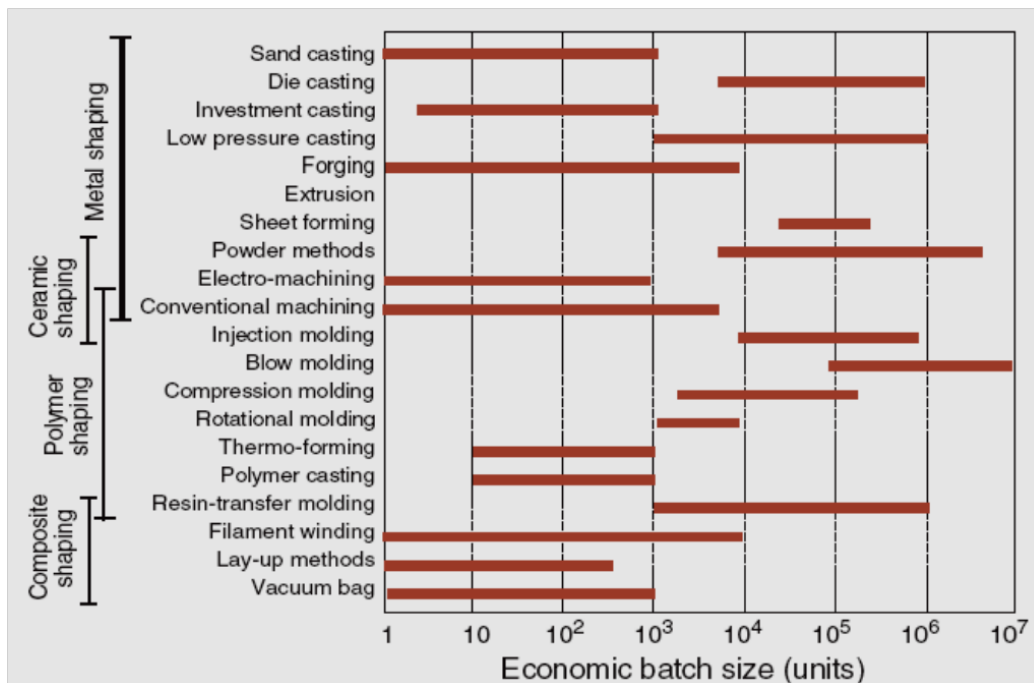


Figura 1-4. Carta de comparación de costo de proceso de acuerdo al tamaño del lote[7].

1.2.3 Tendencias del mercado actual

Todas las previsiones para el nuevo milenio fueron destrozadas por los eventos geopolíticos a comienzos de esta década. En el 2001, la industria Norteamericana PM sufrió un año de mayores retrocesos de la historia. La caída en la producción automotriz precipitó una caída del 13%, en la compra de polvos ferrosos y de cobre, usados para la producción de piezas PM. En el 2002 hubo una recuperación en el envío de 44000 toneladas de las 51000 que se habían perdido. Sin embargo, tomó hasta el 2004 para alcanzar nuevamente un pico máximo. En la actualidad, la industria PM Norte Americana afronta grandes desafíos para el balance de la década. La reducción del tamaño de la industria automotriz de EE.UU, así como el crecimiento del mercado de productores asiáticos, significa una mayor deslocalización de la fabricación de piezas. Esta tendencia y la disminución en las ventas de los vehículos Todoterreno y pick-ups así como la transformación a vehículos híbridos-eléctricos compensarán en parte el éxito continuo de las solicitudes de PM en el sector de la automoción.

Por su parte, la industria Europea no sufrió con la recesión en los EE.UU y deberá mejorar en los próximos años debido al crecimiento de la fabricación de autos en Europa del este.

Aunque la fabricación automotriz se mantuvo sin cambios, la larga década de recesión de la industria PM en Japón parece haber llegado a su fin. La producción de piezas estructurales PM alcanzó un nuevo record en el 2004 por segunda vez, con el sector automotriz PM mostrando un tercer record consecutivo. Entretanto, la producción PM en el resto de Asia, encabezada por China, se ha puesto al día con Japón, y la compra de polvo de hierro para PM podría impulsarla en un futuro cercano.

Fuera del sector tradicional de PM que involucra polvos ferrosos y en base cobre, se están produciendo dos historias principales en Asia. El fenómeno del crecimiento de los equipos electrónicos portátiles –teléfonos móviles, computadores portátiles, reproductores de CD, y otros, ha creado una enorme demanda de baterías recargables. Los polvos de Níquel y Cobalto son usados en algunas de estas baterías, cuya fabricación está concentrada mayormente en Asia. En el caso del tungsteno, China ha sido siempre la mayor fuente del mundo. Con esta rápida industrialización, China ha llegado a restringir la exportación de minerales de tungsteno, centrándose en los productos intermedios, tales como los carburos de tungsteno cementado, creando presión sobre los otros productores y causando un aumento de precios.

En la Figura 1-5 se muestra un estimado de la producción mundial de polvos metálicos, la cual está alrededor de 1.300.000 toneladas. El 80% de la producción es predominantemente polvos ferrosos. Los polvos de aluminio se encuentran en segundo lugar con un 8%, mientras que el cobre y el resto de polvos solo representan un porcentaje menor o igual al 5%.

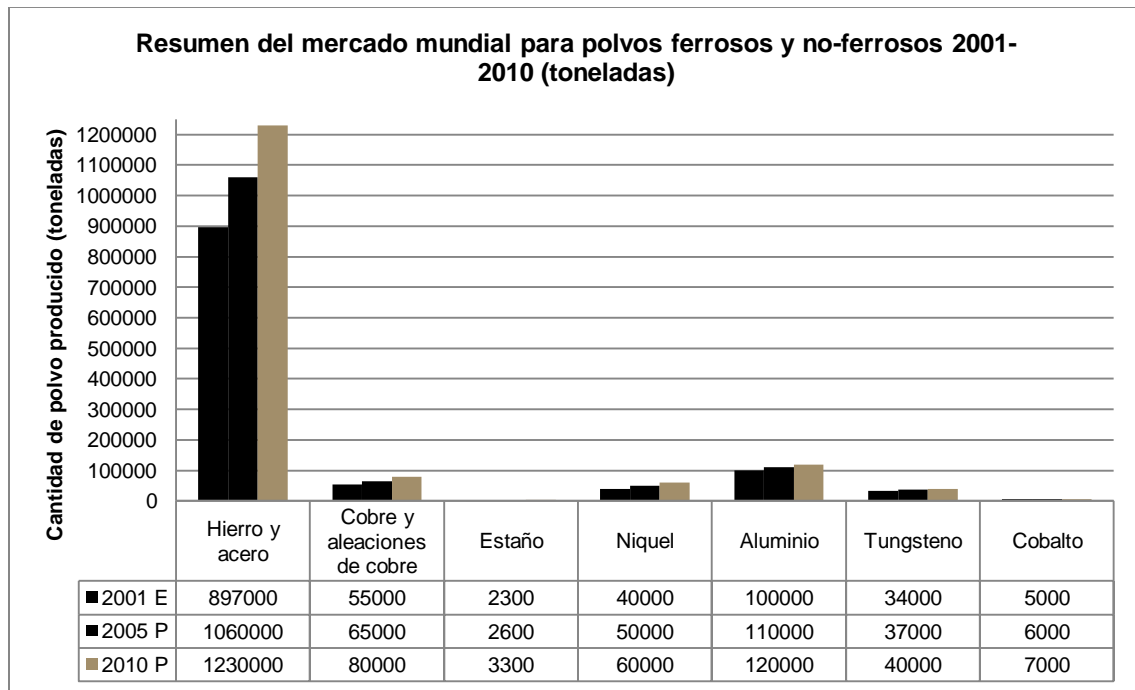


Figura 1-5. Resumen de mercados mundiales de polvos ferrosos y no ferrosos 2001-2010 (toneladas). E: estimado, P: pronóstico.

1.3 Aplicaciones del proceso PM

Existen diversas aplicaciones de la metalurgia de polvos. Una de las aplicaciones básicas es la fabricación de componentes sólidos a partir de polvos metálicos por compactación y sinterizado, lo cual se considera el núcleo de esta tecnología. La mayor parte de las piezas fabricadas a partir de prensado y sinterizado están hechas de hierro o aleaciones de acero, incluyendo aceros inoxidable y de alta aleación. Otros componentes son fabricados de cobre puro, latón, bronce, aluminio y otras aleaciones no ferrosas. La mayoría de los componentes producidos mediante PM son empleados en la industria automotriz, tales como engranajes y cojinetes para autos y accesorios (Figura 1-6 a). Esta técnica es económica en el uso de material, y permite fabricar piezas a partir de materiales que no pueden ser fundidos, deformados o maquinados, produciendo piezas que requieren poco o ningún acabado final. Por ejemplo, en la fabricación de componentes de Ti, existen grandes limitaciones debido a los costos relativamente altos del proceso, las cuales pueden ser superadas usando un proceso NNS (*Near-Net Shape*)[8], siendo la metalurgia de polvos uno de los procesos más usados debido a su flexibilidad y potencial de aplicación[1].

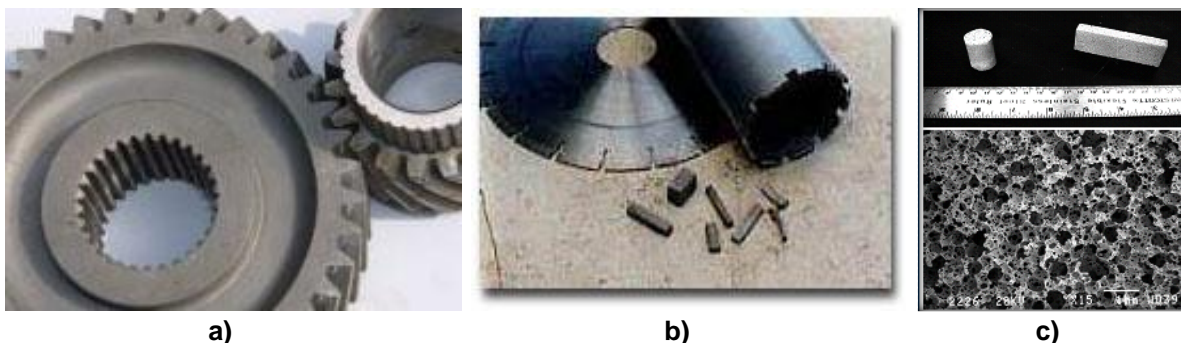


Figura 1-6. Ejemplos de piezas producidas por PM a) Partes de automóviles[5], b) Herramientas de diamante[9], c) Partes y microestructura de espuma metálica[10].

En el futuro se espera enfatizar en el uso de la PM para la reducción de peso de los vehículos mediante el uso de piezas de aluminio, titanio, magnesio, materiales compuestos e intermetálicos.

La PM también es usada para la fabricación de herramientas de corte (Figura 1-6b). En muchas aplicaciones, particularmente aquellas que requieran mayores velocidades de corte, donde los aceros de alta velocidad (HSS) han sido reemplazados por carburos cementados, cermet e insertos cerámicos fabricados mediante la ruta PM. Sin embargo, debido a su tenacidad superior, los HSS aun mantienen un importante papel como materiales para herramientas de corte, expandiendo su uso a un mayor rango de aplicaciones tales como dados de conformado, sellos de válvulas automotrices y ejes para motores de turbinas de gas. Muchos de los aspectos más recientes de los HSS se deben a su posibilidad de conformarlos en piezas de alta densidad mediante metalurgia de

polvos. La consolidación de polvos HSS en partes acabadas provee una mejora en la dureza, tenacidad y molidurabilidad, así como la expansión del rango de composiciones más allá de aquellas que pueden ser fabricadas por metalurgia de lingotes. En la Figura 1-7 se muestra un diagrama de flujo de un proceso de fabricación de herramientas de diamante mediante metalurgia de polvos.



Figura 1-7. Proceso de obtención de herramientas de diamante mediante pulvimetalurgia [9]

La metalurgia de polvos (PM) tiene ventajas como: buena capacidad para eliminar los defectos de fundición, buena fluencia, menor segregación, cortos tiempos de procesamiento, producción de piezas casi terminadas y por ende reducción del costo total

del proceso. Una ventaja adicional es la posibilidad de producir aleaciones que presentan problemas de segregación con otros procesos metalúrgicos tradicionales que involucran fusión.

Por otro lado, la PM posibilita la producción de piezas con porosidad controlada (Figura 1-6 c). Usando técnicas y equipos de manufactura similares a los usados en la PM de componentes estructurales, los materiales porosos PM son generalmente sinterizados con densidades entre el 25 y el 85% de la Densidad Teórica Promedio (DTP), mientras que las piezas estructurales PM tienen una DTP entre el 85-99.9%.

1.4 Etapas del procesamiento de piezas pulvimetalúrgicas.

1.4.1 Materia prima: producción de polvos metálicos.

El objetivo de la producción de polvos es muy extenso. Los principios y procesos más significativos pueden ser clasificados en 1) Métodos químicos; 2) Métodos físicos y 3) Métodos mecánicos.

En teoría cualquier material puede llevarse a polvo mediante uno o varios de estos métodos. El método a escoger deberá estar relacionado con el tipo de aplicación y las propiedades deseadas y la estructura del producto final.

Métodos químicos

Los métodos químicos pueden ser clasificados en reducción química y descomposición.

La reducción química involucra un compuesto químico, con frecuencia un óxido, o algunas veces halogenuros o cualquier otra sal de metal. Este proceso puede llevarse a cabo a) partiendo del estado sólido, como en la reducción del óxido de hierro con carbón u óxido de tungsteno con hidrógeno; b) partiendo del estado gaseoso, como en la reducción del vapor de tetracloruro de titanio con magnesio derretido-el proceso conocido como Kroll; o c) a partir de una solución acuosa como en la precipitación del cobre de cementación a partir de una solución de sulfato de cobre con hierro o en la reducción de soluciones de sales de níquel amoniacal con hidrógeno bajo presión (método hidrometalúrgico).

Un ejemplo de aplicación del proceso de reducción es la fabricación comercial de titanio metálico la cual incluye la cloración de rutilo producido natural o sintéticamente, $TiO_{2[11]}$; [12]. El tetracloruro de titanio obtenido es reducido a titanio metálico por el método de reducción de sodio conocido como el proceso Hunter, el método de reducción de magnesio conocido como el proceso *Kroll* y el proceso de reducción de hidruro de calcio usado en Rusia [13]. La características de las esponjas finas manufacturadas por el proceso Hunter se muestran en la Figura 1-8.

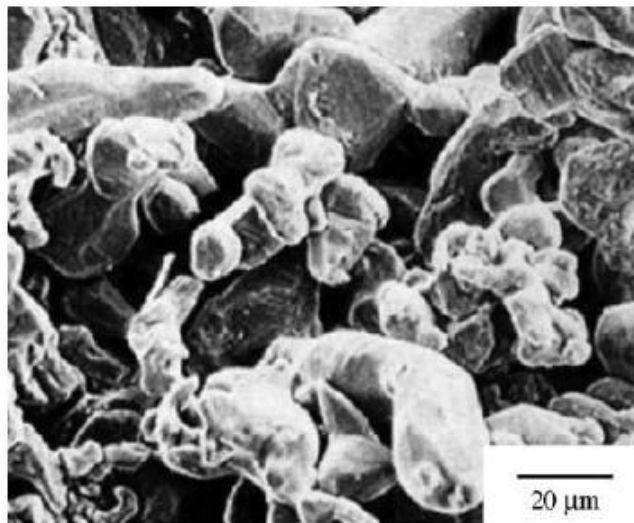


Figura 1-8. Esponjas finas producidas por el proceso de reducción de sodio[14].

Por su parte, dentro de la categoría de descomposición química de compuestos, existen dos métodos comunes: la descomposición de hidruros metálicos que involucra principalmente la hidratación de los metales refractarios como el Ti, Zr, Hf, V, Th o U mediante el calentamiento del metal en forma de esponja, y la descomposición de carbonilos metálicos usada en la producción de polvos de hierro y níquel.

Las partículas de polvo resultantes, denominadas “tipo esponja” (Figura 1-9), son irregulares, porosas, fácilmente compresibles y producen compactos de elevada resistencia en verde.

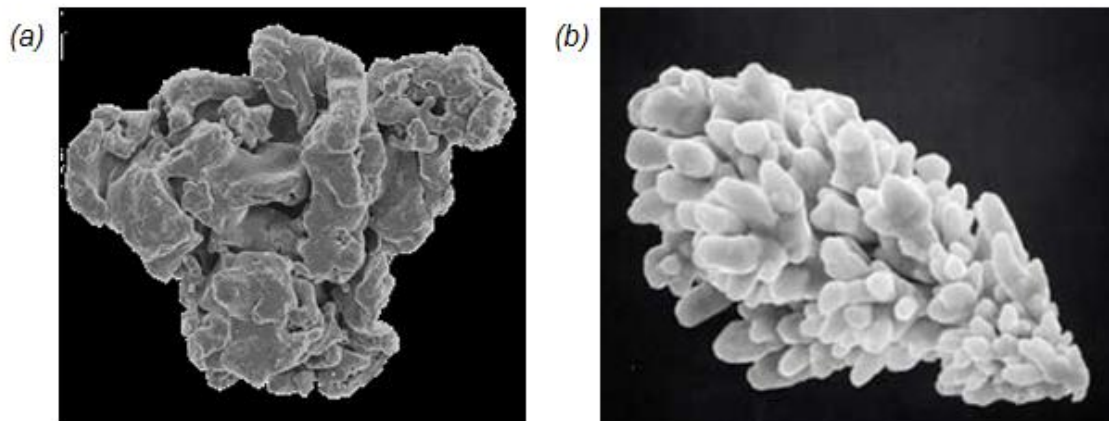


Figura 1-9. Partículas de polvo de (a) esponja de hierro, (b) cobre electrolítico.

Métodos físicos

Dentro de los métodos físicos más relevantes están el método electrolítico y la atomización.

El **método electrolítico** es usado ampliamente en la preparación de polvos de cobre, berilio, hierro y níquel. El método permite obtener un metal de alta pureza. En algunos casos este proceso es mucho más costoso pues involucra el control y manipulación de muchas variables. Este método es comúnmente usado en la producción de polvos de titanio. En la Tabla 1-4 se muestran las características tecnológicas de varios tipos de polvos de titanio, producidos por diferentes métodos.

La **atomización** ha sido clasificada en categorías: gaseosa, por agua y centrífuga. Virtualmente, cualquier material que pueda ser fundido puede convertirse en polvo por la desintegración del líquido. El procedimiento básico empleado consiste en forzar un líquido a través de un orificio, posiblemente en la parte inferior de un crisol y se hace incidir una corriente de líquido o de gas sobre el metal fundido emergente. En el caso de la **atomización por gas** el medio general de atomización suele ser nitrógeno, argón o aire. Los polvos atomizados por gas son generalmente esféricos, con superficies relativamente lisas. Altas presiones y/o distancias de rociado más pequeñas producen polvos más finos. Usualmente, las presiones de atomización están en el rango de $14 \times 10^5 - 42 \times 10^5$ Pa a velocidades desde $50m \cdot s^{-1} - 150m \cdot s^{-1}$. El método sufre de una muy baja eficiencia energética total ($\sim 3\%$) y es costoso si es necesario usar otros gases inertes diferentes al nitrógeno. La

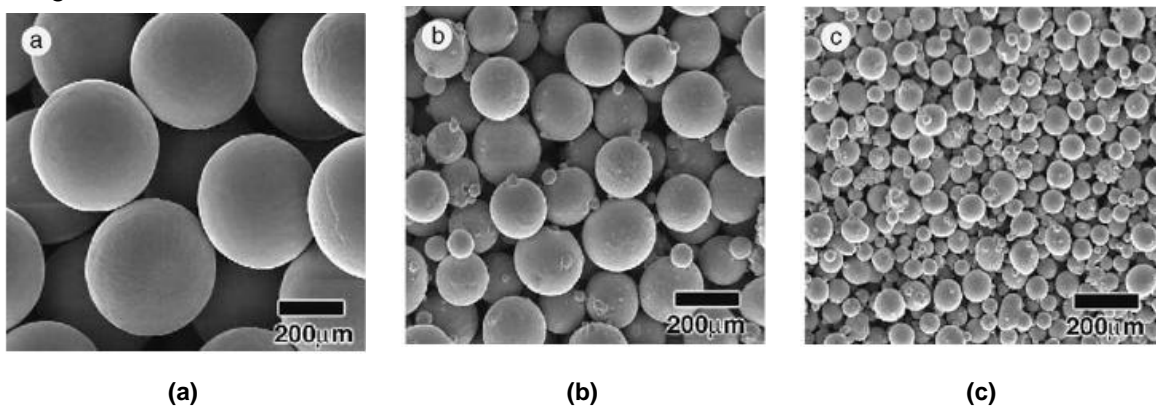


Figura 1-10 muestra imágenes de diferentes tamaños de polvos de Ti obtenidos mediante atomización por gas[15].

El proceso de atomización con plasma fue desarrollado para producir polvo de titanio esférico usando alambre de titanio como material precursor[16]. En este proceso el alambre es alimentado en el ápice de tres antorchas de plasma, donde este es fundido y atomizado en una atmósfera de argón. Las gotitas son entonces enfriadas durante su permanencia en el argón con velocidades de enfriamiento en el rango de $10^2 - 10^3$ °C/s y solidifican, formando partículas de polvo esférico. Se han comercializado polvos de titanio

esférico y de aleaciones de Ti-6Al-4V con tamaños desde 5 hasta 150-250 μm en cuatro grados de tamaños de partículas diferentes. El contenido de oxígeno depende del tamaño de partículas y se encuentra en el rango de 0.1-0.3 % en peso. La velocidad de flujo varía dependiendo del tamaño de partícula en un rango entre 23 y 200. *PyroGenesis Inc.* propuso el uso de polvos de titanio atomizados por plasma para la producción de filtros porosos, aplicaciones en procesos de inyección y rociado térmico y aplicaciones biomédicas[16].

Un proceso conocido como PIGA (*Plasma melting induction guiding gas atomization*) es otra variación del proceso de atomización por gas para la producción de polvos de aleaciones de titanio libres de cerámicos usando un proceso desarrollado por GKSS *Research Centre in Geesthacht Germany* [17]. En este proceso, una barra pre-aleada se introduce en una bobina cónica de inducción donde la punta de la barra es calentada y, una vez se alcanza la temperatura de fusión, el líquido cae en el centro de una boquilla. Los polvos tienen una forma predominantemente esférica. Los polvos resultantes más finos que 45 μm son usados en moldeo por inyección de metal (MIM) y en otras áreas.

Tabla 1-4. Características tecnológicas de polvos de titanio y compactos sinterizados producidos a partir de estos polvos[13]

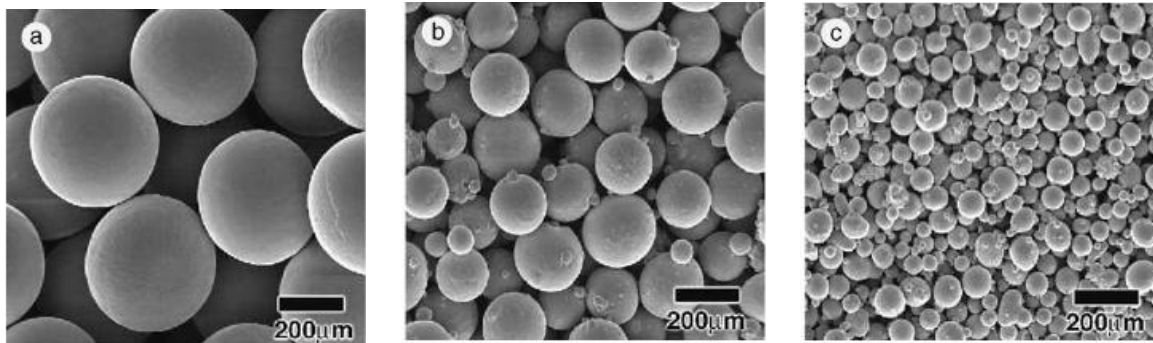
Características tecnológicas del proceso de reducción de sodio	Proceso de reducción de hidruro de calcio			Proceso hidruración/dehidruración		Proceso electrolítico			
	CP ^a	^b	CP ^c	CP ^a	^d	CP ^e	P6/4-3 ^f	CP ^g	CP ^g
Densidad de golpeo (g/cm ³)	0.9-1.2	0.95-1.40	...	1.35-1.70	1.4-1.8
Velocidad de flujo (s)	20 máx.	15 máx.	...	75 máx.	28 máx.
Resistencia a la fluencia (MPa)	...	868	865	...	868
Resistencia última a la tensión (MPa)	...	945	966	...	965
Elongación (%)	...	15	13	...	14
Reducción de área (%)	...	25	32	...	31

CP: Titanio comercialmente puro; ^a Fuente:[14]; ^b Compacto sinterizado de Ti-6Al-4V producido a partir de esponjas finas y polvos de aleación primaria Al-V, fuente:[14]; ^c Tamaños de polvos 630+180 μm , fuente:[11]; ^d Compacto sinterizado de Ti-6Al-4V producido de finos, fuente:[14]; ^e Tamaños de polvo 100+40 μm (25%), 40 μm (75%), fuente:[11]; ^f composición de aleaciones sintetizadas a partir de mezclas de CP y aleaciones de polvos primarios; ^g Tamaños de polvos 630+80 μm , fuente:[11].

En la **atomización por agua**, una corriente de agua a alta presión es forzada a pasar a través de boquillas para formar una fase dispersa de gotitas las cuales impactan la corriente de metal. Se requieren grandes cantidades de energía para suplir el agua a alta presión. Se estima que la eficiencia total del proceso es menor o igual al 4%. Este método es usado para aceros de baja y alta aleación, incluyendo el acero inoxidable. Debido a la formación de óxidos, la atomización por agua no es deseable para metales altamente reactivos como el titanio y las súper-aleaciones. En general, los polvos atomizados por agua tienen forma irregular y superficies rugosas oxidadas.

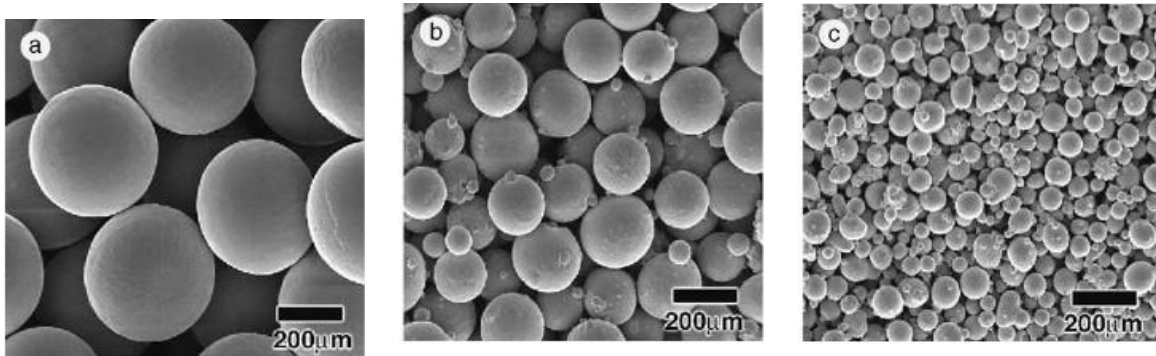
Por su parte, la **atomización por gases líquidos** es un método de atomización en el cual el metal fundido es atomizado con un gas líquido criogénico (argón o nitrógeno) a -200°C . Durante el proceso, la presión del gas líquido incrementa hasta 300 bares, mientras una unidad de enfriamiento evita que la temperatura se eleve a pesar de la compresión y previene que el líquido criogénico se vaporice instantáneamente en la apertura del jet. Dado que la atomización del líquido vaporiza completamente, el gas y el polvo se separan fácilmente en el ciclón. El polvo resultante es más puro que los polvos atomizados con agua y podrían compararse con los atomizados por gas, la tasa de enfriamiento es diez veces más alta que en la atomización por gas y casi alcanza la calidad de la atomización por agua, y los polvos son esféricos y tienen tamaños promedios entre $6 - 125\mu\text{m}$, como en la atomización por gas.

Y por último, la **atomización centrífuga** cuya base es la eyección de metal fundido desde un recipiente, plato o disco que gira rápidamente. El proceso de electrodo rotativo (REP: *Rotating Electrode Process*) es un buen ejemplo para la atomización centrífuga[3]. Las partículas de polvo son lisas y esféricas con un diámetro promedio de $\sim 200\mu\text{m}$; el rango de tamaños es de $50 - 400\mu\text{m}$. La contaminación de tungsteno a partir del electrodo estacionario es una limitación de los polvos REP. Para eliminar esto, se ha comercializado otro método conocido como PREP (*Plasma Rotating Electrode Process*). En Estados Unidos, se usa plasma de helio para producir polvos aleados de titanio[14]. Los electrodos son barras prealeadas de 60-65mm de diámetro que rotan a velocidades de hasta 15000 rpm. El tamaño de partículas depende de la composición de las aleaciones, el diámetro de los electrodos y la velocidad de rotación. Los tamaños típicos de polvos de Ti-6Al-4V están entre 100 y $300\mu\text{m}$ con un diámetro promedio de $175\mu\text{m}$ aproximadamente. EL polvo PREP es esférico (



(a) (b) (c)

Figura 1-10) y tiene buenas características de flujo y una densidad cercana al 65% de la sustancia sólida. Existen varias modificaciones al proceso con el fin de producir polvos más finos[18].



(a) (b) (c)

Figura 1-10. Imágenes SEM de polvos de Ti con polvos de tres tamaños diferentes en el rango de (a) 300-500 μm (PREP), (b) 150-250 μm (atomización por gas) y (c) 45-150 μm atomización por gas[15].

Existen varios métodos de atomización como la atomización *Roller*, la atomización por electrodo vibratorio y la atomización ultrasónica[19].

La atomización en vacío o en un gas soluble es un proceso comercial en baches basado sobre el principio que cuando un metal supersaturado fundido con gas bajo una presión es repentinamente expuesto al vacío, el gas se expande, saliendo de la solución, causando que el metal líquido sea atomizado. La Figura 1-11 muestra un ejemplo de partículas atomizadas por gas y agua respectivamente.

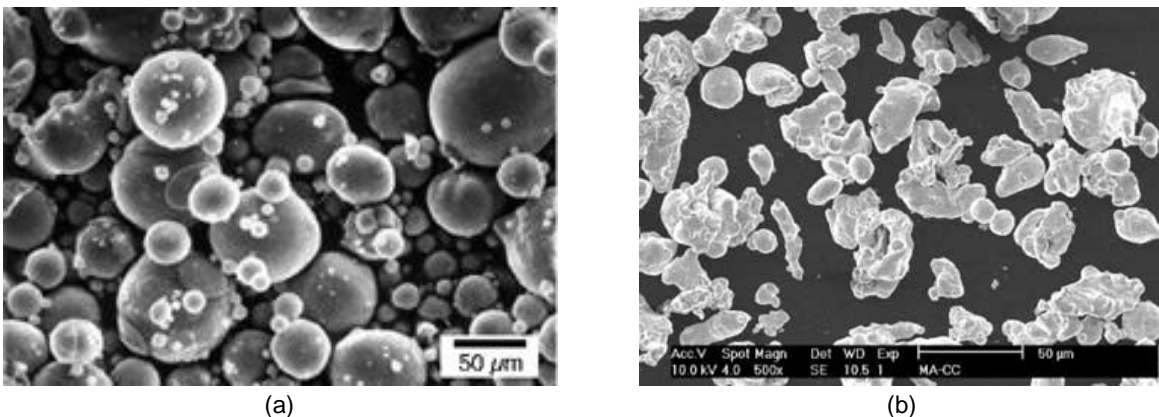


Figura 1-11. Partículas de polvo atomizado con (a) gas, (b) agua.

Métodos Mecánicos

Estos procesos no son muy usados como métodos primarios para la producción de polvos metálicos. La conminución¹ mecánica es posible por métodos tales como impacto, molienda, corte y compresión. La formación de polvos mecánicos por métodos mecánicos se basa en varias combinaciones de estos cuatro mecanismos básicos. Dichos métodos han sido usados como procesos primarios para los siguientes casos:

- Materiales que son relativamente fáciles de fracturar tales como el antimonio puro, el bismuto, aleaciones metálicas y cerámicas relativamente duras y frágiles.
- Materiales reactivos tales como el berilio y los hidruros metálicos.
- Metales comunes tales como el aluminio y el hierro los cuales se requieren algunas veces en forma de hojuelas en polvo.

De los métodos mecánicos más usados está el **aleado mecánico**. Consiste en la obtención de polvos compuestos con estructura controlada y extremadamente fina. Esta técnica requiere del empleo de molinos de alta energía, como el *attritor* (Figura 1-12), constituido por un tambor estático y un rotor, compuesto por un eje sobre el cual se montan una serie de brazos o paletas rotatorias. El motor acciona al rotor con las paletas, que agitan las bolas de acero y el polvo dentro del tambor. Este tipo de máquina puede alcanzar velocidades de molienda 10 veces mayores que las de un molino convencional. El uso del aleado mecánico para producir aleaciones base titanio es relativamente reciente[13]. El proceso es una técnica simple para sintetizar fases de materiales precursores tanto en equilibrio y fuera del equilibrio con polvos elementales donde, generalmente, se procesa una mezcla de polvos en un molino de alta energía[20]. Muchos de los trabajos en la actualidad consisten en desarrollar características únicas tales como soluciones sólidas supersaturadas, fases cristalinas metaestables, fases amorfas, aleaciones endurecidas por dispersión y materiales nanoestructurados[20], [21, 22]. El aleado mecánico también se ha estudiado como una técnica para obtener intermetálicos compuestos tales como Ti-6Al-4V/SiC[23].

- **Parámetros de molienda**

El aleado mecánico es un proceso complejo y por lo tanto involucra la optimización de un cierto número de variables para lograr el producto, fase y/o microestructura deseados.

Durante el aleado mecánico, la fractura del material crea superficies frescas que pueden reaccionar con la atmósfera de molienda o con otros materiales presentes en el interior de la vasija. La posterior soldadura de las partículas a través de estas superficies permite

¹ Proceso en el cual un material degrada su tamaño con el fin de separar un mineral de otro, o bien alcanzar un tamaño ideal para un proceso industrial.

cambiar la composición química del material. Para que durante el aleado mecánico se produzcan dichos cambios, es necesario que haya un mínimo de energía durante la molienda. Son numerosos los factores que afectan al proceso, entre los que se pueden destacar el tipo de molino, contenedor o vasija de molienda, atmósfera de molienda, velocidad de giro del rotor, porcentaje de agente controlador del proceso, tamaño y densidad de las bolas, relación de masas bolas/polvo y carga de alimentación[24].

Sin embargo estas variables no son completamente independientes. Por ejemplo el tiempo óptimo de molienda depende del tipo de molino, el tamaño de las bolas, la temperatura de molienda, la relación de masas bolas/polvo, etc.

A continuación se describen los parámetros de molienda y su efecto de estas variables sobre el producto final.

Tipo de molino. Básicamente, el tipo de molino establece la energía mecánica transferida al polvo en cada impacto, determinando el tiempo de procesado requerido para finalizar la molienda. Actualmente existen numerosos tipos de molinos, aunque entre los más conocidos se encuentran:

- Molino de bolas tipo attritor (vertical u horizontal). Permite procesar cantidades moderadas de polvo, normalmente del orden de kg, en tiempos no muy largos (del orden de horas). Las bolas y la carga de polvo se encuentran contenidas en un recipiente estacionario y son agitadas por un rotor con brazos radiales (Figura 1-12).
- Molino vibratorio. Un ejemplo es el SPEX (marca registrada por SYSTECH Co.). Puede procesar pequeñas cantidades de polvo (típicamente entre 10 y 20g) en tiempos relativamente pequeños (generalmente menos de 1 hora). La carga de bolas y polvo se colocan en un pequeño vial que se agita a alta frecuencia en un ciclo complejo, que implica movimientos en las tres direcciones espaciales.

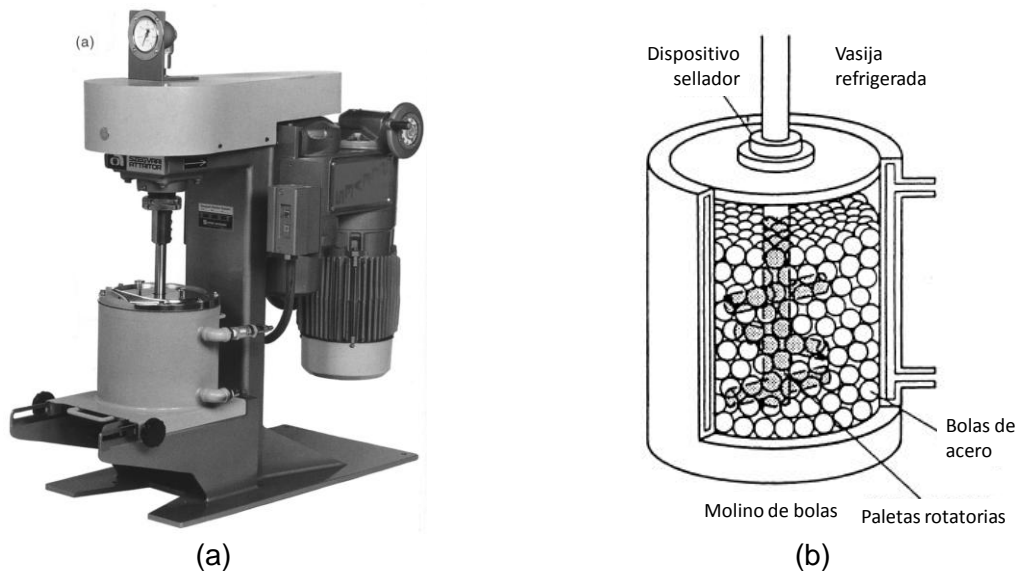


Figura 1-12. (a) Modelo de molino Attritor 1-S. (b) Esquema de un modelo de molino Attritor. [24]

- *Molino planetario.* La cantidad de material que puede procesar se encuentra entre la que es capaz de moler el SPEX y el attritor. Está formado por una serie de contenedores, en los cuales se introduce la carga de bolas y polvo, dispuestos sobre una plataforma giratoria. La base gira en un sentido, mientras los contenedores, rotando sobre su eje, lo hacen en sentido contrario. De este modo se traslada al polvo la combinación de las fuerzas centrífugas creadas por ambos movimientos. Uno de sus inconvenientes es la imposibilidad de emplear atmósferas controladas de molienda.

- *Molino convencional horizontal de bolas.* La carga de bolas y polvo se colocan en un tambor grande, mayor de 1 m de diámetro, que gira alrededor de su eje horizontal. La velocidad de giro es inferior a la crítica que haría que las bolas se quedaran pegadas a la pared del molino por efecto de la fuerza centrífuga. Se emplean para procesar grandes cantidades de polvo, pero el tiempo de procesado es muy largo (del orden de días).

Relación de carga. Razón entre las masas de las bolas y el polvo introducidos en la vasija. Influye, fundamentalmente, en el tiempo para completar la molienda y, además, permite controlar el tamaño medio de las partículas de polvo.

Velocidad de giro del rotor y tiempo de molienda. Afectan a la energía de la molienda y, por tanto, a la deformación introducida en el polvo. De todos los parámetros, el tiempo de molienda es el más importante del proceso. Normalmente, el tiempo se escoge buscando lograr un equilibrio entre la fractura y soldadura en frío de las partículas de polvo. Los tiempos requeridos varían de acuerdo al tipo de molino usado, la intensidad de la molienda, la relación masa de bolas/polvo, y la temperatura de la molienda y pueden oscilar entre unos pocos minutos y días, dependiendo de las características buscadas en

el material. Sin embargo, es importante tener en cuenta que emplear tiempos de molienda más largos que los requeridos incrementa el nivel de contaminación y es posible que se formen algunas fases no deseadas[25]. Algo similar ocurre con la velocidad de giro del rotor durante la molienda. La Figura 1-13 muestra la influencia del tiempo de molienda sobre las partículas de polvo.

Temperatura de refrigeración. Una mayor temperatura de refrigeración produce un aumento de la temperatura en el interior de la vasija. Esto podría permitir alcanzar la energía de activación de posibles reacciones, para que se pudieran producir durante la molienda.

Tamaño y densidad de las bolas. Los materiales más comunes usados como medio de molienda son el acero endurecido, el acero para herramientas, el acero endurecido al cromo, el acero templado, acero inoxidable, WC-Co, y los rodamientos de acero. En cuanto a la densidad de las bolas, afecta en gran medida a su energía de impacto, pudiendo favorecer la aparición de reacciones durante la molienda. Por lo tanto, la densidad de las bolas debe ser lo suficientemente grande como para crear la energía de impacto necesaria sobre el polvo. Al aumentar el tamaño de las bolas, se incrementa la cantidad de polvo implicado en los choques durante el aleado mecánico y por ende, se disminuye el tiempo necesario para completar la molienda. Esto también influye sobre la eficiencia de la molienda. Se ha reportado que la constitución final del polvo depende del tamaño del medio de molienda empleado. Por ejemplo, al usar bolas de 15 mm de diámetro para moler una mezcla elemental de polvos de Ti-Al, se forma una solución sólida de aluminio en titanio. Por otra parte, si se usan bolas de 20 y 25 mm de diámetro el resultado es una mezcla de fases de titanio y aluminio, después de un largo tiempo de molienda[26].

Porcentaje de agente controlador del proceso (ACP). Básicamente, al recubrir las partículas de polvo y dificultar su soldadura en frío, permite controlar la proporción de eventos de fractura-soldadura de los polvos. Además, dado que la mayoría de los ACP son compuestos orgánicos, durante la molienda, o en el posterior calentamiento durante su consolidación, se incorporarán al material óxidos, carburos e hidruros.

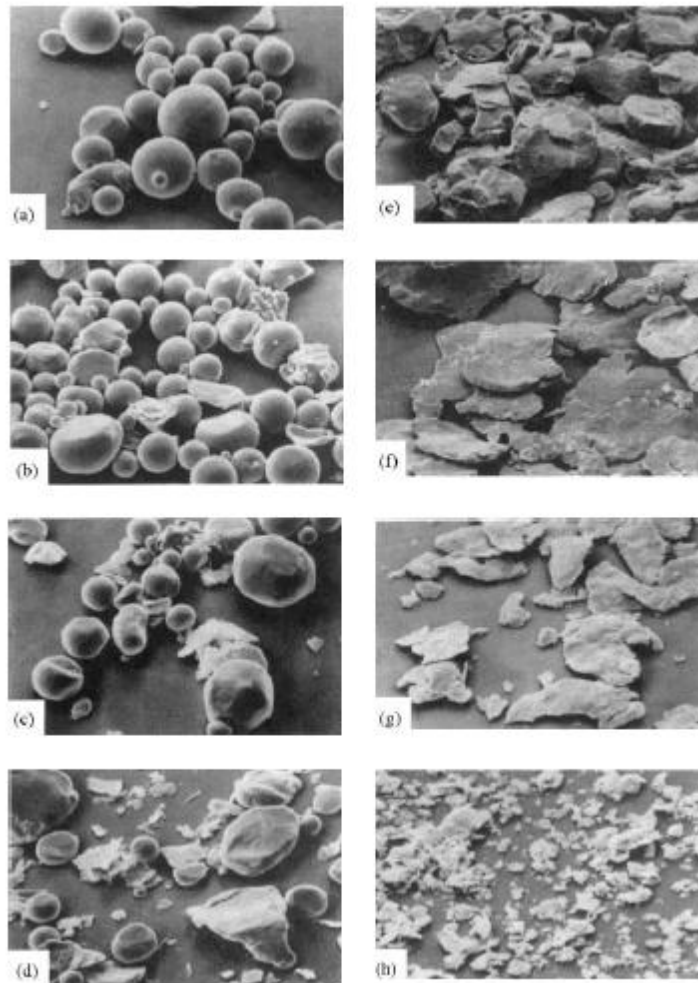


Figura 1-13. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de un polvo a base de aleación de cobalto (*stellite 21*), molido en húmedo con alcohol etílico con nitrato de aluminio, (a) Polvo de recepción atomizado en gas, (b) Después de 1 h de molienda; (c) después de 2 h; (d) después de 4h; (e) después de 8 h; (f) después de 16 h; (g) después de 32 h; (h) después de 64 h. (fuente:[27])

Relación de carga o relación de masa bolas/polvo. Es una variable de proceso muy importante, pues tiene un efecto significativo sobre el tiempo requerido para lograr una fase particular sobre el polvo que se está moliendo. Entre mayor sea la relación de carga, menor es el tiempo requerido, debido a un incremento en la proporción de peso de las bolas, lo cual incrementa el número de colisiones por unidad de tiempo y en consecuencia incrementa la energía transferida a las partículas de polvo[24]. Sin embargo, si el llenado de la vasija es excesivo, el camino medio que pueden recorrer las bolas sin chocar disminuye, y en consecuencia, se reduce la energía de impacto. Por lo tanto, es importante controlar la relación de carga con el fin de obtener las fases deseadas.

Atmósfera de molienda. El mayor efecto contaminante sobre la molienda lo produce la atmósfera de molienda. Por lo tanto, los polvos son molidos en contenedores que han sido evacuados (al vacío) o bien llenados con un gas inerte como argón o helio. Sin

embargo, en función del efecto deseado, se puede optar por una atmósfera de molienda inerte, o por otra compuesta por gases que puedan reaccionar con el material durante la molienda. El medio más común de molienda es argón de alta pureza, el cual es usado para prevenir la oxidación y/o contaminación del polvo. Por su parte, el nitrógeno no puede ser empleado como atmósfera inerte, pues reacciona con los metales reactivos como el Ti causando oxidación y contaminación[24]. Por lo tanto, el control de la atmósfera es vital para asegurar la composición de la fase final.

1.4.2 Selección del método para la producción de polvos metálicos

La selección del método de producción para un polvo metálico en particular dependerá de la materia prima disponible y del tipo de aplicación final lo cual depende de las características del polvo. El proceso seleccionado representa, normalmente, un compromiso entre sus aspectos técnicos y económicos. Por lo tanto, para una correcta elección del método de selección del polvo, deben tomarse en consideración las propiedades finales de la pieza sinterizada y las características deseadas del polvo.

Ciertos materiales como el titanio, son costosos de producir y fabricar en lingotes, además de segregarse en materiales de alta aleación. Por lo tanto, la alta velocidad de enfriamiento de la tecnología PM hace posible asegurar significativamente grandes cantidades de elementos aleantes pueden permanecer en la solución sólida a diferencia de las cantidades logradas mediante otros métodos[11, 12]. Asimismo, la PM permite obtener piezas muy cercanas a su forma final, reducir la pérdida de material y en consecuencia disminuyendo los costos de producción.

Muchos procesos para fabricar polvos de titanio y sus aleaciones han sido publicados. En la actualidad, los procesos usados en la producción comercial de titanio son la reducción química, la hidrogenación/deshidrogenación, la atomización por gas, electrodo de plasma rotativo y atomización por plasma.

Asimismo, se pueden producir pequeñas cantidades de polvos de Ti mediante hidrólisis de compuestos de Ti fundidos ($TiCl_4$, TiO_2), atomización centrífuga, metalurgia amalgama y el método de desproporción de halogenitas bajas en titanio.

1.4.3 Caracterización de polvos metálicos.

El éxito de cualquier proceso de metalurgia de polvos depende en gran medida de una completa caracterización y control de los polvos metálicos. El método de producción de los polvos influye en la química y estructura de las partículas, además de la naturaleza precisa de la distribución del tamaño de estas. Estas propiedades también afectan el comportamiento de los polvos durante la compactación y el sinterizado y la composición, estructura y propiedades de los materiales sinterizados[3]. La Tabla 1-5 da un resumen de los principios involucrados en la caracterización de varias propiedades de los polvos.

1.4.4 Composición química y estructura.

Los niveles de elementos de impurezas en polvos metálicos pueden ser muy significativos tanto para el procesamiento como para las propiedades del producto final. Prácticamente cualquier polvo metálico absorbe cantidades significativas de gases y vapor de agua de la atmósfera durante su almacenamiento. Dicha absorción puede llevar a la formación de capas de óxido sobre los metales las cuales pueden interferir con la compactación y sinterizado y posiblemente permanezcan en el material sinterizado. La cantidad de dichos contaminantes aumenta con la disminución del tamaño de partículas y con el incremento de la actividad química sobre la superficie.

Tabla 1-5. Propiedades del polvo y métodos para medirlas[3] traducido al español.

Propiedades del polvo	Métodos para medir las propiedades
Tamaño y distribución de tamaños de partícula	Análisis granulométrico, permeabilidad, sedimentación por resistencia eléctrica, luz de oscurecimiento, dispersión de luz, microscopía, área superficial.
Forma de partícula (externa)	SEM; parámetros de forma, análisis morfológico, fractales.
Forma de la partícula (externa e interna)	Estereología, porosimetría de mercurio, absorción de gas.
Densidad de la partícula	Picnometría, porosimetría de mercurio.
Área superficial específica	Absorción de gas, medición de la permeabilidad.
Química superficial	Espectrometría fotoelectrónica de rayos X (ESCA), Espectroscopía de electrones Auger, Espectroscopía de masa de electrones secundarios, espectroscopía de iones dispersados
Fases de las aleaciones y distribución de fases	Metalografía óptica, estereología, microscopía electrónica, EDAX o análisis de energía de dispersión por rayos X, difracción de rayos X.
Calidad del mezclado (segregación)	Macroregión: coeficiente de variabilidad (por análisis químico), Microregión: coeficiente de variabilidad (2° comp.>5%), Coeficiente de homogeneidad (2° comp.<5%), por metalografía.

La microestructura del polvo cristalino tiene una gran influencia sobre el comportamiento del polvo durante la compactación y el sinterizado y sobre las propiedades del producto final. Un tamaño de grano fino siempre es deseable, dado que esto mejora las propiedades mecánicas además de la sinterabilidad y la uniformidad de los cambios dimensionales.

El tamaño de grano puede depender de los tamaños de partícula de los polvos. El método de producción particular de un polvo también influencia su tamaño, por ejemplo, polvos rápidamente enfriados, darán menores tamaños de partículas y por lo tanto tamaños de grano más pequeños.

1.4.5 Tamaño, distribución y forma de las partículas

La forma del polvo está caracterizada por las dimensiones de la partícula y su contorno superficial. El aspecto morfológico del polvo metálico es una característica de gran importancia, dada su influencia en otras propiedades, tales como la densidad aparente, la compresibilidad, entre otras. Existen variaciones tanto en la forma de las partículas de una colección de polvos como en sus tamaños. La geometría de las partículas depende del método empleado para la obtención del polvo. Las morfologías básicas de las partículas pueden ser esféricas, redondeadas, angulares, aciculares, dendríticas, fragmentadas, y pueden determinarse mediante microscopía óptica y electrónica (ver Figura 1-14).

Una forma simple y útil de medir la forma es la relación del aspecto entre la dimensión máxima y mínima de una partícula dada. La relación del aspecto para una partícula esférica es 1.0, pero para un grano acicular puede ser 2 o 4.

Un sistema ideal para caracterizar la forma de las partículas se muestra en la Figura 1-15, detallándose allí los procesos de fabricación que producen dichas formas. La mayoría de las partículas son tridimensionales por naturaleza y pueden considerarse equiaxiales.

Las partículas porosas difieren de las irregulares debido a la presencia de la porosidad, la cual puede ser irregular tanto en forma como en tamaño. La porosidad indica el grado de compacidad de la partícula de polvo. Pueden distinguirse dos tipos de porosidad, según si el poro está en la superficie o en el interior de las partículas pulverulentas, y que se denominan porosidad externa y porosidad interna, respectivamente[6]. Asimismo, en la porosidad interna pueden distinguirse dos tipos de poros: el tipo esponja, en el cual los poros se presentan como un conjunto de huecos aislados, y el tipo erizo, en el cual los poros están interconectados. La porosidad interna se detecta mediante observación al microscopio o por medida de densidad. La porosidad de tipo erizo, así como la superficial, producen elevados valores de superficie específica, fáciles de detectar.

En caso de que la pieza presente una geometría compleja se puede utilizar la técnica basada en el Principio de Arquímedes. Para practicar esta técnica es necesario impedir que el agua penetre en los poros, para lo cual se utilizan aceite de silicona, resinas, entre otros.

En la práctica, para calcular las densidades abierta y cerrada, se determina primero la abierta y por diferencia con la porosidad total se halla la cerrada. Existen diversas metodologías para medir la porosidad abierta de una manera indirecta por efecto de capilaridad mediante medidores de porosidad por mercurio, aceite, gas, etanol, entre otros[28]. Una gran cantidad de porosidad dificulta la caracterización de la forma de las partículas.

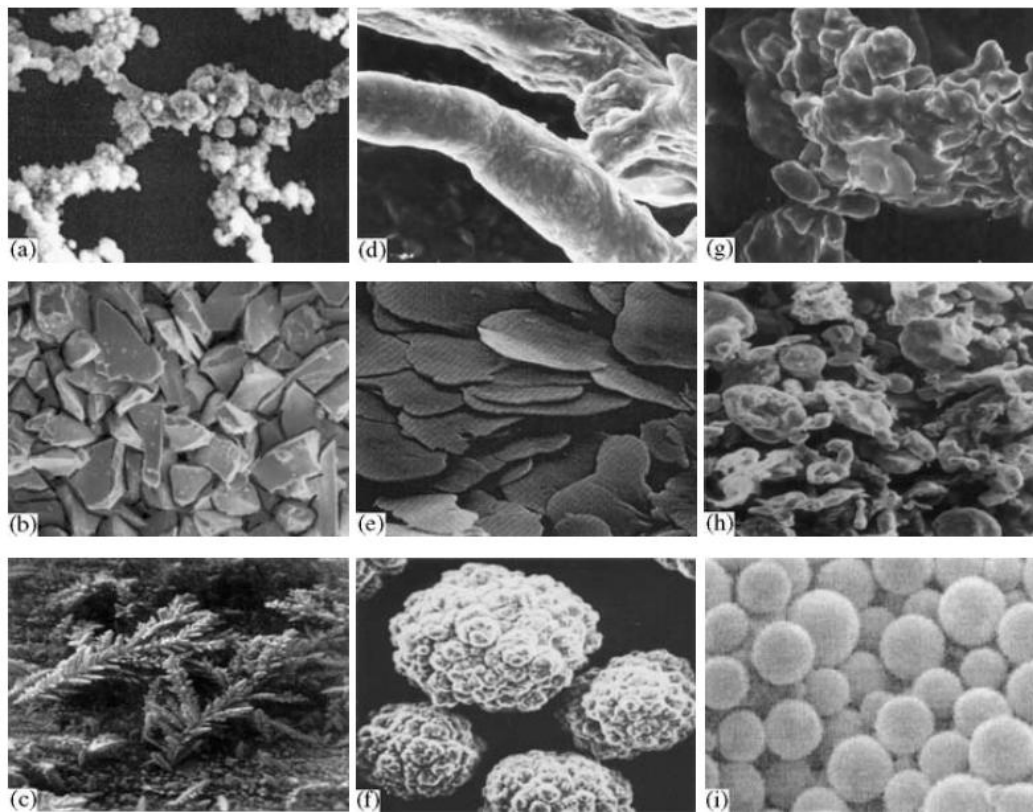


Figura 1-14. Formas de partícula características: (a) acicular; (b) angular; (c) dendrítica; (d) fibrosa; (e) hojuelas; (f) granular; (g) irregular; (h) nodular; (i) esferoidal[29].

Por otro lado, en una masa real de polvo, preparado todo de la misma forma, todas las partículas no tienen el mismo tamaño, aun cuando la forma puede ser esencialmente la misma. En consecuencia, se debe establecer una distribución de tamaño de los polvos para poder describirlos acertadamente. Existen varios métodos para calcular los diámetros promedios de las partículas. Sin embargo, el tamaño de partículas no es una cantidad concisa pues para cualquier partícula no esférica pueden existir varios valores con diferentes significados, dependiendo del método de medición usado.

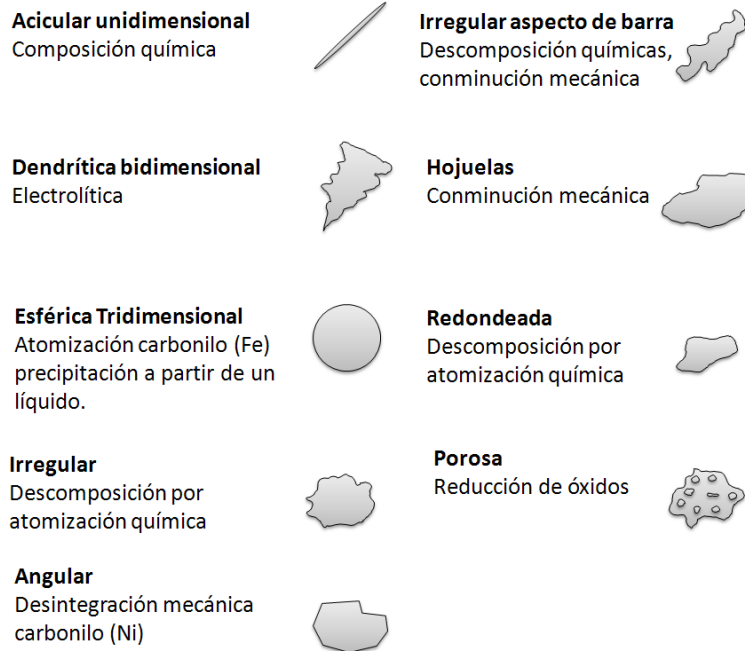


Figura 1-15. Sistema para la caracterización de la forma de las partículas [3] modificado y traducido.

Las curvas de distribución de tamaños de partículas relacionan el tamaño de las partículas con la fracción de polvo correspondiente a ese tamaño. La Figura 1-16 ilustra varias distribuciones de tamaños. En una distribución unimodal, hay un punto alto o máxima cantidad de cierto tamaño crítico. La distribución polimodal consiste de dos o más bandas estrechas de tamaños de partículas, cada una con un máximo, e idealmente ninguna partícula entre dichas bandas. La distribución de banda ancha simplemente corresponde a una concentración uniforme de tamaños de partículas sobre un intervalo de tamaño más bien amplio sin partículas con tamaños fuera de ese rango. La distribución irregular representa una variación continua y finita de tamaños de partícula dentro de un rango relativamente amplio.

Por tanto, puede concluirse que la distribución de tamaño de partículas es necesaria para una completa caracterización en lugar de un valor promedio o bien valores de tamaños máximos y mínimos.

Existe un cierto número de técnicas para la medición de los tamaños de partículas disponibles en metalurgia de polvos, cada una de las cuales tiene sus limitaciones. La Tabla 1-6 clasifica algunos de los métodos comunes para la determinación de los tamaños de partículas en un polvo y sus límites de aplicabilidad.

La sedimentación se basa en la ley de Stokes, la cual establece que cuando un sólido cae en el seno de un fluido, aparece una fuerza de rozamiento FR que se opone al

movimiento. Se ha comprobado experimentalmente que la fuerza de rozamiento depende de la viscosidad del fluido μ , del tamaño del sólido y de su velocidad de caída.

La centrifugación es la combinación de la sedimentación con la fuerza centrífuga aplicada a las partículas, cuya acción equivale a aumentar considerablemente el peso de las mismas. En la sedimentación libre, el peso de una partícula de masa m situada en un campo de gravedad. La separación se realiza en ciclones, en separadores centrífugos y separadores en vía húmeda.

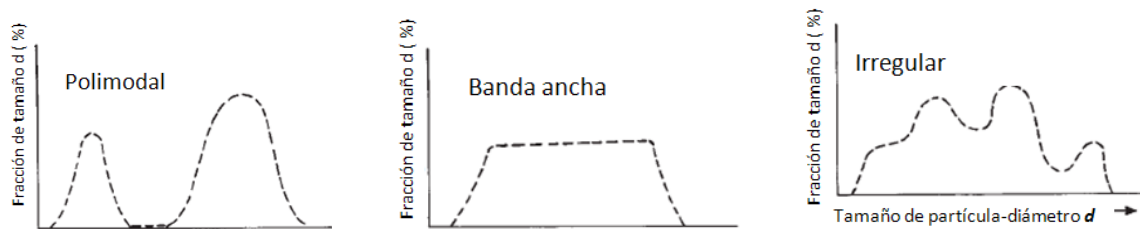


Figura 1-16. Ilustraciones esquemáticas de algunas distribuciones de partículas reales[3].

Tabla 1-6. Métodos comunes para la determinación del tamaño de partícula y sus límites de aplicabilidad[3].

Clase	Método	Rango de tamaño usual aproximado (micras)
Tamizado	Tamizado usando agitación mecánica o agitación inducida por ultrasonido y cribado	44-800
Microscopía	Micromalla de cribado	5-50
	Luz visible	0.2-100
	Microscopía electrónica	0.001-5
Sedimentación	Gravitacional	1-250
	Centrífuga	0.05-60
Turbidimetría	Turbidimetría (mediciones de la atenuación de la intensidad de la luz)	0.05-500
Elutriación	Elutriación	5-50
Resistividad electrolítica	Contador Coulter	0.5-800
Permeabilidad	Sub-tamiz de tamaños Fisher	0.2-50
Área superficial	Adsorción a partir de una fase gaseosa	0.01-20
	Adsorción a partir de una fase líquida	0.01-50

La **microscopía** es una técnica muy precisa para realizar análisis del tamaño de partículas de polvo, debido que es posible observar por separado cada partícula y

medirla. Sin embargo, la microscopía óptica y electrónica también brinda la oportunidad de realizar análisis de la forma de las partículas. Tanto la forma de las partículas, como su tamaño deben ser la principal característica de los polvos que debe considerarse pues estas determinan el comportamiento del polvo, es decir, la velocidad de flujo, la densidad aparente, la compresibilidad y la sinterabilidad, son todas influenciadas por el tamaño de la partícula y su forma[30]. La norma ASTM E 20 detalla el uso de la microscopía óptica para la medición de tamaño de partículas.

El **tamizado** consiste en la separación de partículas mediante tamices de distinta malla que las dejan pasar, o las retienen. Es el método más empleado para determinar la granulometría de las partículas. Los polvos se colocan sobre una criba de un cierto número de malla y ésta se hace vibrar para que las partículas pequeñas que caben en las aberturas caigan a la siguiente criba (Figura 1-17). La segunda criba se vacía en la tercera y así sucesivamente, de manera que las partículas se seleccionen de acuerdo a su tamaño. El apilamiento de mallas es agitado de una manera prescrita (sacudiendo, rotando o golpeando) por un periodo de tiempo específico. Las fracciones de polvo que van quedando en cada malla son pesadas de forma separada, luego se reportan los porcentajes de masa de polvo que quedó retenido o pasó por cada malla[31]. La norma ASTM E 11 indica el tamaño de malla estándar.

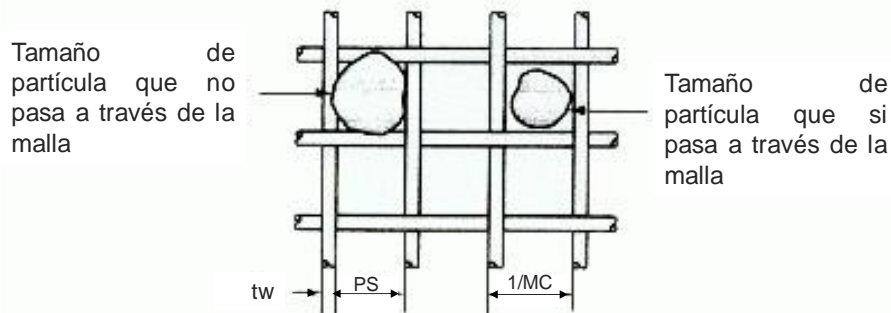


Figura 1-17. Malla de criba para seleccionar tamaños de partícula [31]

Las variaciones que ocurren en la selección de tamaños de partículas mediante cribado se deben a las diferencias en la forma de las partículas, al rango de tamaños entre los números sucesivos de malla y a las variaciones de tamaños de las aberturas dentro de un número dado de malla. Además, el método de cribado tiene un límite práctico en cuanto al parámetro MC, debido a la dificultad de hacer mallas tan finas y a la aglomeración de los polvos tan finos. Otros métodos para medir el tamaño de las partículas son por microscopía y técnicas de rayos X.

1.4.6 Topografía superficial de la partícula

La naturaleza de la superficie de las partículas individuales también es una característica importante del polvo. Una partícula esférica podría parecer lisa, pero si se examina a grandes aumentos la superficie podría estar conformada realmente por muchas protuberancias. El polvo metálico reducido tiene una rugosidad superficial mucho más alta. Por su parte, los polvos metálicos atomizados tienen un grado más fino de rugosidad superficial, pues son del tipo redondeada en lugar de aguda e irregular. El microscopio electrónico de barrido es una herramienta poderosa para examinar la topografía superficial. La contaminación superficial de las partículas y la aglomeración de partículas finas también son estudiadas mediante esta técnica.

La naturaleza de la topografía superficial influirá en las fuerzas de fricción entre las partículas. Esto es importante en el caso de movimiento en masa de las partículas, cuando el polvo está fluyendo, asentándose o durante la compactación. La cantidad de contacto real entre partículas durante el sinterizado se verá afectado por la naturaleza de la rugosidad superficial. La reactividad química del polvo también tenderá a incrementar con el aumento de la rugosidad, superficial especialmente si es de tipo irregular.

1.4.7 Densidad del polvo

La densidad aparente de un polvo se refiere a la masa de polvo por unidad de volumen de polvo suelto, incluyendo el espacio que ocupan los huecos que quedan entre las partículas, calculada según la normativa correspondiente[32]. Usualmente se expresa en g/cm^3 . Esta es una de las características más críticas de un polvo, debido a las siguientes razones:

- Determina el tamaño de las herramientas de compactación y la magnitud de los movimientos de prensado necesarios para compactar y densificar el polvo suelto.
- Determinar la selección del equipamiento usado para transportar y tratar el polvo inicial.
- Influye en el comportamiento del polvo durante el sinterizado;

Otras características las cuales tienen una relación directa sobre la densidad aparente son la densidad del material sólido, el tamaño y forma de las partículas, el área superficial, la topografía y su distribución.

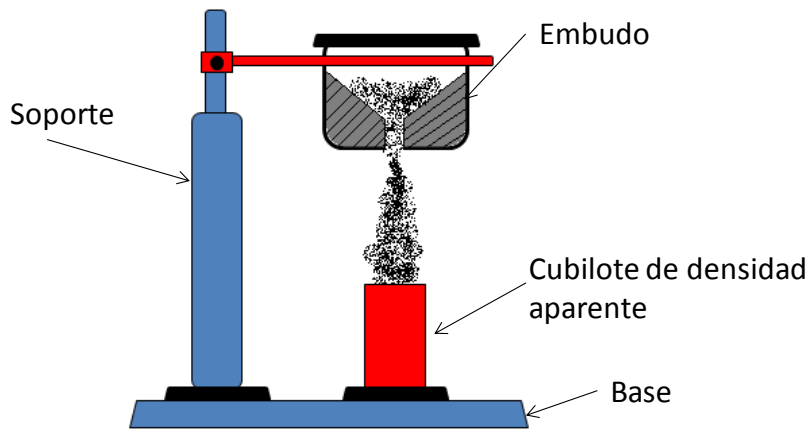


Figura 1-18. Medidor de flujo de Hall

Por su parte, la densidad de golpeo da una medida de la capacidad de densificación del polvo por aplicación de vibrado, sin someter al polvo a presión de compactación[32]. La densidad del polvo suelto incrementa debido a este tratamiento y siempre es más alta que la densidad aparente. El mayor incremento en la densidad ocurre durante el periodo inicial del golpeteo y eventualmente la densidad llega a ser constante. La densidad final estable es el valor reportado como la densidad de golpeo (Figura 1-19). La cantidad de incremento en la densidad de golpeo depende de la magnitud de las fuerzas de fricción iniciales entre las partículas. Cuanto mayor sean las condiciones de fricción en el polvo original (tamaños pequeños, formas irregulares y superficies rugosas), mayor será el incremento en la densidad debido al golpeo.

La Tabla 1-4 da algunos datos típicos de densidades aparentes y de golpeo de polvos de titanio producidos por diferentes métodos y compactos sinterizados[13].

1.4.8 Área superficial

La cantidad real de área superficial por unidad de masa de polvo es muy importante. Cualquier reacción entre las partículas o entre el polvo y su entorno comienza en esas superficies. Esto afecta la sinterabilidad. Para una partícula con forma muy irregular con un alto grado de rugosidad superficial, el área superficial específica puede ser muy alta.

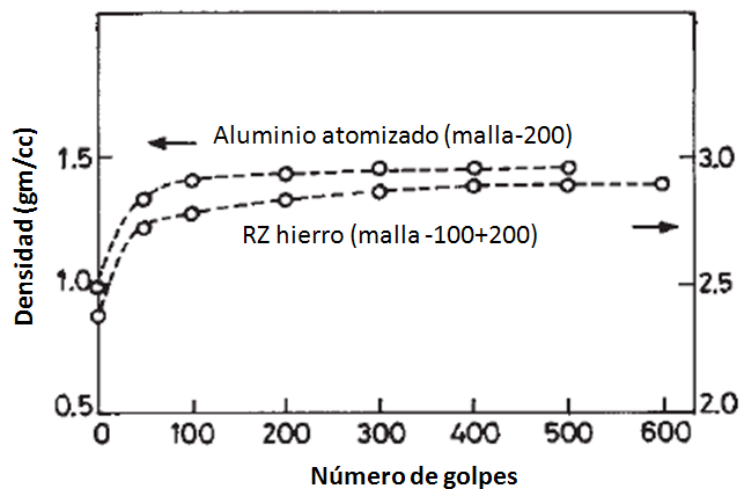


Figura 1-19. La densidad de los polvos sueltos como una función del número de golpes, para aluminio atomizado y polvos de hierro atomizados/reducidos.

1.4.9 Velocidad de flujo

La producción de piezas PM en grandes cantidades requiere un flujo de polvo relativamente rápido desde los contenedores hasta los moldes. El método estándar para determinar el flujo del polvo es el medidor de flujo de Hall, donde se mide el tiempo necesario que tardan en pasar 50g de polvo a través de un pequeño orificio. El ensayo ofrece solo un medio de comparación y evaluación pues en la mayoría de las condiciones de operación el polvo no tiene que fluir a través de un orificio pequeño. Los tiempos de flujo son, entonces, proporcionales al recíproco de las tasas de flujo. Polvos muy finos no fluyen a través de un orificio pequeño. Este es un resultado del drástico incremento del área superficial específica cuando el tamaño disminuye. Para un polvo metálico dado, a mayor densidad aparente, menor es el tiempo de flujo. Cuando un polvo fino es mezclado con un polvo grueso, el tiempo de flujo disminuye independientemente de que las partículas fuesen irregulares o esféricas, debido al incremento en la densidad aparente. Sin embargo, en el caso de adiciones de polvo irregular existe un tope para el cual no se observa ningún cambio en el flujo. Esto corresponde a la presencia de una cantidad excesiva de área superficial de fricción.

1.4.10 Compresibilidad

Es la reducción de volumen que se obtiene por prensado del mismo. Según Randall [6], el proceso de compactado comienza con la densidad aparente del polvo metálico y a medida que se incrementa la presión de compactación, ocurren diferentes procesos, referidos como etapas de compactación. En general, la compresibilidad incrementa con el aumento de la densidad aparente[3]. En primer lugar, en el proceso de compactado existe

un reacomodo de las partículas (empaquetamiento) seguido de deformaciones elasto-plásticas localizadas, donde una gran cantidad de densificación ocurre a presiones de compactación relativamente bajas. Posteriormente, se producen procesos de deformación plástica en las partículas dúctiles y puede haber fragmentación de partículas frágiles. Finalmente, ocurre una etapa de densificación global, en la cual se tiende, de una manera asintótica, a la densidad máxima de compactación, que es característica para cada tipo de polvo metálico.

Como es lógico, a una mayor presión aplicada le corresponde una reducción del volumen mayor, o sea una mayor densidad en verde; por lo tanto, la relación de compresión es una relación asintótica que tiende a un valor máximo de la densidad (Figura 1-20).

La compresibilidad, de forma alternativa, se puede definir en términos del parámetro de densificación, el cual es igual a:

$$\text{Parámetro de densificación} = \frac{\text{densidad en verde} - \text{densidad aparente}}{\text{densidad teórica} - \text{densidad aparente}}$$

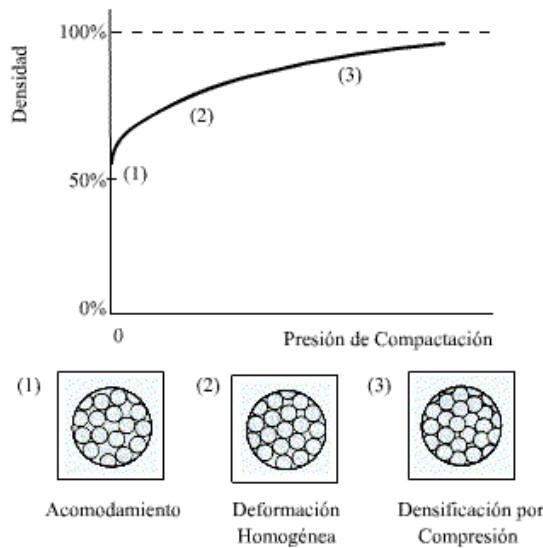


Figura 1-20. Esquema de la curva de compresibilidad.

Otro término, el cual es muy importante para el diseño de herramientas, es la relación de compresión. Se define como el cociente entre la densidad del polvo compactado en verde (sin sinterizar) y la densidad aparente. Una baja relación de compresión es deseable debido a las siguientes razones:

- El tamaño de la cavidad del molde y el utillaje pueden reducirse.
- Se reduce la rotura y desgaste de las herramientas.
- Puede reducirse la presión requerida para la compactación.

- Pueden lograrse mayores velocidades de producción debido a que el llenado del molde es más rápido.

1.4.11 Resistencia en verde

La resistencia en verde es la resistencia mecánica de un compacto en verde, es decir, no sinterizado. Esta característica es muy importante, pues determina la habilidad de un compacto en verde para mantener su tamaño y forma durante la manipulación que experimenta antes del sinterizado.

La densidad en verde es promovida por:

- Un incremento en la rugosidad superficial de las partículas, debido a que se dispone de más lugares para el interbloqueo mecánico;
- El incremento del área superficial del polvo. Esto se logra por el incremento de la irregularidad y la reducción del tamaño de partículas.
- Una disminución de la densidad aparente de los polvos. Esto es una consecuencia de los dos factores anteriores.
- Una disminución de la oxidación y contaminación superficial de las partículas.
- Incrementos de la cantidad de ciertos aditivos de interferencia. Por ejemplo, la adición de pequeños elementos aleantes, tales como grafito blando a hierro y lubricantes, previene el interbloqueo mecánico.

El ensayo de resistencia en verde estándar es un ensayo de flexión transversal de una muestra rectangular de 31.7 mm (0.50 por 1.25 pulgadas) 5.35mm (0.25 pulgadas) de espesor. El esfuerzo se calcula a partir de la fórmula de flexión, requerida para romper la muestra, la cual se muestra a continuación:

$$\text{Resistencia en verde} = \frac{3PL}{2wt^2}, N/mm^2$$

Donde P es la carga de rotura, N; L es la distancia entre los soportes, mm; t es el espesor de la muestra, mm; w es el ancho de la muestra, mm.

1.4.12 Piroporosidad y toxicidad.

La piroporosidad es un peligro potencial para muchos metales, incluyendo los tipos más comunes, cuando están en una forma finamente dividida con relaciones de gran superficie-a-volumen. La toxicidad del polvo está normalmente relacionada a la inhalación o ingestión del material y el resultante efecto tóxico. La reactividad química de un material incrementa cuando aumenta la relación de área superficial-volumen. Por esta razón partículas de algunos materiales al combinarse con oxígeno, se incendian y resultan en condiciones explosivas[33].

1.5 Compactación de polvos metálicos.

Los objetivos básicos de la etapa de compactación son:

- Consolidar el polvo en una forma deseada
- Impartir, en el mayor grado posible, las dimensiones finales deseadas considerando cualquier cambio dimensional resultante del sinterizado
- Impartir el nivel deseado y tipo de porosidad.
- Dar una resistencia adecuada para el manejo posterior.

Existen diferentes enfoques para lograr dichos objetivos. En general las técnicas de compactación pueden ser categorizadas como (a) procesos continuos vs procesos discontinuos, (b) presiones –altas vs bajas, (c) velocidades de compactación –altas vs bajas, (d) temperatura –ambiente vs temperaturas elevadas; (e) Presión uniaxial vs hidrostática.

En general, existe una gran variedad de procesos que permiten fabricar un compacto a partir de polvos, para su posterior transformación en componentes macizos a través de la sinterización. Sin embargo, por razones económicas solo unos pocos tienen verdadera aplicación a escala industrial. Entre los más utilizados cabe destacar el prensado en matriz (simple o doble), el prensado isostático, la compactación de alta velocidad, el prensado en caliente, el sinterforjado, la extrusión y el moldeo por inyección (MIM).

El prensado en matriz es el método más simple y consiste básicamente de tres fases (Figura 1-21). El proceso inicia con el llenado de la matriz con el polvo a compactar a través de un alimentador. Luego, el movimiento de uno o ambos punzones aumenta la presión sobre el material hasta producir la geometría final con la densidad deseada. Finalmente se retira el punzón superior y la pieza es expulsada de la matriz.

La deformación plástica generada por la presión de compactación aplicada produce interferencia entre las partículas, aumentando la fricción entre las mismas debido a la soldadura en frío entre ellas, y aportando al sólido un nivel de resistencia “en verde” suficiente para manipular la pieza en las operaciones posteriores. La distribución interna de la presión en el compacto no es uniforme, razón por la cual resulta una distribución heterogénea de la densidad en el interior del mismo. A fin de obtener una pieza con la mayor homogeneidad posible, la referida variabilidad de la densidad debe intentarse reducir al máximo.

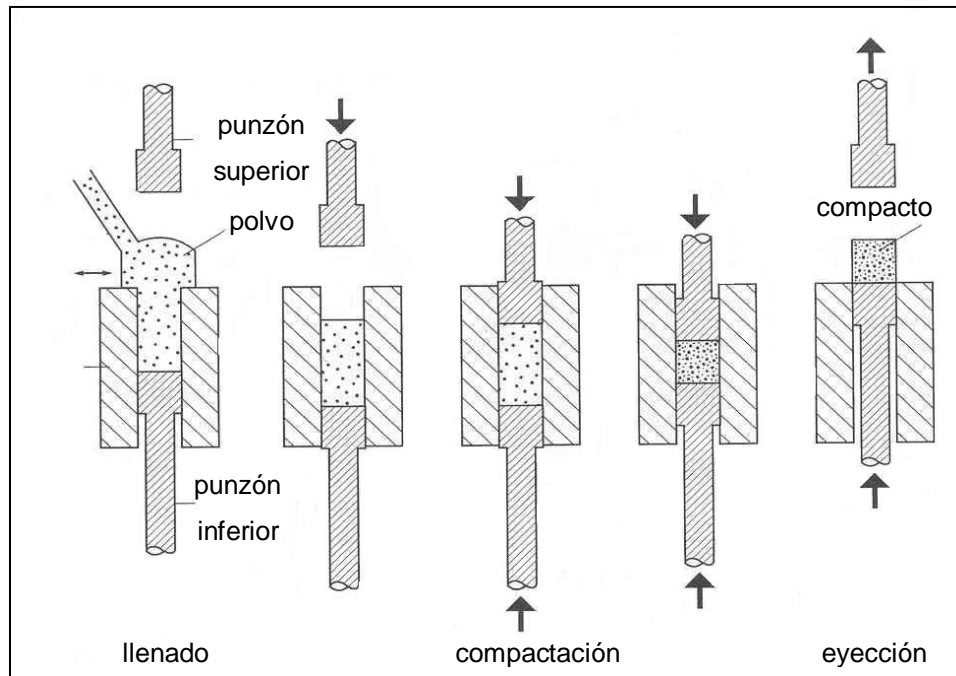
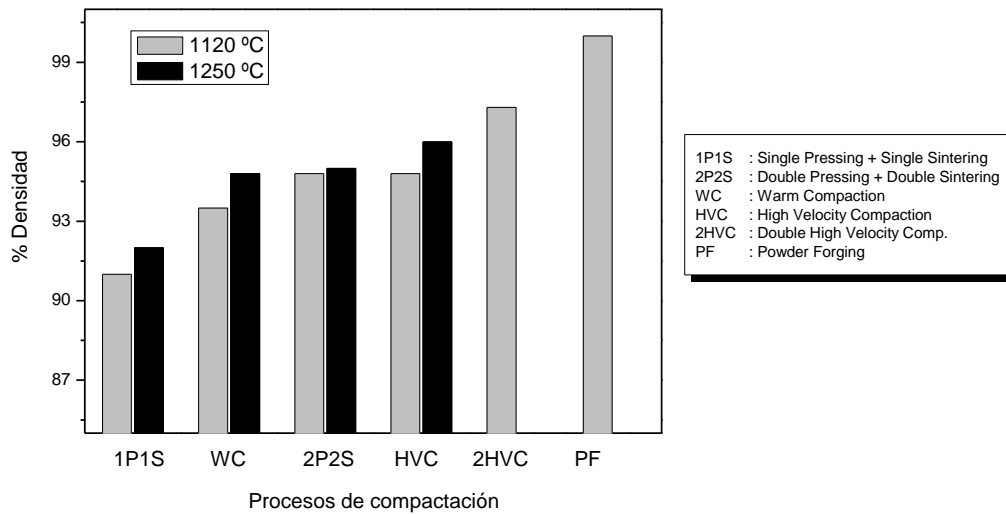


Figura 1-21. Etapas del proceso de prensado en matriz[3].

La compactación puede tomar lugar a temperatura ambiente (*Cold Compaction- CC*) o realizarse a temperaturas superiores (*Warm Compaction- WC*), usualmente alrededor de 120°C en el caso de acero sinterizados. En esta última variante, tanto el polvo como la matriz son previamente calentados para facilitar la deformación plástica y promover así mayor densificación en la pieza. Debido a la alta temperatura utilizada en el WC, es necesario el empleo de lubricantes que a dichas temperaturas se mantenga en estado sólido y no en estado gomoso, como sucedería con lubricantes como el estearato de zinc o la cera [34, 35] comúnmente utilizados en la compactación en frío.

Teniendo en cuenta que la fricción interna durante la compactación del polvo genera un aporte adicional de calor, usualmente el WC se realiza a temperaturas entre 120 y 130°C dependiendo del tamaño de la pieza[36], tal que la temperatura de la mezcla no supere los 150°C a fin de mantener la funcionalidad del lubricante. Sin embargo, algunos autores han realizado pruebas hasta 250°C pero sin lubricante interno[37]. En términos generales, se señala que se puede aumentar la densidad en 0.09 g/cm³ por cada 100°C de aumento en la temperatura de compactación[38].

En las aplicaciones que requieren máxima densidad y baja tolerancia dimensional, se puede recurrir a la compactación en dos etapas (*Double Pressing – 2P*), cada una de las cuales va seguida de su respectivo proceso de sinterización. Otra alternativa utilizada consiste en aplicar el lubricante sobre las paredes del molde en vez de mezclarlo con el polvo, lo cual se conoce como *Die Wall Lubrication – DWL*.



La

Figura 1-22. Cuadro comparativo de los niveles de densidad alcanzados en materiales PM con diferentes métodos de compactación y en función de la temperatura de sinterización.

compara los niveles de densidad relativos promedio que se pueden obtener a través de las diferentes rutas de compactación más comunes en la industria. La compactación a alta velocidad (*HVC*) es un alternativa para mejorar la densidad de sinterizado y por consiguiente las propiedades mecánicas.

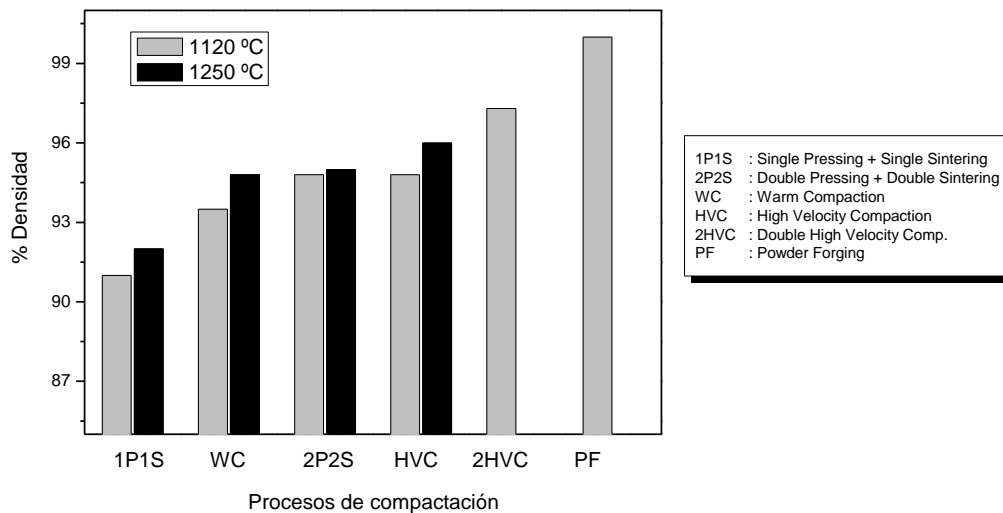


Figura 1-22. Cuadro comparativo de los niveles de densidad alcanzados en materiales PM con diferentes métodos de compactación y en función de la temperatura de sinterización.

Otro aspecto que afecta la densificación es el método utilizado para añadir lubricante durante la compactación. El lubricante puede estar mezclado con el polvo (*admixed*) o

puede ser aplicado directamente a las paredes del molde (DWL). En el primer caso, a medida que se aumenta la presión de compactación la deformación y unión de las partículas ocasiona la extrusión del lubricante que recubre las partículas, hacia los poros remanentes, lo cual reduce paulatinamente la tasa de densificación. De lo anterior, se puede deducir que el lubricante premezclado favorece la densificación en la región de baja presión pero la inhibe en la de alta [39]. Por el contrario, cuando se emplea DWL se elimina la presencia de lubricante interno y por consiguiente se aumenta tanto la cantidad de soldaduras en frío entre partículas como el valor máximo de densidad que puede ser alcanzado. Sin embargo, en este método se requieren mayores presiones de compactación para superar la fricción interna entre partículas, lo cual conduce a un mayor desgaste y menor vida útil del utillaje. Varios trabajos[40-43] proponen el uso de DWL combinado con WC a fin de obtener mejores resultados en densidad, tanto “en verde” como en sinterizado, y disminuir la fuerza de eyección.

1.6 Sinterización.

Puede considerarse como el proceso mediante el cual un ensamble de partículas, compactadas bajo presión o simplemente confinadas en un contenedor, se une químicamente entre sí en un cuerpo coherente bajo la influencia de una temperatura elevada. La temperatura está usualmente por debajo del punto de fusión del mayor constituyente.

Por lo tanto, la sinterización es el proceso mediante el cual el compacto “en verde” se transforma en una estructura de alta resistencia. El proceso consiste en calentar el compacto a una temperatura en la que las partículas se sueldan unas a otras por difusión formando los denominados “cuellos” (Figura 1-23). Por consiguiente, la sinterización produce cambios en la microestructura del material en términos de la distribución de los elementos aleantes y de la morfología de la porosidad residual (tamaño, forma y distribución de los poros).

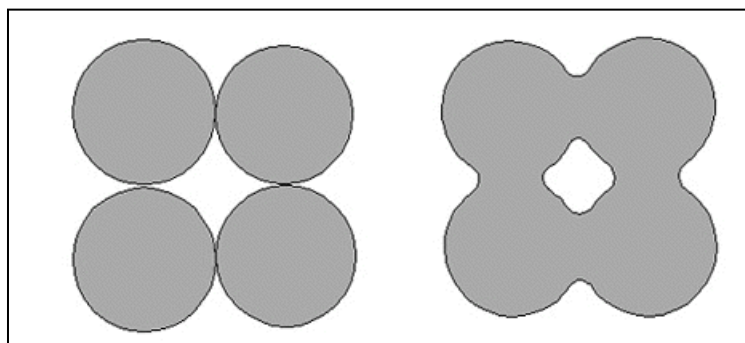


Figura 1-23. Esquema de formación de cuellos entre partículas de polvo durante la sinterización

Las etapas del proceso de sinterización pueden ser agrupadas en la siguiente secuencia:

1. Enlace inicial entre partículas
2. Crecimiento de cuellos
3. Cierre de canales entre poros
4. Redondeo de poros
5. Densificación o contracción de poros.
6. Engrosamiento de poros

Las cavidades entre partículas inicialmente contienen lubricante, aditivos y contaminantes. Cuando la temperatura se incrementa, estos compuestos se evaporan, dejando poros entre las partículas. En la medida que el proceso de sinterización avanza, la estructura de los poros sufre cambios que dependen del tiempo de sinterización, la temperatura y el tamaño de las partículas del polvo. Los poros irregulares iniciales tienden a redondearse, la cantidad se reduce y su tamaño cambia, produciendo como consecuencia una densificación adicional en el compacto.

Si la temperatura del tratamiento es inferior a la de fusión de todos los constituyentes de la masa de polvos, el proceso se denomina sinterización en fase sólida. Si la temperatura es lo suficientemente elevada como para que alguno de los constituyentes funda, la sinterización se lleva a cabo en presencia de un líquido, denominándose sinterización en fase líquida (SFL). En ambos casos, la fuerza promotora de la sinterización es la disminución de la energía superficial de las partículas, por medio de la reducción del área superficial.

1.6.1 Sinterización en fase sólida

La sinterización en fase sólida consiste en primera instancia un crecimiento del contacto entre partículas de polvo, formándose cuellos entre las partículas. Durante la sinterización, ocurre un proceso de densificación. Esta etapa es la más importante en cuanto a establecimiento de propiedades en el compacto. Los cuellos entre partículas comienzan a crecer hasta que ya no es posible distinguir las partículas y se forma una red de poros. En este caso la porosidad es básicamente abierta. La etapa final es un proceso lento donde los procesos de coalescencia que tienen lugar impiden la densificación. Y una vez se alcanza el 90% de la densidad teórica aparece porosidad cerrada, y los poros tienen geometría esférica. Si se generaron gases durante la sinterización se puede producir una densificación adicional, sinterizando en vacío, o bien, si esos gases se pueden difundir con facilidad a través del compacto.

1.6.2 Sinterización en fase líquida

La sinterización en fase líquida, SFL, es aquella que involucra la coexistencia de una fase líquida y las partículas sólidas durante alguna etapa del ciclo térmico. Se puede obtener utilizando polvos de diferente composición química, fundiéndose uno de los componentes

o bien un eutéctico; otra manera es utilizar una mezcla prealeada que se calienta entre la temperatura de liquidus y solidus (sinterización supersolidus). En la Figura 1-24 se muestra un horno de sinterización típico usado en este proceso.



Figura 1-24. Horno de sinterización CARBOLYTE STF

1.6.3 Loose Powder Sintering

Es un método ampliamente usado para la fabricación de piezas altamente porosas (por ejemplo: filtros de disco simples). Consiste en la sinterización de polvos no compactados sin presión externa. Básicamente, el polvo metálico es vertido dentro de un molde el cual es entonces calentado hasta la temperatura de sinterización en una atmósfera apropiada. Dado que no hay presión de compactación, la densidad en verde inicial es la densidad aparente, o densidad de golpeo si el polvo es sometido a vibración. La forma y complejidad de las piezas que se pueden hacer por este método dependen en gran parte de las características de flujo de los polvos. Debido a que la contracción ocurre usualmente durante el sinterizado, esta solo puede usarse en formas donde la contracción pueda presentarse sin restricciones del molde que causen agrietamiento. Las características requeridas del material del molde para *loose sintering* son[3]:

- i. Debe ser fácil de maquinar o formar,
- ii. Deberá soportar la temperatura de sinterización sin deformación apreciable y
- iii. No debe soldarse al polvo durante el sinterizado.

Los moldes son maquinados o fundidos a partir de cerámicas basadas en alúmina para establecer la forma[6]. Usualmente, esta técnica se aplica solamente a estructuras porosas, debido a que las formas son simples y la densidad de la pieza sinterizada es baja. Si se emplean partículas muy pequeñas, es posible obtener alta densidad después del sinterizado. Sin embargo, la geometría no es más complicada que la cavidad del molde cerámico. A menudo esta no es muy precisa, por lo cual el tamaño del sinterizado no es muy preciso. El grafito también puede usarse cuando este no reacciona con el polvo, es probable, e incluso en este caso que lavar los moldes sea suficiente para

prevenir la reacción. Aunque no se aplica presión al polvo cualquier capa de óxido no reducible sobre la partícula prevendrá el contacto metal-metal e impedirá el sinterizado. Por esta razón es casi imposible hacer aplicar esta técnica en polvos de aluminio.

La fabricación de filtros de disco simples puede considerarse como un ejemplo para ilustrar el uso del proceso *Loose Powder Sintering*. Los agujeros son taladrados a través de una placa cerámica y esta es colocada sobre una lámina de cerámica. Las cavidades en la placa cerámica son llenadas por polvos colados dentro de los agujeros y niveladas con una hoja plana. Posteriormente, las láminas cerámicas son pasadas a través de un ciclo de sinterización donde las partículas se unen lo suficiente como para ser manipuladas. En general, la contracción obtenida está alrededor del 1%, pero las variaciones en el llenado del polvo resultan en cambios en la densidad en verde y simultáneamente fluctuaciones en la dimensión final.

Este proceso también es usado con acero inoxidable y otros aceros de alta aleación. Además de las aplicaciones en filtros, se incluyen superficies para atenuar el sonido, electrodos, placas para distribución de gases, y envases para la extrusión de polímeros. Usualmente, las temperaturas de sinterización son bajas y la contracción del sinterizado es pequeña, dejando una estructura porosa. El costo de producción es bajo, pero también lo son las propiedades del sinterizado. En consecuencia, este proceso tiene un uso limitado. La técnica es ampliamente empleada en los filtros de bronce sinterizados para aplicaciones automotrices, pero su uso es menor en ferrosos PM.

1.6.4 Variables del proceso de sinterización

Los factores más importantes involucrados durante el proceso de sinterización son la temperatura, el tiempo y la atmósfera del horno. A continuación se describe la influencia de estos factores sobre el proceso de sinterización[44]:

Temperatura de sinterización: Incrementar la temperatura de sinterización incrementa de manera apreciable la tasa y magnitud de cualquier cambio que ocurra durante el sinterizado. La Figura 1-25 muestra el efecto del incremento de la temperatura para una densidad en verde constante.

Tiempo de sinterización: Aunque el grado de sinterización es directamente proporcional al incremento en el tiempo el efecto es pequeño en comparación a su dependencia de la temperatura. La pérdida de energía motriz (*driving force*) con el incremento del tiempo a cualquier temperatura es una de las razones por las cuales es muy difícil de remover completamente la porosidad mediante el sinterizado. Por lo cual para lograr las propiedades deseadas de las piezas sinterizadas generalmente se disminuyen los tiempos de sinterización y usan temperaturas más altas.

Sin embargo, los costos de mantenimiento y consumo de energía del horno incrementan cuando se aumenta la temperatura de operación.

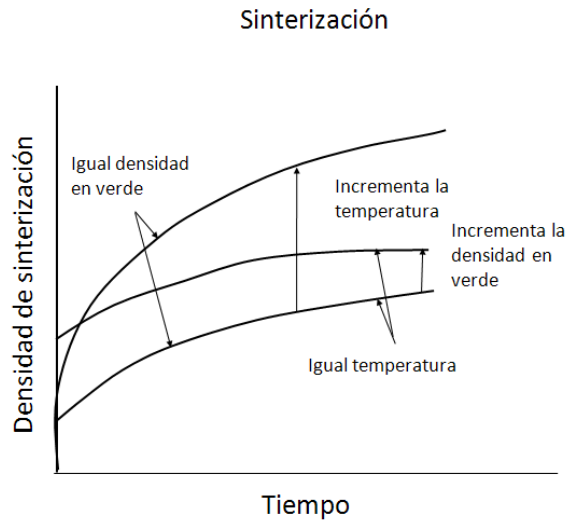


Figura 1-25. Curvas densidad de sinterizado vs Tiempo ilustrando los efectos del incremento de la densidad en verde y la temperatura de sinterización sobre la densificación[3].

Atmósfera de sinterización: casi todos los metales de importancia técnica reaccionan con el gas de sus alrededores a temperatura ambiente, pero más cuando son tratados a altas temperaturas. La razón más importante para usar atmósferas especiales de sinterización es proveer protección contra la oxidación y re-oxidación de los polvos metálicos sinterizados. Existen muchas otras formas en las cuales una atmósfera de sinterización puede influenciar el proceso básico de sinterización. Mediante la reducción de óxidos la atmósfera puede crear átomos de metal con alta movilidad. Los átomos de gas de la atmósfera de sinterización pueden entrar en el compacto sinterizado a través de los poros interconectados. Estos podrían posteriormente quedar atrapados en poros cerrados, obstaculizando su contracción. Los átomos de gas de la atmósfera de sinterización podrían también difundirse en el metal. A veces estos átomos pueden también alearse con el metal. Existen diferentes atmósferas de sinterización, algunas de estas son: Hidrógeno, reformada de gases hidrocarburos (gases exotérmicos, gases endotérmicos), nitrógeno y atmósferas basadas en nitrógeno, Amoniaco disociado, argón y helio, y Vacío.

1.6.5 Variables del material.

Tamaño de partícula: en términos de las etapas básicas del sinterizado, la disminución del tamaño de partículas conlleva al incremento de la sinterización. El tamaño de partícula más pequeño tiene un gran área interfacial poro/sólido, produciendo una gran energía motora para la sinterización. Esto promueve todos los tipos de transportes por difusión, es decir, un área superficial más grande permite más difusión superficial, un pequeño tamaño de grano promueve difusión en la frontera de los granos y una mayor área de contacto entre partículas para la difusión volumétrica.

Forma de partícula: los factores que llevan a un mayor contacto íntimo entre las partículas e incrementan el área interna superficial promueven la sinterización. Estos factores incluyen la disminución de la esfericidad y el incremento de la rugosidad macro- o microsuperficial.

Estructura de la partícula: una estructura de grano fino dentro de las partículas originales pueden promover la sinterización debido al efecto favorable en muchos mecanismos de transporte.

Composición de la partícula: los aditivos en las aleaciones o impurezas dentro de un metal pueden afectar la cinética de la sinterización. El efecto puede ser o bien perjudicial o benéfico dependiendo de la distribución y reacción de la impureza. Usualmente, la presencia de contaminación superficial, tal como oxidación es indeseable. Asimismo, las fases dispersas dentro de la matriz podrían promover la sinterización debido a su capacidad de impedir el movimiento de fronteras de grano. La reacción entre impurezas y, o bien el metal base o elementos aleantes a temperaturas de sinterización relativamente bajas puede ser indeseable.

Densidad en verde: una disminución de la densidad en verde significa un incremento en la cantidad del área interna superficial y en consecuencia, una gran energía motriz (*driving force*) para el sinterizado. Aunque el cambio porcentual en la densidad, incrementa con el aumento de la densidad en verde, el valor absoluto de la densidad de sinterización sigue siendo más alto para el material con la densidad en verde más alta.

1.7 Operaciones secundarias

Todos los componentes PM se someten a operaciones de acabado con el fin de controlar algún parámetro de calidad, adicionar nuevas características o corregir alguna particularidad. Hay una gran variedad de operaciones que van desde una simple inspección o marcaje hasta el taladrado de orificios o el granallado de la superficie.

Dado que la mayoría de las piezas PM son porosas después del sinterizado, uno de los procesos secundarios más comunes es el reprensado. Los objetivos básicos de este proceso son la eliminación de la porosidad residual y por consiguiente la mejora en las propiedades mecánicas finales, así como el ajuste de las dimensiones finales de la pieza. Dado que las fuerzas empleadas en el reprensado deben exceder la resistencia del material, algunas veces se opta por realizar esta operación acompañada de un calentamiento, aprovechando la disminución del límite elástico con la temperatura. Dependiendo del grado de deformación deseado, este tratamiento se conoce como reprensado, calibrado o acuñado (en orden descendente de deformación).

Durante esta operación secundaria, los poros superficiales son sellados pero los internos permanecen sin alteración; por tanto, se mejoran las propiedades de las zonas cercanas a

la superficie. En este contexto, no resulta extraño encontrar un incremento en la resistencia acompañado de una disminución en la ductilidad y la tenacidad.

Algunas operaciones secundarias son el maquinado, la impregnación, el tratamiento o adecuación de superficies, los tratamientos térmicos, soldadura, entre otras.

1.8 Metodologías para la obtención de materiales porosos

La metalurgia de polvos (PM) de materiales porosos encuentra una gran variedad de aplicaciones. Usando técnicas y equipos de manufactura similares a los usados en la PM de componentes estructurales, los materiales porosos PM son generalmente sinterizados con densidades entre el 25 y el 85% de la Densidad Teórica Promedio (DTP), mientras que las piezas estructurales PM tienen una DTP entre el 85-99.9%. Estos materiales permiten producir de manera especializada para aplicaciones como filtros, cojinetes auto-lubricados, electrodos de baterías, dispositivos para el control y restricción de flujo, y para absorber choques, estructuras flotantes y fronteras de control.

Los materiales celulares o espumas metálicas son una especie de materiales porosos PM. Incluso los metales puros y las aleaciones metálicas pueden ser producidos como sólidos celulares o espumas metálicas. Los materiales celulares encuentran una amplia aplicación en técnicas para construcción, amortiguación, aislamiento y filtrado y muchas otras aplicaciones. Los materiales altamente porosos tienen una alta rigidez combinada con un muy bajo peso específico debido a su elevada porosidad-cerca del 80-85%. Debido a esto, los materiales celulares son frecuentemente usados como materiales para la construcción.

1.8.1 Tecnología de la metalurgia de polvos porosos.

El método de procesamiento de polvos por PM es decisivo para determinar las propiedades mecánicas finales y las características de la porosidad del producto final. La selección del método de producción se basa en las características del polvo y el tipo de porosidad requerida por la aplicación. La preparación de los polvos, el uso de aditivos, los métodos de compactación y las condiciones de sinterizado deben ser controladas estrictamente para producir características porosas uniformes y repetitivas.

Selección del material.

La porosidad está determinada por la distribución del tamaño de partículas, la forma de la partícula, la forma de la superficie de los polvos, y otras características de los mismos que dependen de la técnica de producción. Debido a que las características del polvo son uno de los factores más importantes en las propiedades del producto final, es necesario que los métodos de manufactura y las características del polvo puedan reproducirse.

Los materiales porosos más comunes son el bronce, el níquel y sus aleaciones, pero otros metales no ferrosos como aluminio, cobre, oro, niobio, plata, tantalio, titanio y circonio son fabricados en materiales porosos a partir de polvos[45].

La distribución del tamaño de partículas puede ser un resultado directo de los procesos de producción de polvos o pueden ser alterados por las técnicas de clasificación.

Preparación de polvos

Después de que el material se ha seleccionado, la preparación de los polvos comienza con la separación de la distribución de tamaños deseada. Métodos de tamizado por vibraciones o ultrasonido son usados para partículas con un tamaño mayor que $20\mu\text{m}$ y otros métodos como clasificación por aire o separación centrífuga son usados para partículas menores a $20\mu\text{m}$.

Los productos PM porosos fabricados a partir de polvos con una distribución de tamaño de partícula bastante estrecha dan una mejor reproducibilidad y uniformidad de la porosidad final.

Luego, el polvo debe ser completamente mezclado antes de usar con el fin de evitar la segregación y maximizar la homogeneidad. La densidad aparente y la densidad al tacto de los polvos son medidas y controladas mediante especificaciones ajustadas debido a que estas controlan características de los pasos de procesamiento posteriores tales como flujo de polvos y llenado del molde. Aditivos tales como formadores de poros, lubricantes o aglutinantes deben ser mezclados con los polvos en caso de ser necesario[46].

La limpieza de los polvos es un requerimiento que debe ser controlado cuidadosamente para evitar la contaminación con materiales extraños durante la preparación de los polvos y posteriores pasos de procesamiento. La contaminación con elementos tales como hierro, carbono, sulfuro y otros pueden causar una reducción significativa en las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de los materiales porosos cuando son usados en un ambiente agresivo. Otras trazas de impurezas tales como oxígeno, alúmina, sílice y nitrógeno pueden también influir en las propiedades mecánicas finales.

Métodos de compactación

Generalmente, para producir materiales porosos a partir de polvos se requiere realizar ciclos de compactación y sinterizado, con el fin de lograr la mejor combinación de resistencia mecánica y porosidad. En aquellos casos donde no se requieren elevados niveles de resistencia, baja densidad y alta permeabilidad las piezas pueden ser fabricadas mediante un proceso de sinterizado por gravedad.

Técnicas como la compactación en moldes, el prensado isostático y compactación por laminado son usadas comúnmente para la producción de materiales porosos. Estos procesos incrementan la resistencia en verde de las piezas debido a la soldadura en frío entre las partículas en contacto debido a la deformación plástica.

La compactación en moldes y el sinterizado son los métodos más comunes para mejorar las propiedades mecánicas mientras se logra la menor densidad con el fin de maximizar la porosidad y la permeabilidad. La mínima resistencia en verde puede lograrse usando fuerzas de compactación bajas en el rango de 70-210 MPa. En comparación con los componentes estructurales de mayor densidad que requieren cargas de 420-840 MPa[2]. En general, los componentes porosos con densidad en verde cerca del 20-50% tienen una resistencia en verde mínima y requieren de un manejo cuidadoso. Por lo tanto, usualmente se añaden al polvo ceras y estearatos para reducir la fricción con las paredes del molde y el desgaste de las herramientas.

La compactación isostática es un método común de compactación para la fabricación de productos semi-terminados tales como tubos que tienen una relación longitud-diámetro mayor que de 3 a 1. Es posible producir componentes porosos mediante la técnica isostática, logrando una densidad más uniforme que con la técnica de compactación en moldes [47, 48]. Un proceso conocido como prensado isostático en frío en bolsa húmeda (*wet bag cold isostatic pressing (CIP)*) usa presiones entre 3.5 y 550 MPa aplicada a estampación. Formas como conos, embudos y tubos con ranuras pueden fabricarse a partir mediante CIP [49].

El proceso de prensado isostático en caliente (HIP) combina el CIP y la sinterización en un solo paso y se usa en aplicaciones donde se necesita fabricar formas complejas o cuando un material tiene baja resistencia en verde para la manipulación.

La compactación por laminado ha sido usada comúnmente en la producción de materiales para baterías de níquel [50, 51]. El níquel y otros polvos son laminados a espesores que van de 0.13 a 3.8mm y en ancho hasta 1m, dependiendo de la resistencia en verde y los requerimientos de la aplicación.

Las placas y láminas delgadas de Ti poroso han sido fabricadas mediante el laminado de un lingote compactado a partir de polvos producidos por el método de reducción de calcio, logrando densidades teóricas entre el 30 y 50% [52]. Se logró la soldadura de las partículas de polvo formando una estructura tipo panal de abejas e interconexión entre poros.

Las hojas laminadas pueden introducirse directamente en un horno de sinterización para minimizar las operaciones de manipulación en ciertas aplicaciones de altos volúmenes de fabricación. La compactación por laminado es usada para la producción de materiales económicos, con densidad uniforme con tolerancias dimensionales ajustadas.

Otras metodologías de conformado usadas para producir componentes metálicos porosos incluyen el moldeo por inyección [53], la fundición centrífuga [54], extrusión, el llenado de moldes por gravedad, métodos directos [55] y el rociado de polvos húmedos [56]. Por otro lado, en la fabricación de componentes con formas complejas y baja densidad se usan formadores de poros tales como agua y/o aglutinantes que proveen la resistencia adecuada para el manejo. La remoción de los aditivos antes del sinterizado se realiza

comúnmente en la zona de precalentamiento del horno o mediante otro proceso de calentamiento en horno controlado. El rociado de metales puede crear una estructura porosa controlada con o sin aditivos mediante rociado de metal fundido sobre un material base para combinar los procesos de compactación y sinterizado [57].

Sinterizado.

El sinterizado de metales porosos es un balance crucial entre maximizar las propiedades del material y maximizar la porosidad abierta y la permeabilidad. Sin embargo, la permeabilidad y las propiedades del material tales como resistencia y ductilidad están relacionadas inversamente y el área en el cual se obtiene un compromiso óptimo de las partes es bastante pequeña. La temperatura de sinterización se selecciona dependiendo del tipo de material, la distribución del tamaño de partículas y la forma de las partículas de polvo. Normalmente, el sinterizado se hace a una temperatura que oscila entre el 70-90% de la temperatura de fusión del material. Partículas más finas requieren una menor temperatura de sinterización debido a que la fuerza que controla la energía superficial para iniciar el crecimiento del enlace es mucho más alta que para una partícula de grano grueso. Sinterizar a temperaturas demasiado altas también conlleva a la formación de poros grandes. En general, las propiedades mecánicas incrementan significativamente cuando el tamaño de los poros y el porcentaje de porosidad disminuyen [58].

El titanio poroso y sus aleaciones han atraído recientemente el interés de muchos investigadores, como un método para reducir la diferencia de rigidez del módulo elástico entre el implante y el hueso a reemplazar y lograr una fijación estable a largo plazo por medio de la osteointegración completa[15]. Existen varios métodos para fabricar titanio poroso incluyendo metalurgia de polvos convencional, espumado en estado sólido, el método de inmersión con espuma polimérica, *loose powder sintering* [3], la sinterización reactiva [59], sinterización de esferas huecas[60], y técnicas de gas atrapado[61]. Sin embargo, en dichos métodos aún persisten ciertas desventajas como la necesidad de una manipulación compleja y la incapacidad de obtener estructuras porosas ideales[62]. El método de espumas líquidas fue usado por Chen [63] para fabricar implantes de titanio poroso que mostraron una estructura de poros apropiada y una alta resistencia mecánica. Los resultados mostraron que la resistencia a la compresión y el módulo de elasticidad de las muestras de Ti poroso con 64% de porosidad fueron $102 \pm 10 \text{ MPa}$ y $3.3 \pm 0.8 \text{ GPa}$, respectivamente, y para el titanio con 76% de porosidad, los valores fueron $23 \pm 10 \text{ MPa}$ y $2.1 \pm 0.5 \text{ GPa}$.

Recientemente, se ha desarrollado una técnica de metalurgia de polvos porosos que usa materiales espaciadores (*space holders*). Entre las ventajas logradas con esta técnica está la capacidad de control y ajuste de características como cantidad de porosidad, forma de poros y distribución de tamaños de los poros[64-68]. Wenjuan, N et al.[69], fabricaron muestras de Ti poroso mediante metalurgia de polvos usando partículas de carbamida en el rango de 200-600 μm como espaciador, obteniendo porosidades entre 55-75%, resistencia entre 10-35 MPa y módulo de elasticidad en el rango de 3 y 6.4MPa,

en comparación con la resistencia del hueso esponjoso que es del orden de 3 -20 MPa [70] y el módulo de Young del hueso natural que está entre 10 y 40 GPa[71].

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los materiales porosos son altamente dependientes de la porosidad y del método de procesamiento. La Tabla 1-4 contiene valores típicos para la resistencia a la fluencia, la resistencia última a la tensión, la elongación y el porcentaje de reducción de área de polvos de titanio sinterizados y compactados. En general, las propiedades mecánicas aumentan significativamente cuando el tamaño de los poros y el porcentaje de porosidad disminuye[29].

La Figura 1-26 muestra el módulo de elasticidad de compactos de Ti sinterizados bajo diferentes condiciones con tres tamaños diferentes de polvos en función de la porosidad. Se observa que el módulo de Young disminuye linealmente con el incremento de la porosidad, concluyendo además que este puede ser controlado entre 9 y 90 GPa, cambiando el tamaño del polvo y las condiciones de sinterizado[15].

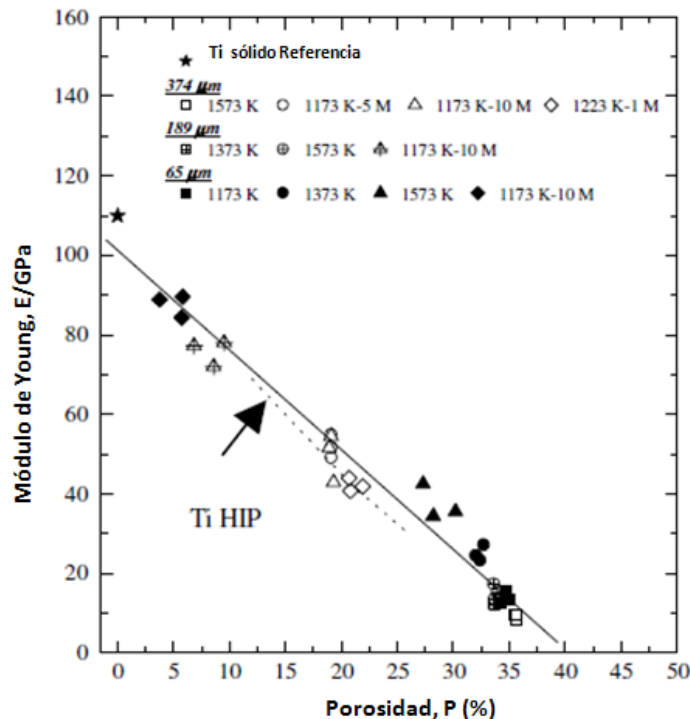


Figura 1-26. Módulo de Young de compactos de Ti poroso sinterizado en función de la porosidad. Los compactos de Ti poroso sinterizados con presión aplicada están abreviados como temperatura (K)-Presión (M). La línea sólida se ha dibujado mediante el ajuste de mínimos cuadrados ($R^2=0.98$) de todos los datos tomados[15].

En el siguiente capítulo se detallan los procesos para obtener compactos porosos de Ti con el fin de ser utilizados en aplicaciones biomédicas.

Bibliografía

- [1] Y. Oshida, *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*: ELSEVIER, 2006.
- [2] R. German, *Particle Packing Characteristics*: Metal Powder Industries Federation Publishers, 1989.
- [3] G. S. Upadhyaya, *Powder Metallurgy Technology*. England: Cambridge International Science Publishing, 2002.
- [4] M. Ashby, *et al.*, *Materials: engineering science processing and design*: Elsevier, 2007.
- [5] "Pulvimetal: Pulvimetalurgia y Sinterizado," ed.
- [6] R. German, *Powder Metallurgy of Iron and Steel*. USA: John Wiley & Sons, 1998.
- [7] M. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*. Oxford: Elsevier, 2005.
- [8] F. Froes, *et al.*, "The technologies of titanium powder metallurgy," *J Metals*, vol. 56, pp. 46-48, 2004.
- [9] "EPMA: European Powder Metallurgy Association," in *Hard Materials and Diamond Tools*, ed, 2010.
- [10] N. N. R. C. Canada, ed.
- [11] S. S. e. Naboychenko, *Handbook of non-ferrous metal powders*. Moscow (in Russian), 1997.
- [12] F. H. Froes and D. Eylon, "Powder Metallurgy of Titanium Alloys," *Int. Mater. Review*, vol. 32, pp. 162-182, 1990.
- [13] V. G. Gopienko and O. D. Neikov, "Production of Titanium and Titanium Alloy Powders," in *Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications*, O. D. Neikov, *et al.*, Eds., ed, 2009, p. 313.
- [14] J. H. Moll and C. F. Yolton, "Production of Titanium Powder," in *ASM Handbook*. vol. 7, ed: ASM International Publishers, 1998, pp. 161-166.
- [15] I.-H. Oh, *et al.*, "Mechanical Properties of Porous Titanium Compacts prepared by powder sintering," *Scripta Materialia*, vol. 49, pp. 1197-1202, 2003.
- [16] M. E. Smagorinski and P. G. Tsantrizos, "Production of spherical titanium powder by plasma atomization," in *Proceedings of PM TEC 2002 World Congress*, NJ, USA., 2002, pp. 3/248 - 3/260.
- [17] W. Limberg, *et al.*, "Metal injection moulding of an advanced bone screw 7Nb alloy powder," in *Proceedings of PM 2004 world congress*, 2004, pp. 457-462.
- [18] W. T. Nachtrab, *et al.*, "Powder metallurgy of advanced titanium alloys," *Key Eng. Mate*, pp. 77-78:115-140, 1993.
- [19] A. Lawley, "Preparation of Metal Powders," *Annual Review of Materials Science*, vol. 8, pp. 49-71, 1978.
- [20] F. H. Froes and C. Suryanarayana, "Powder processing of titanium alloys," *Rev. Part. Metals*, vol. 1, pp. 223-275, 1993.
- [21] J. Ahh and K. Lee, "Preparation of Ti-base intermetallic compounds by mechanical alloying," *JIM*, vol. 36, pp. 297-304, 1995.

- [22] M. L. Overcoglu, *et al.*, "Microstructural evolution of a nanocrystalline Ti-47.5Al-3Cr in the annealing range 725°C-1200°C produced by mechanical alloying and hot isostatic pressing," in *Proceedings of PM World Congress*, 1998, pp. 305-310.
- [23] X. Chen, *et al.*, "Ti-6Al-4V/SiC composites by mechanical alloying and hot isostatic pressing," in *Proceedings of Advanced Particulate Materials & Processes*, 1997, pp. 165-192.
- [24] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp. 1-84, 2001.
- [25] C. Suryanarayana, *Intermetallics*, vol. 3, pp. 153-160, 1995.
- [26] M. O. Lai and L. Lu, *Mechanical Alloying*. Boston, Ma: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [27] "FRG Patent," 1, 909, 781, 1968.
- [28] T. Imwinkelried, "Mechanical properties of open-pore titanium foam," *Biomaterials R&D*, vol. 81, pp. 964-970, 2007.
- [29] O. D. Neikov, "Introduction," in *Handbook of Non-ferrous metal powders: Technologies and applications*, O. D. Neikov, *et al.*, Eds., ed Oxford: Elsevier, 2009.
- [30] "Particle Image Analysis," in *Powder Metal Technologies and Applications*. vol. 7, ed: ASM International, 1998.
- [31] "Sieve and Fisher Subsieve Analysis of Metal Powders," in *Powder Metal Technologies and Applications*, ed: ASM International, 1998, p. 550.
- [32] "ASTM B 212-89," in *Annual Book of ASTM Standards 02.05*, ed. Philadelphia, USA, 1989.
- [33] M. Jacobson, *et al.*, "Explosivity of Metal Powders," *Bureau of mines*, vol. Report 6516, 1964.
- [34] G. Bocchini, "Warm compaction of metal powders: why it works, why it requires a sophisticated engineering approach," *Powder Metallurgy*, vol. 42, pp. 171-180, 1999.
- [35] S. TURENNE, *et al.*, "Effect of temperature on the behaviour of lubricants during powder compaction," *Powder Metallurgy*, vol. 43, pp. 139-142, 2000.
- [36] S. ST-LAURENT and F. CHAGNON, "Influence of powder mix formulation on green and sintered properties of warm pressed specimens," *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 3, pp. 3/64-3/76., 2001.
- [37] F. CHAGNON and Y. TRUDEL, "Effect of compaction temperature on sintered properties of high density P/M materials," *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 5, pp. 3-14, 1995.
- [38] F. CHAGNON, *et al.*, "Development of high density materials for P/M applications," *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 3, pp. 199-206, 1994.
- [39] A. SIMCHI, "Effects of lubrication procedure on the consolidation, sintering and microstructural features of powder compacts," *Materials and Design*, vol. 24, pp. 585-594., 2003.
- [40] A. RAWLINGS, *et al.*, "Engineered approach to high density forming using internal and external lubricants," *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 1, p. 9, 2001.

- [41] P. LEMIEUX, *et al.*, "Combining electrostatic die wall lubrication and warm compaction to enhance green and sintered properties of P/M components," *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, vol. 3, 2002.
- [42] Y. LI, *et al.*, "Study on mechanical properties of warm compacted iron-base materials," *Journal of Central South University of Technology*, vol. 9, pp. 154-158, 2002.
- [43] Y. LI, *et al.*, " Effect of die wall lubrication on warm compaction powder metallurgy," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 129, pp. 354-358, 2002b.
- [44] M. B. Waldron and B. L. Daniell, *Sintering*. London: Heyden & Son, 1978.
- [45] "Porous Metal Products for OEM applications," in *Mott Technical Handbook*, ed: Mott Handbook Corporation, 1996.
- [46] "Porous Metal Council," in *Porous Metal Design Guidebook*, ed: Metal Powder Industries Federation Publishers, 1980.
- [47] L. Albano-Muller, "Filter elements of Highly porous sintered metals," *Powder Metall. Int.*, vol. 14, pp. 73-79, 1982.
- [48] V. V. Savich, *et al.*, "Comparison of porous materials properties made from sponge titanium powders produced by different methods," in *Proceedings of 2004 Powder Metallurgy World Congress*, Bellstone Shrewsbury, UK, 2004, pp. 157-162.
- [49] F. Lenel, *Powder Metallurgy - Principles and Applications*: Metall Powder Industries Federation Publishers, 1980.
- [50] V. Tracey, "The roll-compaction of metal powders," *Powder Metall*, vol. 12, pp. 598-612, 1969.
- [51] N. Williams and V. Tracey, "Porous nickel for alkaline battery and fuel cell electrodes: production by roll compaction," *Int. J. Powder Metall.*, vol. 4, pp. 47-62, 1968.
- [52] V. Moxson, *et al.*, "Production and applications of low cost titanium powders," in *Proceedings of 1998 Powder Metallurgy World Congress*, Bellstone Shrewsbury, UK, 1998, pp. 274-279.
- [53] P. Neumann, *et al.*, "Porous metal products with special properties," in *Proceedings of Powder Metal Materials Colloquium*, 1992, pp. 4-1, 4-6.
- [54] P. Koehler, "Seamless porous metal article and method of making," U.S. Patent 4.828.930, 1989.
- [55] O. Andersen, *et al.*, "Direct Typing- a new method for the production of cellular PM parts," in *Proceedings of 2004 Powder Metallurgy World Congress*, Bellstone Shrewsbury, UK, 2004, pp. 183-188.
- [56] M. Bram, *et al.*, "Development of porous composite membranes for microfiltration devices," in *Proceedings of 2004 Powder Metallurgy World Congress*, Bellstone Shrewsbury, UK., 2004, pp. 183-188.
- [57] "Powder to porous Metal Parts," in *Design Engineering*, ed: Metal Powder Industries Federation Publishers, 1981.
- [58] D. I. f. N. e.V, "Sinter Metal Materials, Part 2, Materials for Filters, Standard V 30910," in *Normenausschuss Pulver-metallurgie*, ed, 1986.
- [59] M. Barrabés, *et al.*, *Mater. Sci. Eng C*, vol. 28, p. 23, 2008.
- [60] D. C. Dunand, *Adv. Eng. Mater*, vol. 6, p. 369, 2004.
- [61] N. G. D. Murray and D. C. Dunand, *Acta Mater.*, vol. 52, p. 369, 2004.

- [62] Garrett, Ryan, *et al.*, *Biomaterials*, vol. 27, p. 2651, 2006.
- [63] Y. J. Chen, *et al.*, "Fabrication of porous titanium implants with biomedical compatibility," *Materials letters*, vol. 63, pp. 2659-2661, 2009.
- [64] A. Laptev, *et al.*, *Powder Metall*, vol. 48, p. 358, 2005.
- [65] G. Kotan and A. S. Bor, "Production and Characterization of High Porosity Ti-6Al-4V Foam by Space Holder Technique in Powder Metallurgy," *Journal of environmental science and engineering*, vol. 31, pp. 149-156, 2007.
- [66] Z. Esen and S. Bor, *Scripta Mater*, vol. 56, p. 341, 2007.
- [67] C. E. Wen, *et al.*, *J. Mater Sci. Mater. Med*, vol. 13, p. 397, 2002.
- [68] M. Bram, *et al.*, *Adv. Eng. Mater*, vol. 2, p. 196, 2000.
- [69] N. Wenjuan, *et al.*, *Materials Science and Engineering A*, vol. 506, pp. 148-151, 2009.
- [70] F. Tencer and K. D. Johnson, *Biomechanics in Orthopaedic Applications: Bone Fracture and Fixation*: Martin Dunitz, 1994.
- [71] M. Long and H. J. Rack, *Biomaterials*, vol. 19, p. 1621, 1998.

Capítulo II. Biomateriales

Propiedades y Procesamiento de materiales metálicos usados en implantes

En este capítulo se estudian las características y requerimientos de los biomateriales metálicos y los avances más recientes en este campo.

Contenido

2	Biomateriales.....	63
2.1	Introducción.....	63
2.2	El hueso.....	68
2.2.1	Componentes estructurales.....	69
2.2.2	Macroestructura del hueso.....	70
2.2.3	Características microestructurales del hueso.....	71
2.2.4	Propiedades mecánicas: anisotropía de las propiedades del hueso.....	72
2.2.5	Biomecánica de la fractura de un hueso.....	75
2.2.6	Viscoelasticidad del hueso.....	76
2.2.7	Falla por fatiga del hueso.....	76
2.2.8	Efecto de la edad sobre el hueso.....	77
2.2.9	Propiedades mecánicas de los tejidos óseos.....	77
2.3	¿Qué es un biomaterial?.....	80
2.4	Requerimientos de biomateriales para el reemplazo del hueso.....	81
2.5	Clasificación de biomateriales.....	82
2.5.1	Clasificación según la respuesta del hueso.....	84
2.6	Propiedades de los biomateriales usados en la actualidad.....	87
2.7	Principales materiales metálicos usados como biomateriales.....	90
2.8	Materiales metálicos porosos.....	100
2.8.1	Retos para los materiales porosos.....	102
2.8.2	Tipos de materiales porosos.....	104
2.8.3	Técnicas de producción de espumas metálicas.....	104
2.8.4	Técnicas de fabricación de espumas de titanio de celda abierta.....	108
2.8.5	Técnicas para obtener estructuras porosas de celda cerrada.....	123
2.8.6	Características de los metales porosos que afectan su desempeño.....	129
2.8.7	Métodos para caracterizar materiales porosos.....	132
	Bibliografía.....	137

Lista de figuras

Figura 2-1. Materiales empleados en cirugía dental hace más de 2000 años: (a) Dientes de madera unidos entre sí por alambre de oro (origen romano); (b) Prótesis dental fenicia (circa 400-600 a.C.); (c) Prótesis dental etrusca (circa 300 a.C.)[2].	63
Figura 2-2. La población mayor de 65 años en forma de porcentaje con respecto a la población total de Estados Unidos. El tiempo de vida de los ancianos se ha incrementado hasta casi los 80 años[11].	67
Figura 2-3. Efecto de la edad en la resistencia mecánica del hueso y en la probabilidad de fractura. Adaptado de[12].	68
Figura 2-4. Células de resorción ósea (osteoclasto) izquierda, células que transportan minerales (osteoblastos) derecha[13].	69
Figura 2-5. Estructura del hueso [13].	70
Figura 2-6. Estructura del hueso del fémur[14].	71
Figura 2-7. Esquema de las diferentes estructuras o morfologías del hueso[15].	72
Figura 2-8. Curvas de esfuerzo- deformación para huesos corticales y trabeculares. Obsérvese que la tenacidad del hueso trabecular de 0.9 g/cm^3 (área correspondiente bajo la curva) es más alta que la del hueso cortical[14].	73
Figura 2-9. Estructura interna del hueso. La anisotropía del hueso influye en sus propiedades mecánicas[5].	74
Figura 2-10. Gráfica esfuerzo-deformación para el hueso cortical humano para cargas de tensión y compresión. Los datos mostrados corresponden a la carga en dirección longitudinal[15].	74
Figura 2-11. Curvas de esfuerzo- deformación de muestras de hueso cortical con diversas orientaciones a lo largo del hueso, mostrando el carácter anisotrópico de éste[14].	75
Figura 2-12. Fuerzas aplicadas sobre el diente[11].	79
Figura 2-13. Gráficas esfuerzo-deformación para diferentes tipos de huesos comparados con el comportamiento mecánico de un implante de Titanio. El módulo de elasticidad varía con cada densidad ósea[19].	80
Figura 2-14. Cuadro sinóptico de la clasificación de biomateriales.	83
Figura 2-15. Reducción de una fractura de peroné mediante una placa de compresión y tornillos aplicados al hueso. (©Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.)	92

Figura 2-16. Prótesis de cobalto y cromo para reemplazar una rodilla. Observe que el componente femoral descansa sobre el componente tibial [44]. 93

Figura 2-17. Ti-6Al-4V, β tratado térmicamente a 1020°C/20min/FC. La microscopía óptica muestra una estructura Widmanstätten α con fase α presente dentro de las fronteras de grano β [50]. 98

Figura 2-18. Visión general de varias “familias” de métodos de producción de materiales metálicos celulares[107]..... 105

Figura 2-19. Resumen de varios métodos de fabricación de metales porosos y su categorización de acuerdo a la distribución de poros resultante [32] 106

Figura 2-20. Rango de tamaño de poros y densidad relativa conseguida mediante los diferentes métodos de producción de espumas metálicas tomado de Ashby et al. [120]y modificado por[53]. 107

Figura 2-21. Sección transversal de una espuma metálica del celdas abiertas que fue fabricada mediante sinterizado parcial de polvos de Ti c.p, mostrando las agudas uniones entre poros (porosidad del 24%)[124]. 109

Figura 2-22. Secuencia de las etapas del proceso de metalurgia de polvos usando el método de espaciadores [32] modificado. 111

Figura 2-23. Micrografía SEM de espumas de titanio poroso fabricadas usando el método de espaciadores[134]..... 112

Figura 2-24. Micrografía SEM de la sección transversal longitudinal de las espumas de titanio creadas con polvo de Titanio con un tamaño de partícula de 355-500 μ m con 60% en volumen de porosidad. El prensado en caliente se llevó a cabo en la dirección vertical[145]. 113

Figura 2-25. Efecto de la temperatura en la solubilidad en agua de algunos compuestos inorgánicos. Esta gráfica muestra la cantidad de sustancia anhidra que es soluble en 100 g de agua a la temperatura en grados Celsius indicada[149]. 114

Figura 2-26. Representación esquemática del proceso de replicación en tres pasos. Un patrón del diseño final del metal poroso ha sido formado a partir de un material diferente, reproduciendo este con un material deseado mediante un paso intermedio de infiltración. Finalmente el patrón es removido y los poros del material tienen la forma del patrón[32]. 114

Figura 2-27. Micrografía SEM de una espuma reticulada de Ti-6Al-4V producida por sinterización de polvos depositados sobre un esqueleto temporal de poliuretano[151]. . 115

Figura 2-28. Espumas de Titanio obtenidas mediante métodos de generación de burbujas: (a) Microscopía óptica de una espuma de Ti con 22% de porosidad obtenida mediante expansión de Argón (las flechas indican la ocurrencia de coalescencia de poros); (b)

imagen SEM-SE de una espuma de Ti obtenida mediante el uso de dos precursores para formar espumas de poliuretano conteniendo polvos de Ti, (c) imagen SEM-SE de espuma de Ti producida a alta temperatura, usando un agente espumante dentro de una mezcla de titanio en polvo sólido[53]..... 116

Figura 2-29. Imagen de microscopía electrónica secundaria de espumas de Ti hechas a partir de espumas de TiO₂: la espuma empleada como precursor fue obtenida mediante la técnica de espaciadores[182]. 120

Figura 2-30. Porosidad y tamaño de poros típico logrado en la producción de espumas de Titanio[53]..... 121

Figura 2-31. Representación esquemática del proceso de rociado con plasma. Cambiando los parámetros del proceso varía la porosidad de la capa de recubrimiento resultante[32]. 124

Figura 2-32. Sección transversal de la interface entre el sustrato y el recubrimiento producidos por rociado con plasma (105). 125

Figura 2-33. Dibujo esquemático del proceso CVD, el cual involucra el uso de un sustrato reticulado de carbón vítreo intermedio[32]. 127

Figura 2-34. Microscopía electrónica de barrido de tantalio poroso, mostrando la estructura celular formada mediante struts de tantalio[190]. 127

Figura 2-35. Esquema del FAST, el cual comprende un molde y un punzón fijo y un suministro de corriente externa para calentar y consolidar la mezcla de polvos[32]. 128

Lista de tablas

Tabla 2-1. Estadísticas sobre la cantidad de aparatos biomédicos consumidos en los Estados Unidos en 1997 según el <i>National Institutes of Health</i> (NIH) [4].	65
Tabla 2-2. Estadísticas sobre el mercado de los biomateriales y la salud en general en los Estados Unidos [4].	66
Tabla 2-3. Propiedades mecánicas de los tejidos del esqueleto[15].	73
Tabla 2-4. Clasificación de la densidad ósea de Misch y descripción macroscópica del hueso[18].	78
Tabla 2-5. Localización anatómica habitual de los tipos de densidad ósea (% de presentación)[19].	78
Tabla 2-6. Resistencia del hueso cortical con relación al ángulo de la carga[20]	79
Tabla 2-7. Tipos de respuestas del tejido al implante [34].	84
Tabla 2-8. Tipos de adhesión biocerámico-tejido y su clasificación [34].	84
Tabla 2-9. Biocompatibilidad de algunos materiales según su patrón de osteogénesis[35].	85
Tabla 2-10. Aplicaciones y propiedades de los materiales bioinertes más comunes[5].	87
Tabla 2-11. Biomateriales, propiedades y aplicaciones[5].	89
Tabla 2-12. Propiedades mecánicas de los biomateriales[5].	90
Tabla 2-13. Propiedades de metales seleccionados usados en aplicaciones ortopédicas[43].	91
Tabla 2-14. Composición típica de aleaciones de Titanio (%At)[50].	94
Tabla 2-15. Fases observadas en aleaciones de titanio[50].	96
Tabla 2-16. Módulo de Young y resistencia a la tensión de aleaciones de Ti usadas en aplicaciones biomédicas[53].	97
Tabla 2-17. Algunas propiedades del nitinol[54].	99
Tabla 2-18. Comparación de varios métodos de fabricación empleados para obtener espumas de titanio[53].	121

Capítulo II.

Biomateriales

2.1 Introducción

La degradación de las propiedades de los tejidos asociadas a traumas y enfermedades relacionadas o no con el envejecimiento, hace necesario el uso de materiales biomédicos para reparar o reemplazar dichos tejidos.

El estudio de los biomateriales es un interesante campo que ha tenido un fuerte y estable crecimiento sobre su medio siglo de existencia, reuniendo aspectos de la medicina, la biología, la química y la ciencia de materiales, fundamentados sobre los principios de la Ingeniería.

Hace algunos años, se encontraron los restos de un humano en el estado de Washington, cuya antigüedad data de aproximadamente 9000 años. Este individuo, que se conoce con el nombre de “El hombre de Kennewick” fue descrito como una persona alta, saludable, activa; y que se movilizaba con una flecha clavada en su cadera, de manera que la herida había cicatrizado y la presencia de la flecha no impedía que este ejerciera sus actividades, lo cual muestra que un material extraño puede ser tolerado por el cuerpo humano [1].

El uso de cuerpos extraños para sustituir partes del cuerpo humano débiles o perdidas por algún motivo, es una idea muy antigua. Hace más de 2000 años, romanos, chinos y aztecas usaron el oro en odontología y los egipcios intentaron reemplazar partes del cuerpo con diversos materiales: hierro, cobre, plomo, yeso y amalgamas (Figura 2-1).

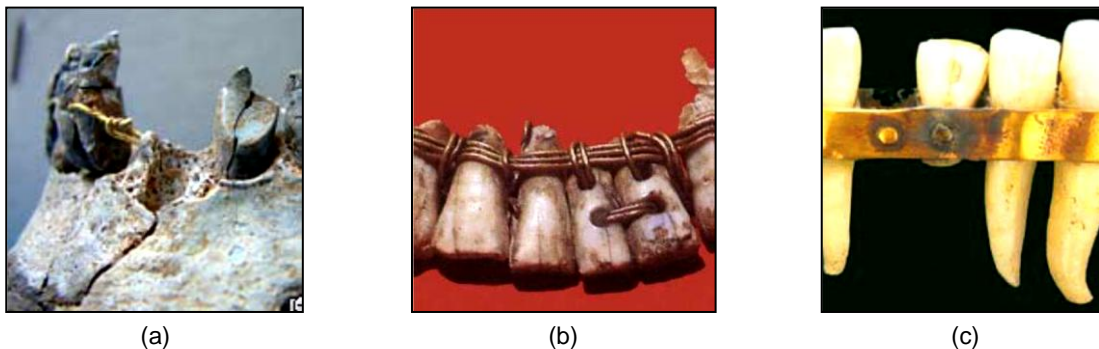


Figura 2-1. Materiales empleados en cirugía dental hace más de 2000 años: (a) Dientes de madera unidos entre sí por alambre de oro (origen romano); (b) Prótesis dental fenicia (circa 400-600 a.C.); (c) Prótesis dental etrusca (circa 300 a.C.)[2].

No obstante, los implantes y dispositivos biomédicos más empleados han sido los ojos de vidrio y los dientes de madera [2]. En 1829, H. S. Levert, realizó los primeros estudios de biocompatibilidad *in vivo* de metales como plata, oro, plomo y platino, implantados en perros [2]. Sin embargo, la primera aplicación de biomateriales en medicina no se produce hasta 1870, cuando el cirujano inglés Lord Joseph Lister introduce las técnicas quirúrgicas asépticas, es decir, con un suficiente control sobre los agentes infecciosos, abriendo las puertas a las prácticas quirúrgicas modernas, por lo cual fue llamado “el padre de la cirugía antiséptica”[3].

Luego, en 1886, el cirujano alemán H. Hansmann empleó por primera vez placas de acero para facilitar la reparación de fracturas. Sin embargo, dichas placas mostraban defectos de diseño y se deterioraban rápidamente en el cuerpo humano.

Años más tarde, se presentaron los primeros conceptos para el trasplante total de cadera en el 19° Congreso de la Sociedad Alemana de Cirugía y en 1893, W. A. Lane desarrolla un sistema de fijación de fracturas de huesos y años más tarde, William Roetgen descubre los rayos X, los cuales se convierten en una herramienta valiosa para el diagnóstico en ortopedia y traumatología [2].

En el siglo XX, comienza a estudiarse la aplicación de los aceros inoxidables, desarrollados a partir de 1910. Durante los siguientes años las aleaciones metálicas constituyen la única forma de biomateriales en uso. En 1939, gracias a los trabajos realizados por Venable y Stuck se introduce una aleación de cobalto denominada Vitallium®, la cual se empleó como la primera aleación metálica para el trasplante total de cadera biocompatible, con buena resistencia a la corrosión y elevado desempeño mecánico.

Luego de la segunda guerra mundial, Sir Harold Ridley inventa las lentes intraoculares de acrílico [2], debido a las observaciones realizadas sobre aviadores, quienes como consecuencia de accidentes, tenían implantados en sus ojos fragmentos de parabrisas de aviones, sin presentar ninguna reacción alérgica al material implantado (concepto actual de biocompatibilidad). Con base en esas observaciones, Ridley fabricó las primeras lentes intraoculares para ser implantadas en pacientes con cataratas, y en 1949 se realiza la primera cirugía empleando el polimetilmetacrilato (PMMA) como uno de los primeros polímeros utilizados como material biomédico, para reparar la córnea humana.

Posteriormente, a principios de los años 60, el Inglés Chamley Sir John comienza un estudio sistemático de reemplazos totales de cadera con bajo coeficiente de fricción, usando por primera vez el Teflón y acero inoxidable como integrantes del reemplazo de cadera y polimetilmetacrilato como cemento para hueso [2]. Durante los años 70, los progresos de la cirugía ortopédica y vascular provocaron un incremento del encargo de materiales para implantes. Los investigadores clasificaron los materiales en función de su toxicidad y del medio de implantación. En efecto, se suele separar el organismo en dos partes: una “limpia” o aséptica que se refiere a los medios ortopédicos y cardiovasculares, los cuales no tienen contacto con el medio exterior. La otra “sucia” concerniente a los medios en contacto permanente con el medio exterior (garganta, sistema digestivo), y

consecuentemente con las bacterias que atacan los materiales plásticos (soporte ideal para la proliferación). Esta era la razón por la cual los implantes eran temporales. Un hito importante en la década de los 70 es el uso de materiales porosos para asegurar el crecimiento del hueso alrededor del implante y la introducción de un sistema modular para el reemplazo de cadera que consistía en una prótesis formada por varias partes [2].

Aunque es difícil apuntar con precisión los orígenes del término “biomaterial”, es probable que el campo reconocido hoy en día se solidificara a través del primer simposio de biomateriales en la Universidad de Clemson (Carolina del Sur, EEUU) a finales de los 60 y principios de los 70 [1]. Los acontecimientos científicos de este simposio llevaron a la formación de la Sociedad para Biomateriales (*Society For Biomaterials*) en 1975, iniciando una nueva era para el campo de los Biomateriales.

En las últimas tres décadas, el trabajo mancomunado de médicos, biólogos, científicos, físicos, ingenieros y profesionales de otras áreas ha sido responsable de la introducción, desarrollo y evolución del empleo de los materiales en la medicina moderna, convirtiéndose este en un campo en crecimiento estable y continuo.

Las estadísticas demuestran la gran importancia de los materiales en la medicina. La importancia creciente de la aplicación de los materiales en la medicina queda mejor ejemplificada atendiendo a las estadísticas recientes de procedimientos quirúrgicos (

Tabla 2-1) y del mercado de los biomateriales en los EEUU (Tabla 2-2). Según datos del Centro Nacional de Estadísticas de la Salud [4], en el año 2005 se realizaron 44,9 millones de procedimientos quirúrgicos en pacientes hospitalizados en Estados Unidos.

Tabla 2-1. Estadísticas sobre la cantidad de aparatos biomédicos consumidos en los Estados Unidos en 1997 según el *National Institutes of Health* (NIH) [4].

Aplicaciones	Número por año	Biomaterial
Lentes intraoculares	2.700.000	PMMA
Lentes de contacto	30.000.000	Acrilato de silicona
Injerto vascular	250.000	PTFE, PET
Prótesis de cadera y rodilla	500.000	Titanio, Co-Cr, PE
Catéter	200.000.000	Silicona, Teflón
Válvula cardiaca	200.000	Válvulas de cerdo, PyC, Ti, C-Cr
<i>Stent</i> (cardiovascular)	>1.000.000	Acero Inoxidable, NiTi, Co-Cr
Implantes de seno	192.000	Silicona
Implantes dentales	300.000	Titanio
Marcapasos	430.000	Poliuretano
Dializador renal	16.000.000	Celulosa

Tabla 2-2. Estadísticas sobre el mercado de los biomateriales y la salud en general en los Estados Unidos [4].

Total de gastos en salud (2000)	US \$ 1.400.000.000.000
Total de gastos en investigación y desarrollo (2001)	US \$ 82.000.000.000
Número de empleados en el sector de aparatos biomédicos (2003)	300.000
Fabricantes de aparatos biomédicos registrados (2003)	13.000
Mercado total de aparatos biomédicos	US \$ 77.000.000.000
Mercado de biomateriales	US \$ 9.000.000.000
Ventas individuales de aparatos biomédicos:	
Control de la diabetes (1999)	US \$ 4.000.000.000
Aparatos cardiovasculares (2002)	US \$ 6.000.000.000
Cirugía ortopédica y afines (1998)	US \$ 4.700.000.000
Diagnósticos <i>in vitro</i> (1998)	US \$ 10.000.000.000
Número de aparatos biomédicos:	
Lentes intraoculares (2003)	2.500.000
Lentes de contacto (2000)	30.000.000
Injertos vasculares	300.000
Válvulas cardíacas	100.000
Marcapasos	400.000
Catéteres	200.000.000
Stent (Cardiovascular)	1.500.000
Prótesis de cadera (2001)	250.000
Prótesis de rodilla (2002)	250.000
Implantes dentales (2000)	910.000

El aumento de la necesidad y empleo de tratamientos que implican el uso de implantes se deriva de la sinergia de una serie de factores[5], entre los cuales se destacan:

1. El aumento en la esperanza de vida de la población mundial: hacia 1965 el tiempo medio de vida era de 65 años, en la actualidad este es de 85 años, lo cual quiere decir para un individuo de 65 años, puede vivir más de 20 años, mientras que una de 80 años puede llegar a vivir 9,5 años más [6, 7]. La población con un promedio de edades >65 años representa en la actualidad el 13% de la población total de Estados Unidos. Se prevé que para el año 2050, este porcentaje aumente un 8% (Figura 2-2).

En Colombia, según el Departamento Administrativo Nacional de Estadística DANE, la esperanza de vida de los colombianos aumentó y seguirá en aumento en la próxima década. La esperanza de vida de los Colombianos pasó de 72 años entre 2000 y 2005, a 74 años para el periodo 2006 al 2010, y se espera que aumente a 76 años entre 2015 a 2020 [8]. En Colombia, la población con un promedio de edades >65 años representa el 2.4% de la población, mientras que en 1985 representaba el 1.9%. Se proyecta que para 2020 este porcentaje sea del 3.2%. Por otro lado, la población mayor a 80 años representa actualmente el 1.4% de la población total [9]. Entre 2010 y 2020 se espera un incremento relativo del

49% para la población con edades entre 65 y 70 años, y un aumento del 26% en la población con edad mayor a 80 años, según estadísticas del DANE [10].

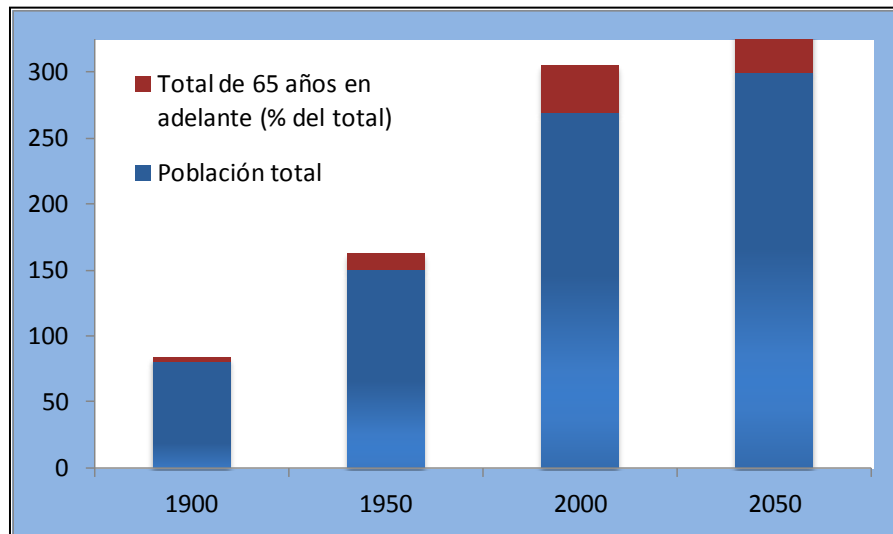


Figura 2-2. La población mayor de 65 años en forma de porcentaje con respecto a la población total de Estados Unidos. El tiempo de vida de los ancianos se ha incrementado hasta casi los 80 años[11].

2. El deterioro del hueso relacionado con la edad. Como se puede ver en la Figura 2-3, la calidad tejido conectivo sufre un deterioro progresivo con la edad. A partir de los 30 años la densidad del hueso muestra una disminución significativa, lo cual puede traducirse en una reducción de su resistencia mecánica de hasta el 40%, siendo aún mayor esta tasa en el caso de las mujeres.

Asimismo, la degradación de las propiedades de los tejidos óseos debido a enfermedades relacionadas o no con el envejecimiento incrementan los casos de implantación de prótesis. Entre las más comunes podríamos citar las siguientes:

- artrosis: alteración del cartílago, la superficie de fricción entre los huesos de la articulación es progresivamente destruida.
- poliartritis: destrucción o deformación de las articulaciones por proliferación de la sinovia (líquido viscoso, transparente, segregado por la membrana sinovial, que lubrica las superficies articulares).
- lumbalgia: trastornos relacionados con las vértebras lumbares.
- osteoporosis: disminución de la masa ósea que incrementa el riesgo de fractura.

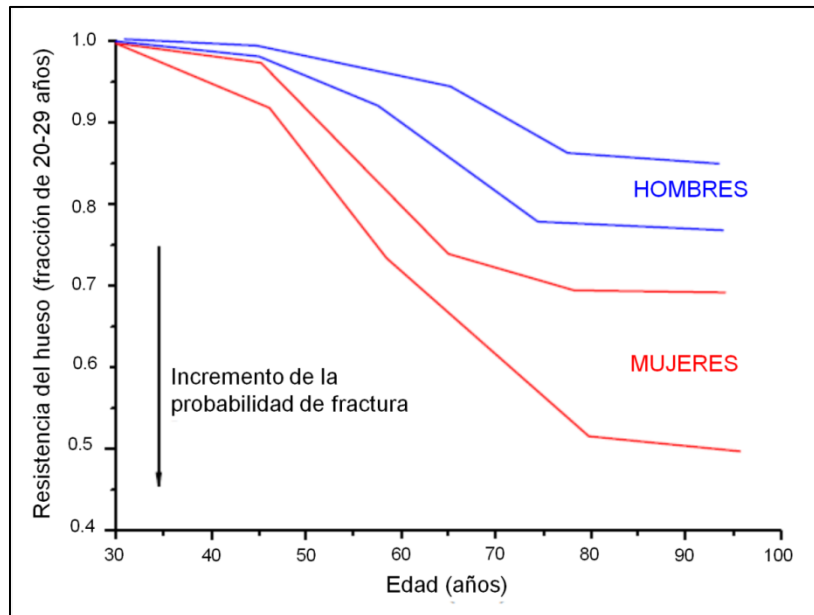


Figura 2-3. Efecto de la edad en la resistencia mecánica del hueso y en la probabilidad de fractura. Adaptado de[12].

3. Limitada disponibilidad, debido al inmuno-rechazo y otros aspectos relacionados con los trasplantes que han hecho que las necesidades sean suplidas en muchos casos por implantes (aprox. 5 millones por año en el mundo).
4. Alta tasa de éxitos en implantología (mayor del 97% al cabo de 10 años): debido a un aumento en la confiabilidad de implantes y prótesis y la mejora de habilidades quirúrgicas, equipos e instalaciones hospitalarias para llevar a cabo las cirugías y tratamientos relacionados.
5. Avances en las prestaciones de los materiales utilizados para los implantes y sus diseños.
6. Aumento de la fiabilidad de los implantes y prótesis debido al fomento de la aplicación de normas internacionales y regulaciones gubernamentales.

2.2 El hueso

El hueso es un material estructural que se encuentra en muchos organismos vivos. Está formado por una mezcla de materiales orgánicos e inorgánicos. El componente inorgánico del hueso es la hidroxapatita (HA), la cual tiene una composición de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Cerca de 208 huesos del esqueleto actúan como estructuras de soporte y 501 separan de manera voluntaria los músculos (sesamoideos), los huesos del cráneo (wormianos) que proveen la potencia coordinada que permite a los humanos caminar erguidos, correr y llevar una carga de su entorno. La actividad muscular incrementa en gran medida los esfuerzos debido al peso sobre los tejidos del hueso. Los músculos están unidos al hueso

mediante tendones y ligamentos, los cuales transfieren el movimiento de contracción muscular al esqueleto.

2.2.1 Componentes estructurales

El hueso está compuesto por tres constituyentes principales:

1. Células vivas (osteoblastos, osteoclastos y osteocitos);
2. Organismos no vivos (colágeno, muco-polisacáridos),
3. Cristales inorgánicos no vivos (hidroxicarbonato apatita (HCA)).

Los osteoblastos son “células del crecimiento del hueso”, los osteoclastos son “células de reabsorción del hueso” (Figura 2-4) y los osteocitos son células de hueso maduro rodeadas por HCA.

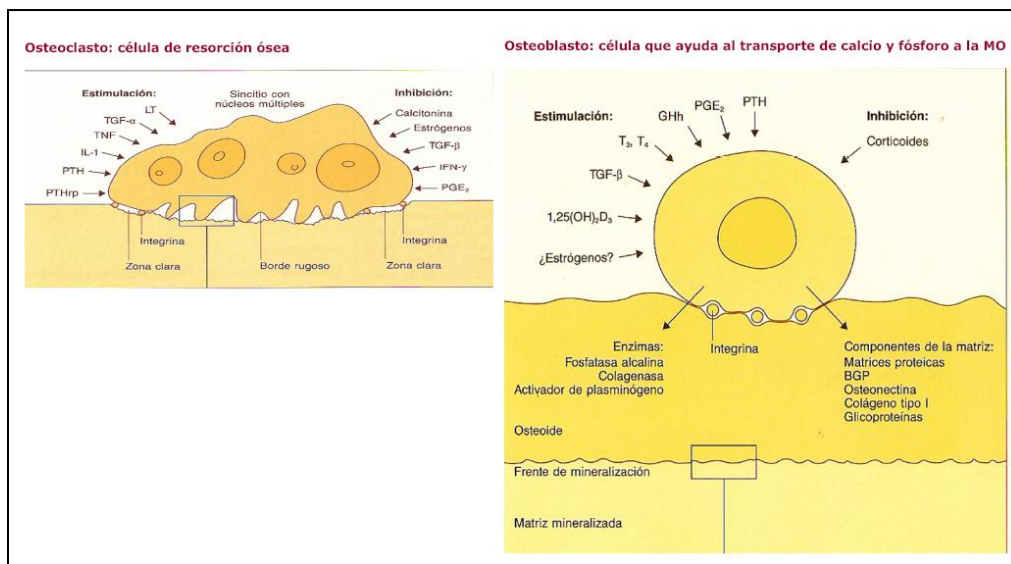


Figura 2-4. Células de resorción ósea (osteoclasto) izquierda, células que transportan minerales (osteoblastos) derecha[13].

La porción orgánica del hueso está formada por fibras de colágeno (tipo I) y una pequeña cantidad de proteínas no colagenosas. El colágeno constituye en gran parte, la estructura de los tejidos conectivos del esqueleto, entre un 25 y 30 por ciento del peso del hueso seco. El colágeno es fibroso, muy tenaz, flexible y altamente inextensible. Su estructura de triple hélice terciaria le confiere su alta resistencia a la tensión y gran flexibilidad. Esto proporciona al hueso su flexibilidad y capacidad de amortiguamiento.

El componente inorgánico del hueso es la hidroxiapatita (HA), la cual constituye cerca del 60-70% del peso seco del hueso. Este componente es responsable de la mineralización del hueso, y de su resistencia sólida y dura. Los cristales de HA están compuestos de CaO, P₂O₅ y moléculas de OH. La fórmula química de la HA es Ca₅(PO₄)₃OH. La HA tiene forma de placa, de 20 a 80nm de longitud y de 2 a 5 nm de espesor. Los cristales de HA están alineados a lo largo del eje de las fibras de colágeno, reforzando la matriz de colágeno para proveer una mayor resistencia y tenacidad al compuesto. Es por esto que las propiedades mecánicas de los cartílagos, tendones y ligamentos difieren en gran proporción de las propiedades de los huesos porque estos no han sido mineralizados y la proporción de células, fibras, matriz y agua son diferentes.

2.2.2 Macroestructura del hueso

La macroestructura del hueso afecta las propiedades mecánicas del mismo. Aunque los diferentes huesos del cuerpo tienen distintas propiedades y estructura, la estructura de todos los huesos a nivel macro puede dividirse en dos tipos distintos de tejidos óseos: 1) cortical o compacto y 2) reticulado o trabecular. En la Figura 2-5 se muestra un esquema de las diferentes estructuras y morfologías del hueso. La parte cortical es densa (como de marfil) y forma la estructura externa o corteza del hueso, mientras la porción interna del hueso es el tejido reticular, que está constituido por placas delgadas o trabéculas en un entramado suelto y poroso. Los poros en esta región están llenos de médula roja. Los distintos huesos cumplen requisitos funcionales, y por tanto tienen distintas proporciones de tejido reticular y cortical, lo cual afecta sus propiedades.

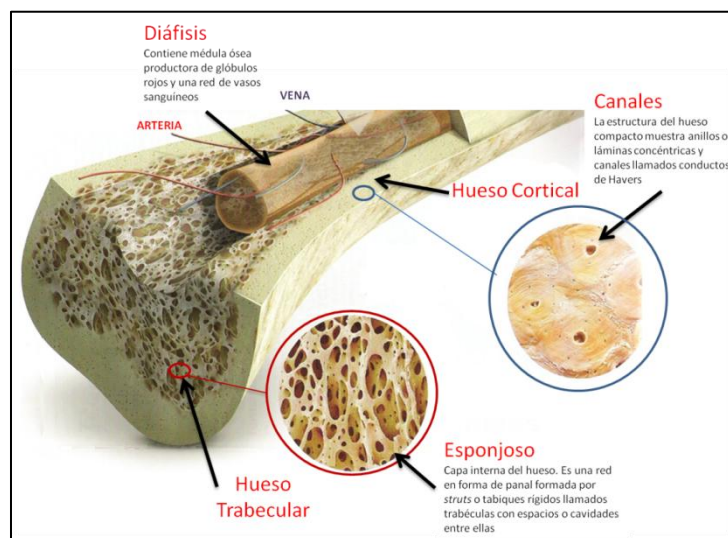


Figura 2-5. Estructura del hueso [13]

Por ejemplo un hueso largo como el del fémur muestra una estructura de tipo cortical para resistir las deformaciones torsionales en la mitad de la diáfisis; en la cadera las fuerzas son principalmente de compresión, por lo tanto la arquitectura interna debe ser finamente trabecular a lo largo de las líneas de refuerzo y apoyar la corteza relativamente delgada Figura 2-6.

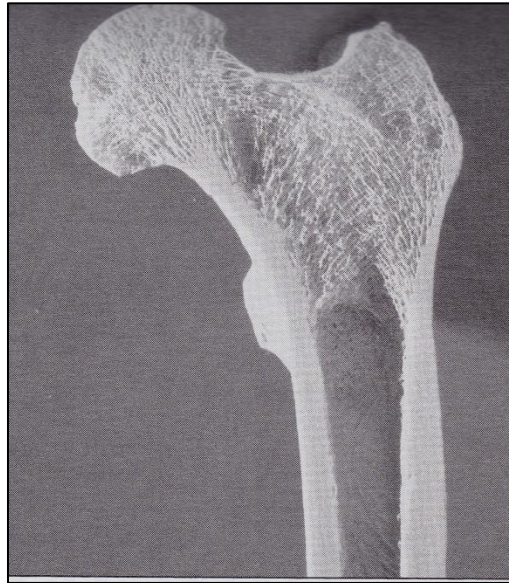


Figura 2-6. Estructura del hueso del fémur[14].

2.2.3 Características microestructurales del hueso

Los constituyentes del hueso están organizados en estructuras tridimensionales. Los diferentes tipos de estructuras o morfologías óseas, mostradas en la Figura 2-7, difieren en cuanto a proporción y organización relativa del colágeno y el mineral óseo (HA). Debido a la estructura densa y al efecto de refuerzo de los cristales de apatita, el hueso cortical tiene un módulo de elasticidad mucho más alto que los otros tejidos del esqueleto. La orientación de los cristales de apatita dentro y a lo largo de las fibrillas de colágeno crea una unidad estructural llamada osteonas. Las osteonas están orientadas paralelas al eje del hueso y son las responsables de las propiedades anisotrópicas del hueso. El hueso trabecular o esponjoso es mucho menos denso que el hueso cortical, como se muestra en la Figura 2-5. En consecuencia, el hueso trabecular tiene una resistencia a la compresión mucho menor a la resistencia a la compresión del hueso cortical, una menor resistencia a la tensión y un módulo de elasticidad mucho más bajo. El suministro de sangre a los osteocitos se da mediante los sistemas de canales llamados “*Conductos de Havers*”. El crecimiento de las osteonas se produce en forma de anillos concéntricos de colágeno mineralizado alrededor de los osteocitos, ver Figura 2-7.

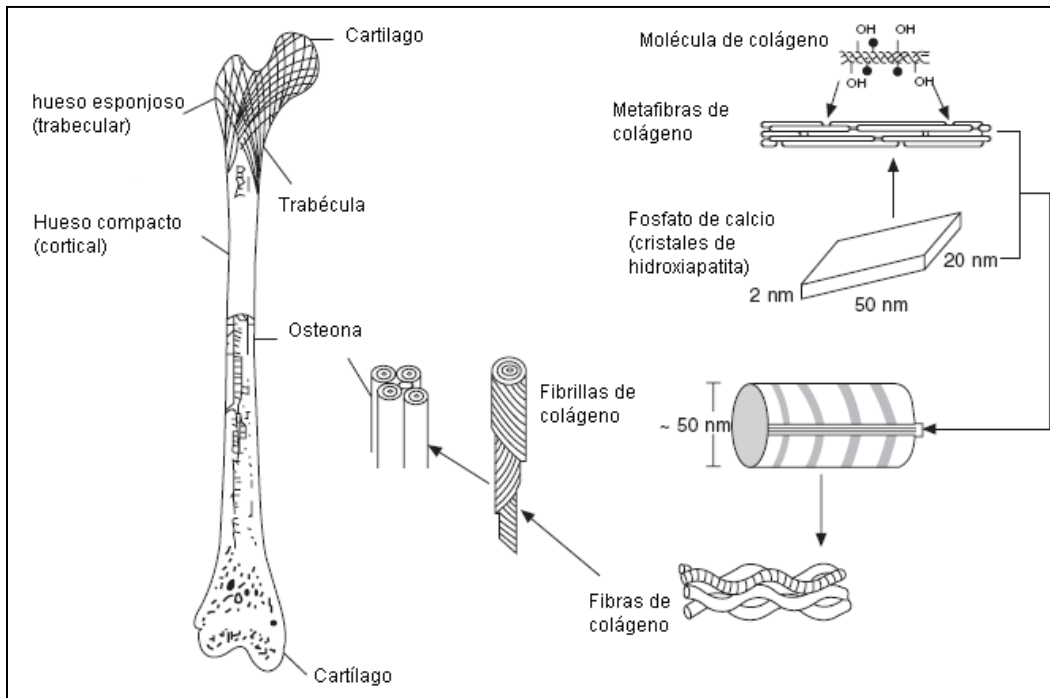


Figura 2-7. Esquema de las diferentes estructuras o morfologías del hueso[15].

2.2.4 Propiedades mecánicas: anisotropía de las propiedades del hueso

El hueso es un compuesto de materiales orgánicos e inorgánicos en dos fases[14]. Los huesos poseen una resistencia y tenacidad considerable, tanto que su resistencia a la tensión del hueso se puede comparar a la del hierro fundido. Las propiedades del hueso pueden determinarse mediante una prueba de esfuerzo uniaxial. La curva característica de esfuerzo deformación del hueso muestra una zona elástica, una región plástica y un límite de ruptura.

Cabe resaltar que el hueso cortical tiene propiedades mecánicas completamente diferentes a las del hueso trabecular. El cortical (“compacto”) es más denso, más resistente y más rígido que el hueso trabecular. Sin embargo, también es más frágil, pues cede y se fractura cuando el esfuerzo supera al 2%. Por su parte, el hueso trabecular (esponjoso) tiene una resistencia intermedia, puede soportar un 50% más antes de la fractura, y tiene mayor tenacidad que el hueso cortical (Tabla 2-3).

Tabla 2-3. Propiedades mecánicas de los tejidos del esqueleto[15].

Propiedad	Hueso cortical	Hueso esponjoso	Cartílago articular	Tendón
Resistencia a la compresión (MPa)	100-230	2-12	-	-
Resistencia a la tensión, flexión (MPa)	50-150	10-20	10-40	80-120
Deformación hasta la falla (%)	1-3	5-7	15-50	10
Módulo de elasticidad (a tensión) (GPa)	7-30	0.5-0.05	0.001-0.01	1
Tenacidad a la fractura (K_{1c}) (MPa m ^{1/2})	2-12	-	-	-
Rigidez a compresión (GPa)	20	3	20-60	-
Módulo de termofluencia a compresión	-	-	4-15	-
Rigidez a tensión (MPa)	-	-	50-225	-

La Figura 2-8 muestra las curvas de esfuerzo vs deformación típicas para huesos corticales y trabeculares de dos densidades diferentes. Se observa claramente, la diferencia entre las propiedades mecánicas entre los tres tipos de huesos.

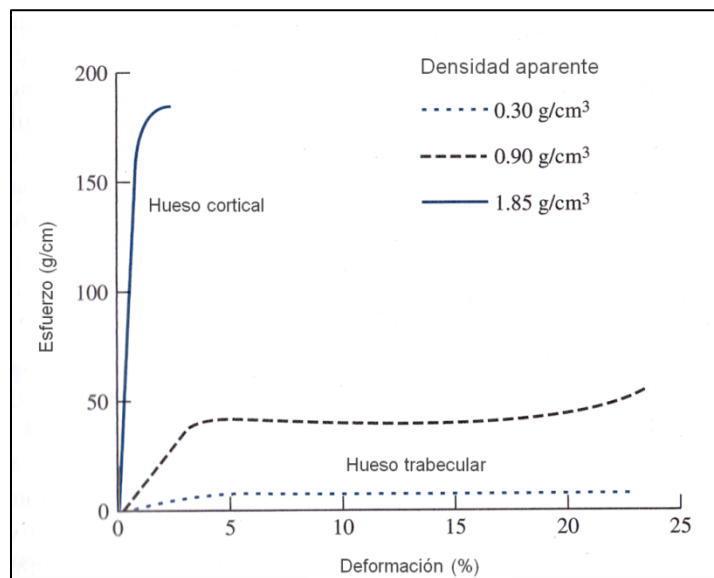


Figura 2-8. Curvas de esfuerzo- deformación para huesos corticales y trabeculares. Obsérvese que la tenacidad del hueso trabecular de 0.9 g/cm³ (área correspondiente bajo la curva) es más alta que la del hueso cortical[14].

Por otro lado, la resistencia del hueso cortical depende de si este es cargado a tensión, compresión o torsión. La diferencia se debe a la anisotropía, estructura orientada de las osteonas (Figura 2-9).

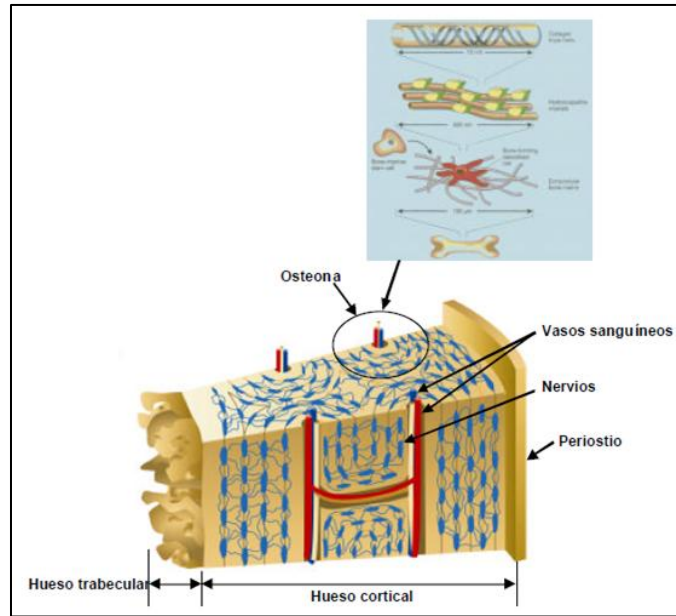


Figura 2-9. Estructura interna del hueso. La anisotropía del hueso influye en sus propiedades mecánicas[5].

Las curvas esfuerzo-deformación típicas para tensión uniaxial y compresión del hueso cortical humano se muestran en la Figura 2-10. Los datos muestran que el hueso cortical es más resistente en compresión que en tensión. La deformación hasta la falla es 3% aproximadamente para el hueso cortical bajo cargas de compresión, independientemente de si la carga es aplicada transversalmente a través del hueso o longitudinalmente a lo largo del mismo. Sin embargo, cuando el hueso es cargado transversalmente en tensión, la deformación hasta la falla y la resistencia se reducen sustancialmente [15].

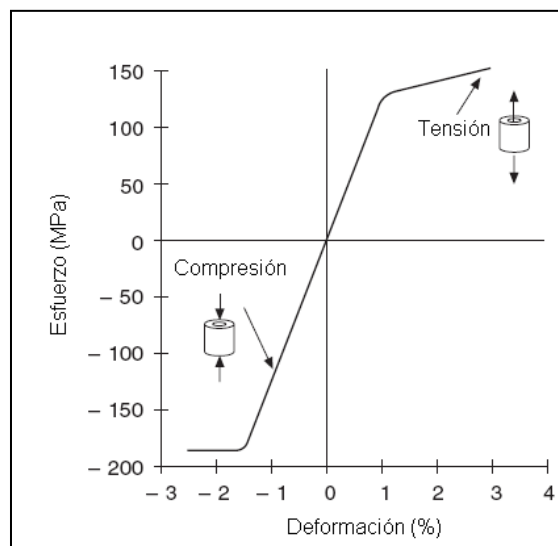


Figura 2-10. Gráfica esfuerzo-deformación para el hueso cortical humano para cargas de tensión y compresión. Los datos mostrados corresponden a la carga en dirección longitudinal[15].

Este comportamiento anisotrópico parece ser una respuesta estructural a las condiciones de carga impuestas durante las actividades diarias, como por ejemplo caminar en el caso del fémur. En la Figura 2-11 se muestra el comportamiento a tensión de muestras de un fémur tomadas en distintas orientaciones [14]. Se observa que las muestras removidas a lo largo del hueso y ensayadas a tensión tienen una mayor resistencia, mientras que las muestras tomadas transversalmente son mucho más débiles, mostrando una menor deformación hasta la falla que las muestras longitudinales. Por lo tanto, la estructura juega un papel muy importante en el comportamiento mecánico del hueso. Por otro lado, cuando se toman muestras de hueso cortical, provenientes del fémur en distintas orientaciones y se someten a esfuerzo uniaxial, se obtienen curvas esfuerzo- deformación completamente diferentes. Los valores más altos de rigidez, ductilidad y resistencia se lograron alineando la carga con el eje longitudinal de la muestra, mientras que en la dirección transversal se presentaron los valores más bajos. Este es un indicio claro del comportamiento anisotrópico del hueso. En general, se puede afirmar que los huesos son más resistentes y rígidos en la dirección que soportan la carga durante la actividad diaria[14]. El hueso cortical tiene una resistencia a la tensión de 130 MPa y una resistencia a la compresión de 190 MPa. Por su parte, el hueso trabecular se comporta de forma similar bajo tensión y compresión.

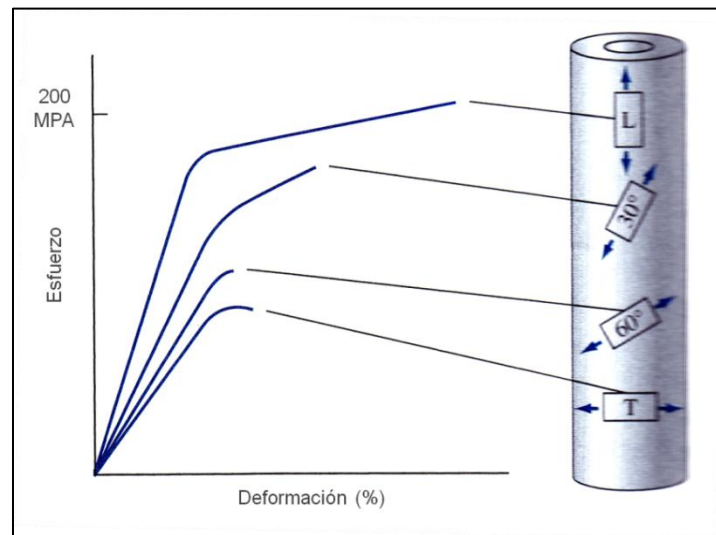


Figura 2-11. Curvas de esfuerzo- deformación de muestras de hueso cortical con diversas orientaciones a lo largo del hueso, mostrando el carácter anisotrópico de éste[14].

2.2.5 Biomecánica de la fractura de un hueso.

Durante las actividades diarias, los huesos soportan diferentes tipos de esfuerzos, como tensión, compresión, flexión, torsión, corte y esfuerzos combinados. Las cargas por tensión se producen normalmente en huesos muy reticulados, como el que se encuentra

junto al talón de Aquiles, debido a las grandes fuerzas de tensión que ejerce el músculo de la pantorrilla sobre este hueso. Las roturas por cortante también se presentan con frecuencia en huesos muy reticulados. Las fracturas bajo cargas de compresión se producen sobretodo en vértebras y son más comunes en pacientes de mayor edad que padecen osteoporosis. Los huesos más largos son vulnerables a esfuerzos de flexión (estado combinado de compresión y flexión) y torsión[14]. Por ejemplo, cuando un esquiador cae de pie, el hueso del fémur soporta cargas de flexión, la fractura siempre empieza en el lado que está bajo tensión, ya que el hueso es más débil a tensión. En el caso de las fracturas por torsión, la fractura siempre comienza en dirección casi paralela al eje longitudinal del hueso y se extiende en un ángulo relativo de 30° con respecto a dicho eje. La mayoría de las fracturas se presentan en un estado combinado de carga en el que dos o más de los tipos de carga antes mencionados pueden estar presentes.

2.2.6 Viscoelasticidad del hueso

El comportamiento biomecánico del hueso varía de acuerdo al índice de carga o a la tasa de deformación. Por ejemplo, durante la marcha normal, la tasa de deformación del fémur es de 0.001 s^{-1} , aproximadamente; mientras que en la carrera lenta es de unos 0.03 s^{-1} . En un trauma por impacto, la tasa de deformación puede ser tan alta como de 1 s^{-1} [14]. El hueso es un material viscoelástico debido a las propiedades del colágeno y su estructura compuesta. En consecuencia, tanto el módulo elástico y la resistencia del hueso varían considerablemente con la velocidad de deformación bajo una carga. Al aumentar la tasa de deformación, el hueso se vuelve más rígido y resistente (rompe a una carga mayor). Un choque rápido triplica el esfuerzo último hasta la falla y reduce la deformación hasta la falla cerca de dos veces. El módulo elástico incrementa con un incremento en la tasa de deformación. Pruebas de la sensibilidad a la velocidad de deformación para el módulo y la resistencia última a la tensión del hueso cortical humano para cargas longitudinales muestran que, sobre un rango amplio de velocidades de deformación, la resistencia incrementa tres veces aproximadamente, y el módulo se duplica. Por otro lado, en una fractura de baja energía, esta se concentra en la fractura del hueso y el tejido circundante no sufre daños severos. Sin embargo, en una fractura de alta energía la fractura ocasiona daños al tejido circundante.

2.2.7 Falla por fatiga del hueso

Un hueso puede sufrir también fracturas por fatiga, al aplicar una carga cíclica repetida, los músculos se cansan y en consecuencia, el hueso soporta una porción mayor de la carga y debido a la mayor deformación que soporta el hueso, el módulo elástico se degrada, y la falla puede ocurrir después de muchos ciclos. La actividad vigorosa puede reducir la fatiga en un factor de 100. Similar al comportamiento del *creep*, la resistencia a la fractura por fatiga es mayor para cargas a compresión.

2.2.8 Efecto de la edad sobre el hueso

El efecto de la edad sobre la masa ósea de los hombres y las mujeres y los cambios en la sección transversal que ocurren a lo largo del envejecimiento son sustanciales: por lo menos el 60% para las mujeres y el 50% en los hombres. La disminución en la densidad del hueso reduce drásticamente la resistencia del hueso trabecular. Los efectos relacionados con la edad sobre la resistencia a la falla y el módulo elástico del hueso humano femoral son menores que para el hueso trabecular, pero son aun importantes debido a que el espesor de la región cortical disminuye con la edad, siendo este factor mucho más drástico en las mujeres[15]. Una consecuencia del deterioro de la densidad del hueso trabecular en el cuello del fémur es la fractura de la cabeza del fémur. Una consecuencia del adelgazamiento osteoporótico del hueso cortical es la fractura a lo largo del hueso. La osteoporosis puede tener un efecto severo sobre la densidad del hueso trabecular de las partes de las vértebras. Una consecuencia clínica es el colapso de éstas.

2.2.9 Propiedades mecánicas de los tejidos óseos

Las propiedades del hueso dependen de la densidad ósea. A medida que disminuye la densidad ósea, se reduce la resistencia del hueso. Por ejemplo, la densidad ósea es la disponibilidad de hueso en las diferentes zonas de la boca. Frost [16] describe un modelo de cuatro zonas en el hueso compacto, relacionadas con la adaptación mecánica a la deformación desde la más densa hasta la menos densa, tal como describieron por primera vez Roberts y Cols[17].

1. Cortical densa
2. Cortical porosa
3. Trabecular espesa
4. Trabecular fina

Estas cuatro densidades macroscópicas de grado decreciente describen, y establecen cuatro categorías de hueso localizado en las zonas desdentadas del maxilar y la mandíbula. La localización por regiones de las diferentes densidades de cortical ósea es más constante que en el caso de la alta variación del hueso trabecular.

Por su parte, Misch[18] describe cuatro densidades de hueso, encontradas en las regiones desdentadas del maxilar y la mandíbula. La descripción macroscópica del hueso D1, en la clasificación de la densidad ósea de *Misch*, se corresponde principalmente con un hueso cortical denso. El hueso D2 presenta una cortical entre densa y porosa, pero gruesa, en la cresta y por dentro un hueso trabecular espeso. El tipo D3 tiene una cresta con cortical porosa más delgada y hueso trabecular fino. El tipo D4 no tiene casi ninguna cortical ósea en la cresta. El hueso trabecular fino constituye caso la totalidad del volumen óseo que se encuentra junto al implante (Tabla 2-4 y Tabla 2-5). El hueso que es muy

blando, con una mineralización incompleta, puede considerarse como un hueso D5. Esta descripción se refiere, habitualmente, a hueso inmaduro.

Tabla 2-4. Clasificación de la densidad ósea de Misch y descripción macroscópica del hueso[18].





Densidad ósea	Descripción	Macroestructura	Análogo táctil	Localización anatómica típica
D1	Cortical densa		Madera de roble o de arce	Parte anterior de la mandíbula
D2	Cortical porosa y trabecular gruesa		Madera de pino blanco o de picea	Parte anterior de la mandíbula Parte posterior de la mandíbula Parte anterior del maxilar
D3	Cortical porosa (fina) y trabecular fina		Madera de balsa	Parte anterior del maxilar Parte posterior del maxilar Parte posterior de la mandíbula
D4	Trabecular fina		Espuma de poliestireno	Parte posterior del maxilar

Tabla 2-5. Localización anatómica habitual de los tipos de densidad ósea (% de presentación)[19].

Hueso	Parte anterior del maxilar	Parte posterior del maxilar	Parte anterior de la mandíbula	Parte posterior de la mandíbula
D1	0	0	6	3
D2	25	10	66	50
D3	65	50	25	46
D4	10	40	3	1

Propiedades mecánicas estáticas. En el diente las fuerzas pueden ser de compresión, de tracción o de corte. Las fuerzas de compresión intentan desplazar las masas unas hacia otras[19]. Las fuerzas de corte que actúan sobre los implantes hacen que se deslicen. Las fuerzas de compresión tienden a mantener la integridad de la interfase

hueso-implante, mientras que las fuerzas de tracción y corte tienden a separar o interrumpir esa interfase. De estas las fuerzas de corte son las más destructivas con los implantes y el hueso, en comparación con otras cargas. En la Figura 2-12 se muestran las fuerzas aplicadas sobre el diente. Las fuerzas son tridimensionales, y están formadas por componentes dirigidos sobre uno o más ejes clínicos de coordenadas: mesiodistal, vestibulolingual y oclusoapical (vertical)[11].

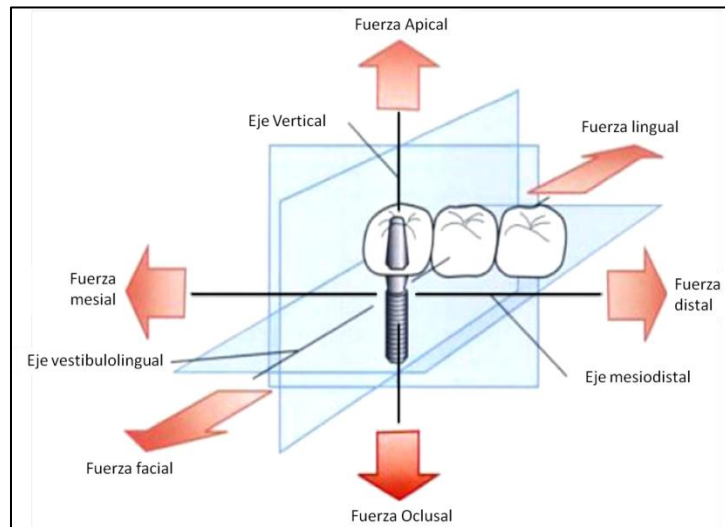


Figura 2-12. Fuerzas aplicadas sobre el diente[11].

En general, el hueso es más fuerte cuando soporta cargas de tracción o compresión sobre su eje mayor. Si el hueso soporta una carga no axial con un ángulo de 30°, la resistencia del hueso a la compresión disminuye un 11% y la resistencia a las fuerzas de tracción se reduce un 25% (Tabla 2-6). En general, el hueso cortical es más fuerte ante la compresión y más débil ante las fuerzas de corte (10).

Tabla 2-6. Resistencia del hueso cortical con relación al ángulo de la carga[20]

Tipo de Fuerza	Resistencia (MPa)	Dirección de la carga
Compresión	197	Longitudinal
	173	30° respecto al eje
	133	60° con respecto al eje
	133	Transversal
Tensión	133	Longitudinal
	100	30° respecto al eje
	60.5	60° respecto al eje
	51	Transversal

Asimismo, el sistema compuesto por la prótesis y el implante reacciona mejor frente a las fuerzas de compresión. Además, los cementos y los tornillos de retención, los componentes del implante y las interfaces entre el hueso y el implante se acomodan mejor a las fuerzas de compresión que a las de tracción o corte.

Por otro lado, el módulo de elasticidad se relaciona directamente con la densidad del hueso (Figura 2-13). Incluso el hueso trabecular para cada uno de los grados de densidad ósea tiene un módulo diferente[19].

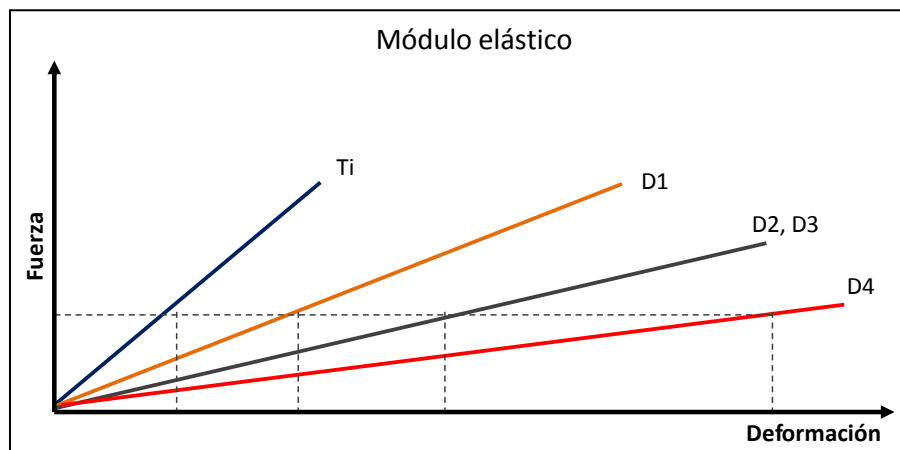


Figura 2-13. Gráficas esfuerzo-deformación para diferentes tipos de huesos comparados con el comportamiento mecánico de un implante de Titanio. El módulo de elasticidad varía con cada densidad ósea[19].

2.3 ¿Qué es un biomaterial?

Paralelamente a los avances alcanzados, la definición de biomaterial ha sufrido modificaciones para ser cada vez más coherente con los nuevos conocimientos que han permitido el desarrollo y aplicación de materiales de naturaleza diversa. Es así como, definiciones ampliamente aceptadas como la expuesta en la Conferencia de Chester de la Sociedad Europea de Biomateriales en 1986 [21] que define a un biomaterial como aquel material no vivo utilizado en un aparato médico y concebido para interactuar con sistemas biológicos, no abarca los materiales producto de la ingeniería de tejidos. En estos, las células son cultivadas en andamios (*scaffolds*) para que, con la colonización celular adecuada, construyan un tejido igual al que se desea reemplazar. Por tanto, es razonable pensar que la definición de biomaterial deber ser ahora más amplia incluyendo además a los materiales que, diseñados para interactuar con sistemas biológicos, poseen elementos vivos en su estructura. Por tanto, sin las palabras “no vivo” en la definición previa, esta se hace más general. Teniendo en cuenta que el material estudiado en este trabajo corresponde a la definición inicialmente expuesta, se omite en esta revisión a los

materiales y procedimientos propios de la medicina regenerativa e ingeniería de tejidos[22],[23].

La definición dada en la conferencia de Chester en 1986 fue complementada en 1991, para incluir otros aspectos dejados por fuera en la definición anterior. Establece que, los biomateriales se definen como aquellos materiales (vivos o no, naturales o artificiales, orgánicos o inorgánicos) capaces de interactuar interfacialmente con sistemas biológicos (tejidos y/o fluidos) con el fin de evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del organismo[21].

2.4 Requerimientos de biomateriales para el reemplazo del hueso

Más allá de las definiciones, la manera más efectiva de entender lo que es un biomaterial es a través del análisis de los requerimientos que debe cumplir para ser aplicado satisfactoriamente. Estos requerimientos están determinados por la naturaleza del tejido que se quiere reemplazar y su entorno funcional. En el caso particular de biomateriales para el reemplazo de hueso, se debe tener en cuenta que el material a reemplazar es un tejido denominado duro, evidente por comparación con otros tejidos, con una rigidez relativamente baja, 12 a 20 GPa, según la dirección [24], y una resistencia mecánica longitudinal de unos 130 MPa[24], de la cual es responsable fundamental la hidroxiapatita, comúnmente abreviada como OHAp, HA ó $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, que es su fase mineral. Las fibras de colágeno, esencialmente tipo I, sirven de substrato de la fase mineral (Figura 2-9), equilibrando su baja elasticidad y tenacidad. La fase viva del hueso la representan varios tipos de células (osteoblastos, osteoclastos, osteocitos y de revestimiento) en una matriz extracelular compuesta fundamentalmente por colágeno tipo I. Como se dijo anteriormente, la complejidad de la estructura del hueso es la responsable de su comportamiento mecánico particular: anisótropo, heterogéneo, no-lineal, viscoelástico y termoreológicamente complejo[25]. A todo esto se debe sumar la presencia de un ambiente fisiológico circundante altamente agresivo. Cabe destacar que las propiedades mecánicas antes mencionadas de hueso cortical ó compacto, capa exterior del hueso, cambian drásticamente en el caso del hueso trabecular o esponjoso, capa interna del hueso, tal que la elasticidad se encuentra típicamente entre 0.010 y 2GPa [26] y la resistencia a compresión, lineal y fuertemente correlacionada con la elasticidad, está en el rango de 0.1 a 30MPa [27, 28].

Por lo tanto, el material candidato para el reemplazo de hueso debe ser resistente a la corrosión en el ambiente fisiológico, biocompatible, bioadherente (crecimiento del hueso en contacto), biofuncional (propiedades mecánicas adecuadas, especialmente resistencia a fatiga y módulo de Young cercano al del hueso), conformable y disponible[29]. De estas exigencias, es sin duda la biocompatibilidad, la condición fundamental que debe cumplir el material, que no debe ser considerada una propiedad intrínseca, sino el resultado de la interacción de propiedades intrínsecas con el tejido receptor y su entorno biológico. Es indispensable entonces que esta interacción sea positiva o por lo menos que no sea

nociva para el tejido circundante y, por tanto, para el resto del organismo, permitiendo de esta manera que el material sea biocompatible.

Como en el caso del término biomaterial, se pueden encontrar en la literatura varias definiciones de biocompatibilidad, la mayoría con una ilustración acertada del concepto. La idea principal de biocompatibilidad esta expresada de manera precisa en la definición consensuada en la conferencia de Chester[21], estableciendo que biocompatibilidad es la *capacidad de un material de ser utilizado con una respuesta apropiada del tejido receptor en una aplicación específica*. Esta definición queda adecuadamente complementada con la norma ISO10993-1 [30] en la cual se presentan las pautas para la evaluación sistemática *in vivo* de un material del cual se quiere saber su biocompatibilidad. La evaluación de la “reacción a cuerpo extraño” del tejido receptor después de un mes de implantación es considerada como una manera práctica de estimar la biocompatibilidad de un material, especialmente útil a nivel clínico[31].

Otro requisito que deben cumplir los biomateriales es la osteoconductividad [32, 33], la cual es la habilidad que tiene el tejido óseo de crecer sobre la superficie del implante.

2.5 Clasificación de biomateriales

Los biomateriales suelen clasificarse bajo diferentes criterios como son su composición química, su aplicación práctica, su nivel de toxicidad y medio de implantación, su tiempo de permanencia, su función, su estructura y su origen. Los biomateriales también pueden clasificarse como biomateriales de primera, segunda y tercera generación.

La Figura 2-14, muestra un esquema que muestra distintos aspectos para clasificar los biomateriales.

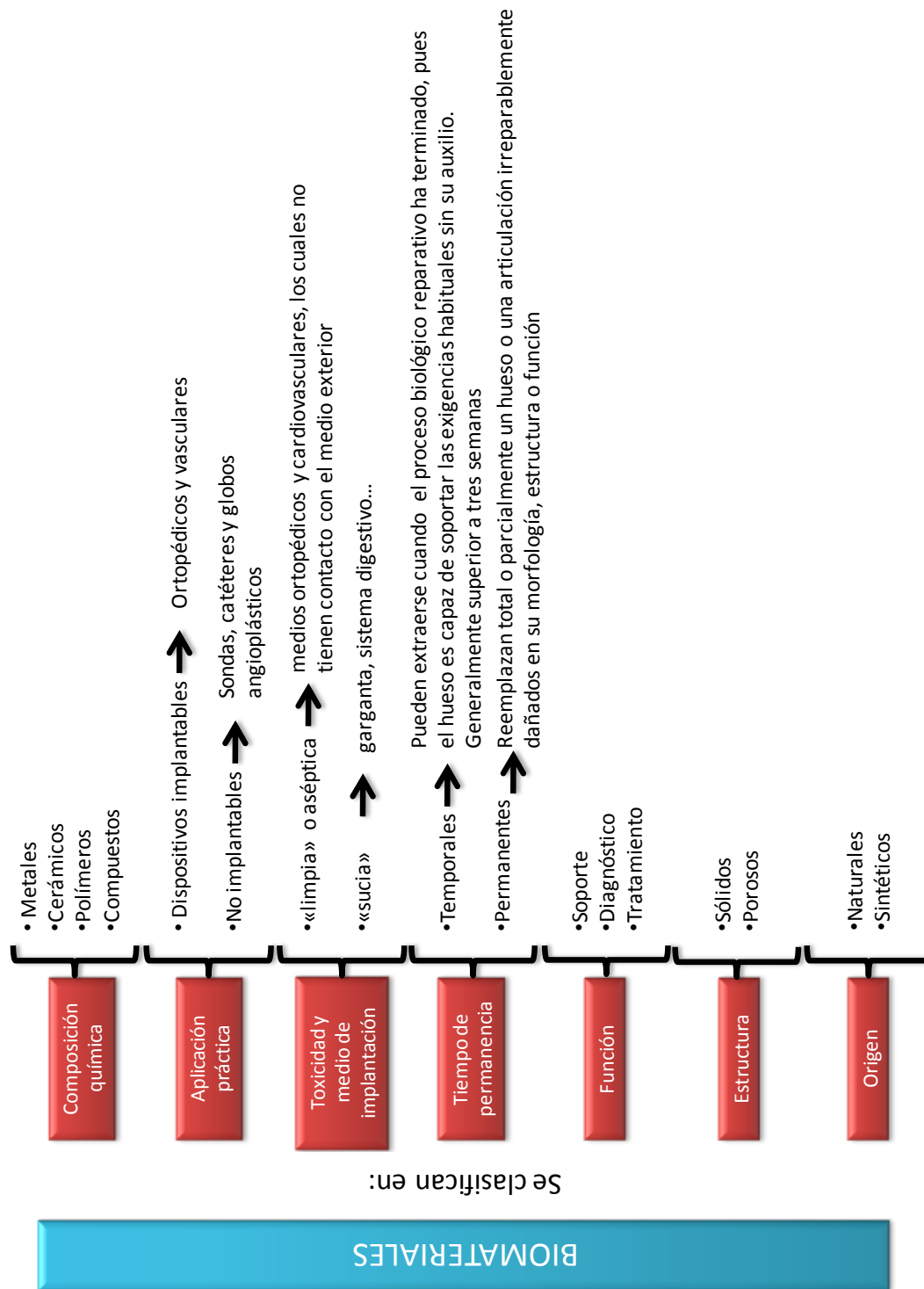


Figura 2-14. Cuadro sinóptico de la clasificación de biomateriales.

2.5.1 Clasificación según la respuesta del hueso

La evaluación de un material para ser usado en implantes o prótesis pasa necesariamente por el análisis del tipo de reacción que induce en la intercara biomaterial- tejido, la cual a su vez, determina el mecanismo de adhesión al tejido. Es ampliamente aceptado que ningún material probado hasta ahora en un tejido vivo puede considerarse totalmente inerte ya que se ha demostrado que todos generan una respuesta en dicho tejido, afectando invariablemente el proceso normal de curación. Generalmente se acepta la existencia de cuatro clases de respuesta tisular y cuatro formas de adhesión del biomaterial al tejido[34]. Las Tabla 2-7 y Tabla 2-8, resumen de manera precisa tanto las clases de respuesta como las formas de adhesión asociada.

Tabla 2-7. Tipos de respuestas del tejido al implante [34]

Tipo de Material	Respuesta biológica
Tóxico	Tejido circundante muere
No-tóxico y biológicamente inactivo (casi inerte)	Formación de un tejido fibroso de espesor variable.
No-tóxico y biológicamente activo (bioactivo)	Formación de un enlace interfacial
No-tóxico y se disuelve	El tejido circundante lo reemplaza.

Tabla 2-8. Tipos de adhesión biocerámico-tejido y su clasificación [34]

Tipo de adhesión	Ejemplo
Los cerámicos densos, no-porosos, casi inertes, se adhieren por crecimiento del hueso en las irregularidades superficiales por cementación del implante en el tejido o por ajuste a presión dentro del defecto ("fijación morfológica").	Al ₂ O ₃ (mono y policristalina)
En los implantes inertes y porosos el hueso crece al interior y la adhesión es de tipo mecánica ("fijación biológica")	Al ₂ O ₃ (policristalina) y metales porosos recubiertos de hidroxiapatita.
Los cerámicos, vidrios y vitrocerámicas densos, no-porosos y reactivos superficialmente se adhieren directamente por enlace químico con el hueso ("fijación bioactiva").	Vidrios y vitrocerámicas bioactivas e hidroxiapatita.
Los cerámicos degradables, densos, no- porosos (o porosos), están diseñados para ser reemplazados lentamente por el hueso.	Sulfato de calcio, fosfato tricálcico, sales calcio- fosfato

Varios conceptos se han propuesto evaluar la respuesta de un biomaterial, uno de ellos es el concepto de *osteogénesis*, formación de hueso por crecimiento o por reparación

debido a la actividad de los osteoblastos. Este concepto ha sido propuesto como el método más conveniente para evaluar la respuesta del hueso a los biomateriales utilizados para su reemplazo [35]. Por tanto, a partir del análisis de los patrones de osteogénesis los biomateriales se dividen en tres clases (Tabla 2-9). Nótese que esta clasificación es complementaria a la presentada previamente en función de la reacción interfacial, ya que la forma en la cual el hueso crece es consecuencia de la reacción del tejido en la intercara. Es por esto que el acero inoxidable es considerado un material biotolerante, según la osteogénesis que induce, pero estaría en una clasificación intermedia entre no-tóxico y bioinerte, según la reacción interfacial con el tejido. Esto debido a la posibilidad de liberación de iones y reacciones alérgicas asociadas a su composición química[36].

Tabla 2-9. Biocompatibilidad de algunos materiales según su patrón de osteogénesis[35].

Patrón de osteogénesis	Biomateriales	
Osteogénesis intervenida	Acero inoxidable Vitallium, PMMA	Materiales biotolerantes
Osteogénesis por contacto	Titanio y aleaciones, carbono, alúmina, circonia, titania, nitruro de titanio, nitruro de silicio	Materiales bioinertes
Osteogénesis por enlace	Vidrios y vitrocerámicos bioactivos, hidroxiapatita	Materiales bioactivos

Por lo tanto, se utiliza a continuación la clasificación según el patrón de osteogénesis para presentar una revisión de dichos materiales. Al final, se hace una breve mención de los materiales no-tóxicos y biodegradables, los cuales no están incluidos en la clasificación según la osteogénesis. La descripción de los biomateriales bioactivos, los cuales presentan osteogénesis de enlace, se hace de manera separada más adelante, teniendo en cuenta su relevancia en el material estudiado en este trabajo.

Materiales biotolerantes. Los biomateriales biotolerantes se caracterizan por que, una vez implantados, se ven rodeados por una capa delgada de tejido fibroso. Además, su composición química y propiedades superficiales pueden dar lugar a reacciones adversas del tejido circundante, debido a la liberación de iones al medio o de residuos particulados[35]. El acero inoxidable es sin duda el más representativo de los biomateriales biotolerantes para el reemplazo de hueso, siendo también el primer material metálico utilizado con relativo éxito para este propósito [37]. Otro ejemplo son las aleaciones base Co-Cr, representativas de las aleaciones de Co utilizadas para aplicaciones biomédicas. Estas tienen mayor resistencia al desgaste que los aceros inoxidables y las aleaciones de titanio, por lo cual son más adecuadas para la cabeza de la prótesis. El polimetilmetacrilato (PMMA, cemento óseo) utilizado para la fijación de prótesis de cadera, es considerado también como biomaterial biotolerante. Esto se debe a

que existe siempre la posibilidad de la formación de la cápsula de tejido fibroso en varias regiones de la intercara PMMA-hueso debido a factores como la toxicidad del monómero libre metilmetacrilato, necrosis del hueso por las altas temperaturas de polimerización o devascularización durante la preparación del canal en el hueso[38].

Biomateriales bioinertes. Como se ha mencionado previamente, en la actualidad ningún material de los utilizados para implantes puede considerarse *inerte* ya que todos inducen una respuesta en el tejido vivo (Tabla 2-7 y Tabla 2-8).

Desde el punto de vista de la respuesta en la intercara implante-tejido, los biomateriales bioinertes se caracterizan por no reaccionar de manera apreciable con el tejido (considerados química y biológicamente inactivos), permitiendo la formación de una capa de tejido fibroso de espesor variable [34]. Como consecuencia, la adhesión del implante es exclusivamente mecánica produciéndose la denominada “fijación biológica”. El espesor de la cápsula fibrosa puede variar dependiendo del material y de la extensión del movimiento relativo.

Desde el punto de vista del patrón de osteogénesis, los biomateriales bioinertes permiten una “osteogénesis por contacto” en la cual el hueso crece de manera ordenada en contacto directo con el implante generalmente con un espesor mínimo de capa de tejido fibroso[35]. Esto es equivalente al concepto de osteointegración utilizado por primera vez por Brånemark [39] para describir el comportamiento de implantes dentales de titanio en contacto con el hueso: aposición íntima del hueso con respecto al implante de titanio sin tejido intermedio. Esta definición de osteointegración supone la no presencia de tejido fibroso, al observar la intercara implante-hueso al microscopio óptico con una resolución de 0.5 mm. Sin embargo, numerosos trabajos posteriores al trabajo de Brånemark, con instrumentos de mayor resolución, han corroborado la existencia de una delgada capa de tejido fibroso, modificando la concepción que inicialmente se tenía de la osteointegración [40].

En la Tabla 2-10 se resumen las principales aplicaciones y propiedades de los biomateriales bioinertes utilizados para implantes.

Biomateriales reabsorbibles. Los biomateriales reabsorbibles están diseñados para degradarse gradualmente con el tiempo y, por tanto, para ser reemplazados por el tejido receptor. A pesar de que este es el concepto ideal para el reemplazo de cualquier tejido, el desarrollo de biocerámicos reabsorbibles funcionalmente óptimos presenta una serie de complicaciones asociadas fundamentalmente a la dificultad para ajustar las velocidades de reabsorción con las de sustitución por tejido nuevo y al mantenimiento de la resistencia y de la estabilidad interfacial durante el periodo de degradación [41]. Casi todos los biocerámicos reabsorbibles son variaciones de fosfato de calcio y su carácter biodegradable radica en su similitud con la fase mineral del hueso que consiste básicamente en iones calcio y fosfato, con trazas de magnesio, carbonato, hidroxilo, cloruro, fluoruro y citrato[34].

Tabla 2-10. Aplicaciones y propiedades de los materiales bioinertes más comunes[5].

MATERIALES	APLICACIONES	PROPIEDADES
Aleación Co-Cr	Vástago, bola y copa de las prótesis de cadera.	Rígido, duro y resistente al desgaste.
Aleación de Titanio	Vástago, recubrimiento poroso, soporte para el UHMWPE	Baja rigidez
Titanio puro (c.p).	Implantes dentales, recubrimiento poroso	Excelente oseointegración
Hidroxiapatita	Recubrimiento	Rápida oseointegración, degradación a largo plazo.
Alúmina	Bola y copa	Dura, frágil, elevada resistencia al desgaste.
Circonia	Bola	Alta tenacidad, elevada resistencia al desgaste,
UHMWPE	Copa y plato de la tibia en prótesis de rodilla	Frágil, baja resistencia a tracción, baja resistencia a fatiga.
PMMA	Fijación con cemento óseo	Frágil, baja resistencia a tracción, baja resistencia a fatiga.

2.6 Propiedades de los biomateriales usados en la actualidad

El ambiente del cuerpo es altamente corrosivo y puede degradar al material implantado, lo cual daría lugar a la liberación de moléculas o iones dañinos. Por lo tanto, la principal característica a tener en cuenta es la biocompatibilidad, es decir, la estabilidad química, resistencia a la corrosión y no ser carcinogénico ni tóxico cuando se usa en el cuerpo humano. Una vez que la biocompatibilidad ha sido establecida, la segunda característica importante es que sea capaz de soportar tensiones grandes y cíclicas en el ambiente altamente corrosivo del cuerpo humano. Por ejemplo, una persona promedio puede experimentar entre 1 y 2.5 millones de ciclos de tensión en su cadera cada año, a causa de sus actividades normales diarias. Esto se traduce en un total entre 50 y 100 millones de ciclos de tensión en un periodo de 50 años. Por lo tanto el biomaterial debe ser fuerte y resistente a la fatiga y al desgaste en un ambiente altamente corrosivo.

Los biomateriales poliméricos ampliamente utilizados en clínica, deben su éxito a las enormes posibilidades que presentan, tanto en variedad de compuestos, como en ofrecer la posibilidad de fabricarlos de muy distintas maneras, con características bien determinadas, y con facilidad de conformarlos en fibras, tejidos, películas o bloques. Pueden ser tanto naturales como sintéticos y, en cualquier caso, se pueden encontrar formulaciones bioestables, esto es, con carácter permanente, particularmente útiles, para sustituir parcial o totalmente tejidos u órganos lesionados o destruidos, y biodegradables, esto es, con carácter temporal, por tanto, con una funcionalidad adecuada durante un tiempo limitado, el necesario mientras el problema subsista.

Los principales polímeros empleados en aplicaciones médicas y farmacológicas son: (el número que sigue a cada uno de ellos representa la participación porcentual de éste en el total de los polímeros que se usan como biomateriales) el polietileno de baja densidad LDPE (acrónimo de *Low Density Poly Ethylene*) 22%, el policloruro de vinilo PVC 20%, el poliestireno PS 20%, el polietileno de alta densidad HDPE (acrónimo de High Density Poly Ethylene) en el que los monómeros de etileno están asociados en forma de cadenas lineales 12%, el polipropileno PP 10%, los poliésteres termorrígidos 4%, los poliuretanos PU 2%, los acrílicos 2%, el nylon (poliacetato) 2%, epoxis 1% y otros (poliacetales, celulósicos, poliésteres termoplásticos, policarbonatos, polisulfonas, siliconas, resinas urea-formaldehído) en un 5%.

En cuanto a los biomateriales cerámicos, éstos suelen tener gran estabilidad química frente al oxígeno, el agua, los medios ácidos, alcalinos y salinos, y los solventes orgánicos. Además, son muy resistentes al desgaste y generalmente se comportan como buenos aislantes térmicos y eléctricos. Todas estas propiedades son ventajosas para su aplicación como biomateriales. Los materiales cerámicos han adquirido recientemente una gran importancia como candidatos para la fabricación de implantes. Los principales dentro de esta categoría son la alúmina (monocristal de óxido de aluminio), el carbón pirolítico, la hidroxiapatita (fosfato de calcio hidratado) y los vitrocerámicos basados en $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ y algunos en MgO y K_2O [42].

Por su parte, los metales se usan ampliamente en muchas aplicaciones biomédicas. Ciertas aplicaciones son específicas para sustituir tejidos dañados o defectuosos a fin de restablecer una función, por ejemplo, las aplicaciones ortopédicas en las cuales una parte o la totalidad de un hueso o articulación es sustituida o reforzada con aleaciones metálicas. En las aplicaciones de odontología, los metales se usan como material de relleno para obturaciones, en tornillos de soporte para implantes dentales y como material de sustitución dental. Las aleaciones metálicas, que sustituyen tejidos biológicos dañados, restablecen las funciones o están en contacto constante e intermitente con los fluidos corporales, se conocen como biomateriales metálicos o biometales. Cabe aclarar, que los metales usados en instrumentos médicos, dentales y quirúrgicos, así como en prótesis externas, no se consideran como biometales porque no están expuestos a los fluidos corporales de manera continua o intermitente. De los biomateriales metálicos, cabría señalar, en términos generales, que el número de elementos metálicos que se utilizan en la fabricación de implantes es muy limitado, si tenemos en cuenta que más de tres cuartas partes del sistema periódico lo son. El primer requisito para su utilización es que sean tolerados por el organismo, por lo que es muy importante la dosis que puedan aportar a los tejidos vivos. Otro requisito también imprescindible es que tengan una buena resistencia a la corrosión. La corrosión es un problema general de los metales, más aún si están inmersos en un medio hostil como es el organismo humano, y a temperaturas del orden de 37°C . Sin embargo, algunos metales se escapan, por lo menos en principio, a este problema, como son los metales preciosos. Otros, forman una capa de óxido en su superficie, por pasivación, protegiendo el interior del metal al evitar que avance la corrosión, como ocurre con el titanio.

La Tabla 2-11 muestra un resumen general de las propiedades de los biomateriales y algunas de sus aplicaciones y la Tabla 2-12 muestra un resumen más específico de algunas propiedades mecánicas de biomateriales.

Tabla 2-11. Biomateriales, propiedades y aplicaciones[5].

BIOMATERIAL		PROPIEDADES	APLICACIONES
Metales y aleaciones	Aceros inoxidables, aleaciones de Titanio (Ti), de cobalto (Co), Nitinol	Alta densidad, resistencia mecánica al desgaste, impacto, tensión y compresión, baja biocompatibilidad, resistencia a la corrosión	Implantes y fijaciones ortopédicas con tornillos, placas, alambres, varillas, clavos, implantes dentales
	Cobre (Cu)	Se corroe en el útero	Dispositivos anticonceptivos
	Amalgamas y aleaciones dentales	Biocompatibles con saliva	Implantes dentales y reparaciones
	Espirales vasculares elásticas (stents)	Biocompatibles con sangre	Reparación de venas y arterias
Plásticos (Polímeros)	Goma sintética, polietileno, polipropileno, acrílicos, teflón	Baja densidad y resistencia mecánica, facilidad de fabricación, formación de biopelículas	Suturas, sustitución de arterias y venas, restauración máxilofacial: nariz, oreja, mandíbula, dientes; tendón artificial. Cirugía plástica estética
	Dacrón, Nylon (poliéster)		Hilos de suturas
Cerámicos	Óxidos metálicos, alúmina (Al ₂ O ₃), zirconia (ZrO ₂), óxido de titanio (TiO ₂), fibra de carbono, apatita artificial. Recubrimientos	Buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inertes, alta resistencia a la compresión, alta densidad y dureza, dificultad de mecanizado y fabricación	Prótesis de caderas, dientes cerámicos, cementos
Compuestos	Metal cubierto con cerámica: Ti con hidroxiapatita porosa. Material cubierto con carbón o diamante	Buena compatibilidad, inertes, alta resistencia a la corrosión y a la tensión. Falta de consistencia en la fabricación del material	Implantes ortopédicos reforzados con fibras de carbono, válvula artificial cardíaca, restauración de articulaciones

Tabla 2-12. Propiedades mecánicas de los biomateriales[5].

Material	Densidad (g/cm ³)	Resistencia a compresión (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Tenacidad (MPa·m ^{1/2})
Hueso natural	1.8-2.1	130-180	3-20	3-6
Ti y aleaciones	4.4-4.5	590-1117	55-117	55-115
Aleaciones de Co-Cr-Mo	8.3-9.2	450-1896	200-253	100
Acero inoxidable	7.9-81	170-310	189-205	50-200
Magnesio	3.1	65-100	41-45	15-40
Polietileno de alta densidad (HDPE)	0.94-0.96	25	1-2	-
Polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE)	0.41-0.49	28	1	20
Politetrafluoroetileno (PTFE)	2.1-2.3	11.7	0.4	-
Polimetilmetacrilato (PMMA)	1.16	144	4.5	1.5
Circonio	6.1	2000	220	9 (MN·m-3/2)
Alúmina	3.98	4000-5000	380-420	3-5
Biovidrio	2.7	1000	75	-
Hidroxiapatita	3.1	600	73-117	0.7
Cerámica vidrio A W	-	1080	118	1.9-2

2.7 Principales materiales metálicos usados como biomateriales

Los metales puros como el Co, Cu y Ni, son considerados tóxicos en el cuerpo humano[14]. Por otro lado, metales puros como el Pt, Ti y Zr tienen altos niveles de biocompatibilidad. Metales como el Fe, Al, Au y Ag tienen biocompatibilidad moderada. Algunos aceros inoxidables y aleaciones Co-Cr tienen también compatibilidad moderada. En la práctica la mayoría de metales usados para aplicaciones de soporte de cargas en el cuerpo humano son los aceros inoxidables, las aleaciones base cobalto, y las aleaciones

de titanio. Estos metales tienen una biocompatibilidad aceptable y resistencia en términos de soporte de cargas; sin embargo, ninguno posee todas las características necesarias para una aplicación específica. En la Tabla 2-13 se muestran las propiedades de los principales biomateriales metálicos.

Tabla 2-13. Propiedades de metales seleccionados usados en aplicaciones ortopédicas[43].

Material	Designación ASTM	Estado	Módulo elástico (GPa)	Límite elástico (MPa)	Resistencia última (MPa)	Límite de fatiga (MPa)
Aceros Inoxidables	F55, F56,	Recocido	190	331	586	241-276
	F138, F139	30% trabajado en frío Forjado en frío	190 190	792 1213	930 1351	310-448 820
Aleaciones de cobalto	F75	Fundido, recocido Hip	210 253	448-517 841	655-889 1277	207-310 725-950
	F799	Forjado en caliente	210	896-1200	1399-1586	600-896
	F90	Recocido 44% de trabajo en frío	210	448-648	1896	951-1220 586
	F562	Forjado en caliente Forjado en frío, envejecido	232 232	965-1000 1500	1206 1795	500 689-793
Aleaciones de Titanio	F67	Forjado en frío	110	485	760	300
	F136	Forjado, recocido Forjado, tratado térmicamente	116 116	896 1034	965 1103	620 620-689

A continuación se describen los materiales metálicos más empleados en el reemplazo del hueso.

Aceros inoxidables austeníticos. Los aceros inoxidables austeníticos 316L (18 Cr, 14 Ni, 2.5 Mo-F138) son los más usados en aplicaciones ortopédicas. Este metal es popular debido a su relativo bajo costo, y que puede ser fácilmente deformado con técnicas de deformación existentes. El tamaño de grano ASTM adecuado debe ser menor o igual a 5. A menudo este metal se usa en un estado de trabajo en frío del 30% para mejorar el límite elástico, la resistencia a la rotura final y la resistencia a la fatiga cuando se compara con el material en estado de recocido. El principal inconveniente es que este metal no es

adecuado para largos periodos de tiempo debido a su limitada resistencia a la corrosión en el cuerpo humano. Como resultado, las aplicaciones más efectivas son en tornillos para huesos, placas, clavos intramedulares para huesos y otros dispositivos de fijación temporal. En la Figura 2-15 se muestra un ejemplo de una fractura en la cual se utilizaron una placa para huesos y numerosos tornillos con propósitos de estabilización. Estos componentes pueden retirarse una vez el paciente se ha rehabilitado.

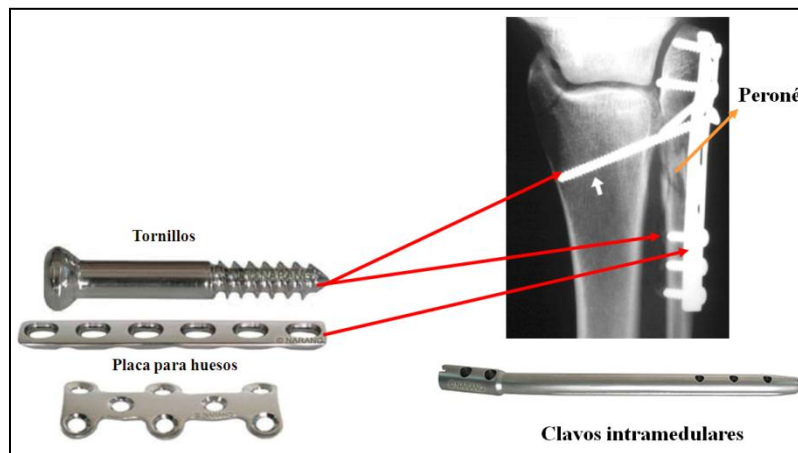


Figura 2-15. Reducción de una fractura de peroné mediante una placa de compresión y tornillos aplicados al hueso. (©Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.)

Aleaciones a base de Cobalto. Existen cuatro tipos de aleaciones a base de cobalto usadas en implantes ortopédicos: aleación fundida de Co-28 Cr-6 Mo (ASTM F 75), aleación forjada Co-20 Cr-15 W-10 Ni (ASTM F 90), aleación fundida Co-28 Cr-6 Mo, tratado térmicamente (ASTM F 799), y aleación forjada Co-35 Ni-20 Cr-10 Mo (ASTM F 562). Como en el caso de los aceros inoxidables, el alto porcentaje de Cr en estas aleaciones promueven la resistencia a la corrosión a través de la formación de una capa pasivada. Se debe señalar que la resistencia a la corrosión a largo plazo de estas aleaciones es mucho mayor que la del acero inoxidable, lo cual las hace notablemente más biocompatibles.

La aleación F75 es una aleación fundida que produce un tamaño de grano grueso y también tiende a crear una microestructura nucleada (estructura fuera de equilibrio). Estas dos características son indeseables en las aplicaciones ortopédicas porque dan por resultado un componente débil. La aleación F799 tiene una composición similar a la de la aleación F75, pero se forja para darle su forma final en una serie de pasos. Las primeras etapas de forja son realizadas en caliente para permitir un flujo significativo, y las etapas finales son realizadas en frío para promover el endurecimiento. Esto mejora las características de resistencia de la aleación, en comparación con la F75.

La aleación F90 contiene un nivel significativo de Ni y W para mejorar sus características de fabricación y maquinabilidad. En el estado recocido, sus propiedades corresponden a las de la aleación F75, pero con 44% de trabajo en frío, su límite elástico, resistencia máxima, y resistencia a la fatiga casi duplican a las de la F75. Sin embargo, hay que tener cuidado para lograr que las propiedades sean uniformes en todo el componente porque de lo contrario este fallará de forma inesperada. Finalmente, las aleaciones F562 tienen una combinación mucho más efectiva de resistencia, ductilidad, y resistencia a la corrosión. Esta aleación es trabajada en frío y endurecida por envejecimiento hasta un límite elástico superior a los 1795 MPa, manteniendo a su vez una ductilidad de casi 8%. Debido a esta combinación de resistencia a la corrosión de largo plazo y dureza, estas aleaciones se usan a menudo en dispositivos de fijación permanente y en componentes de articulaciones de reemplazo (Figura 2-16).



Figura 2-16. Prótesis de cobalto y cromo para reemplazar una rodilla. Observe que el componente femoral descansa sobre el componente tibial [44].

Titanio y aleaciones basadas en titanio. Desde su aparición en 1946, El Ti comercialmente puro (Ti c.p) y sus aleaciones han sido reconocidos como los materiales seleccionados para el reemplazo de las estructuras óseas debido a sus excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y propiedades biológicas tales como biocompatibilidad y osteoconductividad [45-49].

El titanio tiene dos modificaciones alotrópicas: α , la cual tiene una estructura hexagonal, densamente empaquetada, y β , que presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo. Los diferentes elementos que forman soluciones sólidas con el titanio se clasifican de acuerdo a su efecto sobre la solubilidad de las fases α o β . Los elementos que

estabilizan la fase α son conocidos como estabilizadores de la fase α (Al, Ga, O, N, C), asimismo, los elementos que estabilizan la fase β son llamados estabilizadores de la fase β (V, Mo, Nb, Fe, Cr, Ni, etc.). Algunos de estos elementos como el Sn y Zr son neutrales, ellos no cumplen la función de estabilizar, sino que entran a formar parte de la solución sólida con el Titanio.

El aluminio es el único estabilizador α de importancia comercial, siendo un constituyente de la aleación de titanio comercialmente puro. El contenido de aluminio está restringido normalmente a un 7% o al 9% en el aluminio comercialmente puro para evitar la precipitación de la fase Ti_3Al , la cual conduce a una fragilización severa.

Recientes descubrimientos en las aleaciones de titanio explotan las excelentes propiedades a altas temperaturas de los intermetálicos Ti_3Al (α_2) y $TiAl$ (γ). El molibdeno, el vanadio, el niobio y el tantalio (isomorfos con el titanio), los cuales son elementos estabilizadores β , son generalmente los aditivos preferidos para las aleaciones comerciales de Titanio. El hierro y el cromo también son adicionados, pero en pequeñas cantidades, aunque estos son estabilizadores β formadores de eutectoides. La Tabla 2-14 muestra la composición de las aleaciones de Titanio. Se observa que las aleaciones de titanio pueden mostrar una amplia variedad de microestructuras dependiendo de la química de la aleación, el procesamiento y el tratamiento térmico aplicado. Esto se debe a que el titanio y sus aleaciones muestran un amplio rango de transformaciones de fase. Algunas de estas transformaciones están relacionadas con las transformaciones alotrópicas α y β , mientras que otras son reacciones de precipitaciones que involucran la formación de fases de transición y equilibrio metaestables que ocurren durante la descomposición de las fases metaestables α y β .

Tabla 2-14. Composición típica de aleaciones de Titanio (%At)[50].

Aleación	Al	Nb	V	Mo	Ta	Zr	Sn	Si	Mn	Cr	Fe	Otros
Aleaciones α												
IMI260	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2 Pd
IMI1317	5.0	-	-	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-
Aleaciones cercanas a α												
Ti-811	8.0	-	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti-6242	6.0	-	-	2.0	-	4.0	2.0	-	-	-	-	-
IMI679	2.25	-	-	1.0	-	5.0	11.0	-	-	-	-	-
TIMETAL 685	6.0	-	-	0.5	-	5.0	-	0.25	-	-	-	-
TIMETAL 834	6.0	0.7	-	0.5	-	3.5	4.0	0.35	-	-	-	0.06 C
Aleaciones $\alpha+\beta$												
IMI318	6.0	-	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti-662	6.0	-	6.0	-	-	-	2.0	-	-	-	0.7	-

Aleación	Al	Nb	V	Mo	Ta	Zr	Sn	Si	Mn	Cr	Fe	Otros
IMI550	4.0	-	-	4.0	-	-	2.0	0.5	-	-	-	-
IMI680	2.25	-	-	4.0	-	-	11.0	0.2	-	-	-	-
Ti-6246	6.0	-	-	6.0	-	4.0	2.0	-	-	-	-	-
Aleaciones β metaestable												
Timet LCB	1.5	-	-	6.8	-	-	-	-	-	-	4.5	-
Ti- 10-2-3	3.0	-	10.0	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-
Betalll	-	-	-	11.5	-	6.0	4.5	-	-	-	-	-
TIMETAL 21S	3.0	2.6	-	15.0	-	-	-	0.2	-	-	-	-
Aleaciones β												
Aleación C	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	15.0	-	-
	-	-	-	40.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-
Aleaciones Ti_3Al (α_2)												
Cercanas a α_2	24.0	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	25.0	8.0	-	2.0	2.0	-	-	-	-	-	-	-
α_2+O	25.0	10.0	3.0	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	25.0	17.0	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
$TiAlNb$ (ortorrómbico)												
	22.0	27.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	22.0	24.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aleaciones $TiAl$ (γ)												
	48.0	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	48.0	2.0	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-
	48.0	4.0	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	48.0	4.0	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	48.0	2.0	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-
Titanio en Balance												

Los símbolos y las definiciones de algunas fases se muestran en la Tabla 2-15 [51]. La última transformación usualmente ocurre en los casos de compuestos de alta aleación, resultando microestructuras muy complejas en dichas aleaciones. Las transformaciones de fase y las microestructuras resultantes en las aleaciones están basadas en intermetálicos ordenados Ti_3Al (α), Ti_2AlNb (O), y $TiAl$ (γ), aunque son muy similares a las aleaciones de Ti convencional en muchos aspectos, aun son mucho más complejas.

Tabla 2-15. Fases observadas en aleaciones de titanio[50].

Símbolo de la fase	Descripción
α	Forma alotrópica del titanio a baja temperatura con una estructura HCP; existe por debajo de la temperatura de transición β
β	Forma alotrópica a alta temperatura con estructura BCC; existe a baja temperatura como una fase meta-estable o estable en aleaciones altamente enriquecidas.
α_2	Ti ₃ Al; existe por encima de un amplio rango de contenido de Al; tiene una estructura hexagonal ordenada DO ₁₉ .
B2/ β_2	Fase BCC con la estructura del CsCl; Ti ₂ AlNb, versión ordenada de la estructura BCC alotrópica de alta temperatura; puede existir a bajas temperaturas como una fase metaestable.
O	Ti ₂ AlNb con una estructura ortorrómbica; puede darse sobre un amplio rango de contenido de Al y Nb.
γ	TiAl con estructura L10; se extiende sobre un amplio rango de contenidos de Al.
α	Fase fuera del equilibrio debido a la transformación martensítica; estructura HCP.
α'	Martensita con estructura ortorrómbica.
ω	Forma alotrópica del titanio a alta presión con estructura hexagonal; ocurre como una transición de fase.
Precipitados intermetálicos	Pueden presentarse muchos precipitados intermetálicos, dependiendo de la aleación (TiZr) ₅ Si ₃ ; Ti ₂ Cu son precipitados prominentes.
B1/ β'	Fases BCC de composición diferente a la matriz; ocurre como un resultado de la separación de fases en las aleaciones β estabilizadas.

Aleaciones de Titanio usadas en aplicaciones biomédicas. Dos generaciones de aleaciones de Ti han sido desarrolladas para aplicaciones biomédicas [52]. La primera generación de aleaciones α y ($\alpha+\beta$) tienen un alto módulo de Young (110 GPa aprox.) y fueron desarrolladas entre 1950 y 1990. La segunda generación son las aleaciones Beta, las cuales tienen un módulo más bajo que la anterior (55-90 GPa), las cuales están en continuo desarrollo desde 1990. La Tabla 2-16 muestra las propiedades del Ti y sus aleaciones en estado monolítico.

Tabla 2-16. Módulo de Young y resistencia a la tensión de aleaciones de Ti usadas en aplicaciones biomédicas[53].

Aleación de Ti/microestructura	Módulo de elasticidad (GPa)	Resistencia a la fluencia (MPa)	Resistencia última a la tensión (MPa)
Primera Generación			
Titanio Comercialmente Puro (α , grado 1-4)	100-105	240-692	785
Ti-6Al-4V ELI ($\alpha+\beta$) grado estándar	112	850-900	895-930
Ti-6Al-7Nb ($\alpha+\beta$), forjado	110	880-950	900-1050
Ti-5Al-2.5Fe ($\alpha+\beta$)	110	895	1020
Segunda Generación			
Ti-13Nb-13Zr (β) forjada	79-84	836-908	973-1037
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF, β)	74-85	1000-1060	1060-1100
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TMZF, β)	55	530	596
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (β) envejecida	65	864	911

Aleación Ti-6 Al-4 V. La aleación Ti6Al4V intersticial extra-baja (ELI) (ASTM F136) y el titanio comercialmente puro (Ti c.p., ASTM F67) son los biomateriales metálicos más ampliamente utilizados en la actualidad. Las aplicaciones principales son prótesis articulares (cadera, rodilla, hombro, etc.) e implantes dentales. El hecho de que la aleación Ti6Al4V y el Ti c.p. cumplan de manera eficiente con las condiciones básicas para la utilización de un biomaterial en el reemplazo de hueso (ver sección 2.4) es la razón para su amplia aceptación a nivel clínico. Cabe resaltar, que la aleación Ti6Al4V es una del tipo alfa+beta ($\alpha+\beta$) y su microestructura depende del tratamiento térmico y de la conformación mecánica previa. Actualmente es la aleación de titanio de mayor uso, tal que más del 50% del titanio producido en el mundo se dedica a su fabricación [54].

Aproximadamente el 80% de la producción se dedica a la industria aeroespacial, un 3% para aplicaciones biomédicas y el resto en los sectores automotriz, químico y marino. Cuando esta aleación es calentada por encima de 1000°C en el campo de la fase β BCC (Figura 2-17), fase termodinámicamente estable, y luego enfriada lentamente a temperatura ambiente, se produce una estructura “Widmanstätten” de dos fases. La fase a HCP, rica en aluminio y pobre en vanadio, precipita como placas ó agujas con una orientación cristalográfica específica dentro de los granos de la matriz β . De otro lado, si el enfriamiento desde la fase β es más rápido, (ej. en aceite), se produce una microestructura tipo acicular debida a la transformación martensítica o bainítica.



Figura 2-17. Ti-6Al-4V, β tratado térmicamente a 1020°C/20min/FC. La microscopía óptica muestra una estructura Widmanstätten α con fase α presente dentro de las fronteras de grano β [50].

Fabricación de implantes a partir de aleaciones de Titanio. Las aleaciones de titanio (incluyendo alfa, beta y alfa-beta comercialmente puras) tienen características mecánicas y de moldeo que son atractivas para diferentes aplicaciones. Lo cierto es que estas aleaciones tienen una notable resistencia a la corrosión, aun en algunos ambientes agresivos como el del cuerpo humano. La resistencia de estas aleaciones a la corrosión es superior, tanto a la del acero inoxidable como a la de las aleaciones cobalto-cromo. Su resistencia a la corrosión proviene de su capacidad para formar una capa protectora de óxido TiO_2 a menos de 535°C.

Desde el punto de vista ortopédico, la excelente biocompatibilidad del titanio, su alta resistencia a la corrosión y su bajo módulo de elasticidad son sumamente deseables. El titanio comercialmente puro (CP-F67) es un metal de solidez relativamente baja y se usa en las aplicaciones ortopédicas que no requieren alta resistencia, como tornillos y grapas para cirugía espinal. Las aleaciones alfa que contienen Al (estabilizador alfa), Sn y/o Zr no pueden endurecerse apreciablemente por tratamiento calórico y, por lo tanto, no ofrecen ventajas significativas sobre las aleaciones CP en las aplicaciones ortopédicas. Las aleaciones alfa-beta contienen tanto estabilizadores alfa (Al) como beta (V o Mo). En consecuencia, una mezcla de las fases alfa y beta coexiste a temperatura ambiente. El tratamiento por solución puede aumentar la resistencia de esas aleaciones entre 30 y 50%, en comparación con el estado recocido. Algunos ejemplos de aleaciones alfa-beta utilizadas en aplicaciones ortopédicas son Ti-6 Al-4 V (F1472), Ti-6 Al-7 Nb y Ti-5 Al-2.5 Fe. La aleación F1472 es la más común en aplicaciones ortopédicas, como el reemplazo de articulaciones completas. Las otras dos aleaciones se usan en vástagos femorales de cadera, placas, tornillos, varillas y clavos.

Las aleaciones beta (que contienen principalmente estabilizadores beta) son excelentes para la forja porque no se endurecen por deformación. Sin embargo, pueden ser tratadas por solución y envejecidas hasta alcanzar niveles de resistencia más elevados que los obtenidos para las aleaciones alfa-beta. De hecho, entre todas las aleaciones de titanio, utilizadas para fabricar implantes ortopédicos, las aleaciones beta son las que tienen el

módulo de elasticidad más bajo (una ventaja médica). Sin embargo, una desventaja desde el punto de vista de las aplicaciones ortopédicas es su baja resistencia al desgaste, su alta sensibilidad a las grietas (reduciéndose así su vida útil en términos de fatiga), y su baja resistencia a la fluencia (aleaciones β no envejecidas). Debido a esto, estas aleaciones no se utilizan en superficies de articulaciones, como las de cadera y rodilla, a menos que reciban un tratamiento superficial mediante procesos de implantación iónica[50].

Aleaciones Níquel-Titanio (Ni-Ti). El NiTi (nitinol) es una aleación intermetálica es una aleación con memoria de forma (SMA) utilizada en aplicaciones biomédicas. Estas aleaciones tienen la capacidad de recobrar una forma previamente definida cuando se les somete al procedimiento de tratamiento térmico apropiado. Al volver a su forma original, estos materiales también pueden aplicar fuerzas. El nitinol es una de las aleaciones SMA que se usan comúnmente en un rango de composiciones de determinado porcentaje de Ni-49 en peso de Ti a un porcentaje de Ti a un porcentaje de Ni-51 en peso de Ti. El nitinol tiene una memoria de forma bajo tensión de 8.5 por ciento aproximadamente, no es magnético, tiene excelente resistencia a la corrosión y mayor ductilidad que otras SMA. Sus aplicaciones incluyen dispositivos de accionamiento en los que el material (1) tiene la capacidad de recuperar libremente su forma original, (2) está totalmente contraído, por lo cual cuando recupera su forma ejerce una fuerza considerable sobre la estructura que la mantenía contraída, o (3) está parcialmente contraída por el material deformable circundante, en cuyo caso la SMA realiza un trabajo. Algunos ejemplos prácticos de dispositivos de accionamientos son: los *stents* vasculares, alambres para frenos de ortodoncia. Además la fase martensítica, tiene excelente capacidad de absorción de energía y gran resistencia a la fatiga, debido a su estructura maclada. Así la fase martensítica se usa como amortiguador de vibraciones y en instrumentos quirúrgicos flexibles para cirugía de corazón con tórax abierto. En la Tabla 2-17 se muestran algunas propiedades del nitinol.

Tabla 2-17. Algunas propiedades del nitinol[54].

Propiedades	Valor de la propiedad
Temperatura de fusión °C (°F)	1300 (2370)
Densidad, g/cm ³ (lb/pulg ³)	6.45 (0.233)
Resistividad, $\mu\Omega \cdot cm$	
Austenita	~100
Martensita	~70
Conductividad térmica, $\frac{W}{m} \cdot ^\circ C$ (Btu/ft · h · °F)	
Austenita	18(10)
Martensita	8.5(4.9)
Resistencia a la corrosión	Similar al acero inoxidable serie 300 o a aleaciones de titanio
Módulo de Young, GPa (10 ⁶ Psi)	
Austenita	~83 (~12)

Propiedades	Valor de la propiedad
Martensita	~28 – 41 (~4 – 6)
Límite elástico, MPa (ksi)	
Austenita	195-690 (28-100)
Martensita	70-140 (10-20)
Carga de ruptura por tensión, MPa (ksi)	895(130)
Temperaturas de transformación, °C(°F)	-200 a 110 (-325 a 230)
Histéresis, $\Delta C(\Delta F)$	~30(~55)
Calor latente de transformación, $\frac{kJ}{kg}$.	
$atom(\frac{cal}{g} \cdot atom)$	167(40)
Memoria de forma bajo esfuerzo	8.5% máximo

2.8 Materiales metálicos porosos

La estabilidad del implante no es solo función de la resistencia sino que también depende de la fijación establecida con los tejidos circundantes [55]. En el pasado, dicha estabilidad se logró principalmente usando tornillos y adhesivos dentales. Sin embargo, más recientemente, ha podido mejorarse la fijación del hueso mediante el crecimiento de tejido óseo dentro y a través de una matriz porosa de metal, uniendo de esta forma el implante al hueso huésped. Otra propiedad importante de los materiales porosos es su bajo módulo elástico. Dependiendo de la porosidad, puede lograrse hacer coincidir el módulo elástico del implante con el módulo elástico del hueso, y de forma más estrecha que con un implante metálico sólido, esto reduce los problemas asociados con el apantallamiento de tensiones. Finalmente, el transporte de fluido fisiológico a través de la matriz porosa es posible, lo cual permitirá el crecimiento del hueso, solo si existe una interconectividad de poros establecida [56, 57].

En los últimos años, una variedad de procesos de fabricación han sido desarrollados, resultando en sustratos de implantes porosos que podrían estar asociados con problemas clínicos no resueltos. Las ventajas de estos materiales han llevado a los investigadores a conducir estudios sistemáticos con el fin de aclarar los aspectos fundamentales de las interacciones entre los materiales porosos y los tejidos duros.

Sin embargo, a pesar del gran progreso que ha sido logrado en materiales ortopédicos, la fijación de los implantes al hueso huésped aun continúa siendo un problema. La diferencia de los módulos de Young de los biomateriales con el hueso circundante ha sido identificada como la razón principal de la pérdida de implantes, seguido por el apantallamiento de tensiones del hueso [55-57]. Sin embargo, los materiales implantados deben ser lo suficientemente fuertes y duraderos para soportar las cargas fisiológicas a través de los años. Por lo tanto, debe encontrarse un balance adecuado entre resistencia y rigidez para lograr una mayor semejanza con el comportamiento del hueso.

Una consideración para lograr esto en aplicaciones médicas ha sido el desarrollo de materiales que exhiban una porosidad superficial importante o una porosidad total en

volumen. La fabricación de materiales porosos ha sido activamente investigada desde 1943, cuando *B. Sosnik* intentó introducir poros en el aluminio añadiendo mercurio a la fundición [58]. En aplicaciones biomédicas el concepto del uso de materiales porosos ya había sido investigado, siendo el trabajo de Weber y White (1972) uno de los primeros en los que se menciona el uso de metales porosos para la oseointegración [59]. Numerosas investigaciones acerca de materiales porosos fueron iniciadas posteriormente a inicios de los años 70 involucrando cerámicos porosos [60, 61], poliméricos [62-66], y materiales metálicos [67-70], las cuales fueron probadas en animales, mostrando ser candidatos potenciales para implantes porosos que podrían permitir el crecimiento del hueso. Aunque los cerámicos exhiben excelente resistencia a la corrosión, la opinión general es que las estructuras cerámicas porosas, tal y como están disponibles hoy en día, no pueden ser empleadas como implantes portadores de carga, debido a su fragilidad intrínseca. Por otro lado, los sistemas porosos poliméricos no pueden soportar las fuerzas mecánicas presentes en la cirugía para el reemplazo de uniones. Esto llevó a los investigadores a enfocarse en metales porosos, basados en materiales metálicos ortopédicos, como resultado de su mayor resistencia a la fatiga y a la fractura característica, las cuales se requieren para aplicaciones de carga y contacto.

Como se mencionó anteriormente, uno de los problemas de mayor preocupación en los implantes metálicos en la cirugía ortopédica es la diferencia del módulo de Young entre el hueso (10-30 GPa) y los materiales metálicos sólidos (entre 110 para el Ti y 230 GPa para las aleaciones Co-Cr). Debido a esta diferencia mecánica, el hueso es cargado de forma insuficiente y llega a sufrir apantallamiento de tensiones, lo cual eventualmente conlleva a la reabsorción ósea. Se ha sugerido que cuando la pérdida de hueso es excesiva, esto puede comprometer el desempeño clínico de la prótesis a largo plazo [71]. Esto podría ser causante de la migración del implante, el aflojamiento aséptico, fracturas alrededor de la prótesis, y puede ocasionar problemas técnicos durante la cirugía de revisión [71]. La relación entre la flexibilidad del implante y la pérdida extensiva de hueso ha sido establecida mediante estudios de casos clínicos y experimentos en animales que confirman que los cambios en la morfología del hueso son resultado del apantallamiento de tensiones y un proceso de remodelación adaptativa subsecuente [72-76].

El titanio y sus aleaciones (Ti6Al4V) tienen un módulo elástico 50% menor que las aleaciones Co-Cr usadas en implantes, por lo cual su uso ayuda a reducir la extensión del apantallamiento de tensiones. Aunque la fabricación de implantes a partir de materiales con un menor módulo elástico puede reducir el apantallamiento de tensiones, la diferencia de rigidez de estos con la rigidez del hueso es sustancial [77]. Una sugerencia para solventar este problema podría ser el uso de materiales porosos en implantes.

La literatura clínica de hace 30 años registra una variedad de enfoques para este fin y muchos investigadores han llevado a cabo estudios con el fin de aclarar los aspectos fundamentales de las interacciones entre los metales porosos y el tejido óseo. Los materiales porosos en la artroplastia implantaria están incrementando ampliamente el interés de los investigadores como una forma de reducir la diferencia de rigidez y lograr una fijación estable a largo plazo por medio del crecimiento completo del hueso. Existen

una serie de revisiones sobre los diferentes recubrimientos porosos y matrices completamente porosas que han sido desarrolladas [65, 78-87].

2.8.1 Retos para los materiales porosos

Una mayor preocupación en el uso de implantes porosos en aplicaciones de cargas elevadas es el efecto que pueden tener los poros de la matriz en la resistencia a fatiga del implante. Estudios han mostrado que tanto las aleaciones Co- Cr como las aleaciones Ti- 6Al-4V experimentan reducciones drásticas en su resistencia a la fatiga cuando se fabrican recubrimientos porosos sobre estructuras de núcleo sólido [88-91]. Ha sido demostrado que la resistencia a la fatiga de las aleaciones Ti- 6Al- 4V con recubrimientos porosos es aproximadamente una tercera parte de la resistencia de una pieza de la misma aleación con una forma equivalente, probablemente esto sea mucho menor en matrices completamente porosas [92]. Un estudio realizado por *Yue et al.*, reveló iniciación de grietas en el sustrato cercano a la región del cuello de sinterización de una partícula al núcleo sólido, usando microscopía electrónica de barrido, y se concluyó que la intensificación de esfuerzos debido a estas regiones de interfase son sitios débiles con respecto a la resistencia a la fatiga. La interfase entre el recubrimiento y el implante tiene geometrías irregulares que pueden actuar como concentradores de esfuerzos. Algunas veces se considera que estos pueden tener un efecto de tipo entalla. Este efecto entalla es una condición localizada que afecta la resistencia del implante en la región del recubrimiento poroso[88]. Para lograr un implante funcionalmente fuerte, el diseño de implantes porosos debe tener en cuenta estas pérdidas en la resistencia del material.

La práctica actual en el diseño de implantes porosos de aleaciones de titanio es evitar los recubrimientos porosos sobre superficies que estarán sometidas a esfuerzos de tensión significativos *in vivo* [93]. *Cook et al.*, mostró que puede lograrse un 15% de mejoras en las propiedades de resistencia a la fatiga de la aleación Ti- 6Al- 4V a través de tratamientos térmicos posteriores a la sinterización que pueden producir microestructuras que son más resistentes a la iniciación y propagación de grietas [94]. Asimismo, mediante la modelación de implantes con recubrimientos porosos usando un enfoque de elementos finitos en el rango elástico lineal, con deformación plana, *Wolfarth et al.*, predijeron un aumento de casi dos veces en la resistencia a la fatiga cuando optimizaron la geometría convencional de los poros [92]. Las propiedades mecánicas de los materiales porosos pueden ser alteradas y optimizadas controlando la porosidad, el tamaño de los poros y su forma, así como la distribución de los poros.

Por otro lado, es comúnmente aceptado que, a largo plazo, el reemplazo total de una articulación está asociado con respuestas adversas del tejido locales y remotas que son mediadas por productos de degradación de los materiales protésicos [95]. Un interés particular se ha centrado en los productos de la degradación de los materiales metálicos para el reemplazo total de una articulación debido a la reconocida toxicidad de algunos elementos contenidos en las aleaciones usadas para implantes. La corrosión puede limitar seriamente la vida a fatiga y la resistencia última del material, ocasionando a la falla

mecánica del implante. Hay una baja pero finita prevalencia de la corrosión relacionada con la fractura en implantes [96]. El incremento de las áreas superficiales, tal como en el caso de los implantes porosos, ha mostrado ser una causa de aumento de las velocidades de corrosión cuando se ensaya el material *in-vitro* comparado con los ensayos realizados a implantes convencionales sin recubrimiento poroso [97, 98]. Esto ha causado gran preocupación acerca de la seguridad a largo plazo de los implantes porosos. El aumento en el desprendimiento de iones metálicos podría incrementar la probabilidad de sensibilización y respuestas alérgicas asociadas en individuos llevando así a la posible formación de tumores [99]. Esta preocupación está dirigida solo a los materiales con porosidad superficial implantados dentro del cuerpo.

Becker et al., estudiaron el comportamiento de la corrosión y las propiedades mecánicas de tres grados de aleaciones médicas; acero inoxidable 316L, y las aleaciones Co-29Cr-6Mo y Ti-6Al-4V, fabricadas usando una ruta de compactación en frío y sinterización para muestras con dos grados de porosidad (30% y 10%)[100]. La aleación Ti-6Al-4V mostró la mejor combinación y fue por lo tanto el material recomendado para fabricar implantes porosos. *Seah et al.*, investigaron la influencia de la morfología de los poros sobre la corrosión [101], estudiando la resistencia a la corrosión de piezas porosas de titanio que fueron fabricadas con métodos de metalurgia de polvos y tenían varias porosidades y diferentes tamaños de poros. Nuevamente, la aleación de acero 316L mostró una pobre resistencia a la corrosión comparada con el titanio. Su principal hallazgo fue que la resistencia a la corrosión disminuía cuando la porosidad era más baja, lo cual se atribuye a la morfología pequeña y aislada de los poros que atrapaba las especies iónicas y restringía el acceso del oxígeno, lo cual cambia los límites de oxígeno disponible para la formación de capas pasivadoras importantes en la resistencia a la corrosión. En los compactos altamente porosos con porosidad abierta e interconectada, el flujo libre de las especies resultó en un material con una mayor resistencia a la corrosión.

También se encontró que los esfuerzos estáticos afectan la resistencia a la corrosión de los materiales porosos. *Bundy et al.*, investigaron la susceptibilidad de liberación de iones metálicos bajo esfuerzo (*SEIR: stress-enhanced ion release*) de diferentes tipos de superficies: pulida, granallada, y una superficie con recubrimiento poroso [102]. Los materiales con recubrimiento poroso mostraron una mayor susceptibilidad al SEIR, lo cual fue inducido por las cargas elásticas *ex vivo* de los materiales. El esfuerzo afectó un número de parámetros de corrosión, pero la disminución de los potenciales de cortocircuito y el incremento de las corrientes de corrosión fueron las situaciones clínicas de mayor relevancia. Puede asumirse entonces, que efectos similares serán encontrados para materiales completamente porosos, donde el área superficial total disponible es mucho mayor. Asumiendo que ocurren efectos similares *in vivo* bajo la aplicación de la carga, puede decirse que los ensayos sobre aleaciones no cargadas *in vitro* podrían subestimar ampliamente el potencial *in vivo* de las velocidades de liberación de iones.

A partir de lo anterior, podría decirse que aparentemente existen numerosos factores conocidos y posibles factores desconocidos que deben ser considerados en la fabricación de materiales porosos, y asimismo deben conocerse los métodos disponibles para el logro

de estas continuas mejoras, con el fin de dirigirlos adecuadamente a estas necesidades. Esta revisión muestra diferentes métodos de fabricación de las espumas metálicas y provee indicaciones de cómo podrían controlarse dichos parámetros.

2.8.2 Tipos de materiales porosos.

Los metales porosos, o espumas metálicas, pueden clasificarse como de celda abierta o de celda cerrada. En las espumas de celda cerrada, cada celda está completamente encerrada por una delgada pared o membrana metálica, en cambio en las espumas de porosidad abierta, las celdas individuales están interconectadas, permitiendo que los tejidos puedan infiltrarse y anclarse a la espuma.

Usualmente, los metales de celda cerrada son el resultado de un proceso de espumado aleatorio, en el cual el tamaño, la forma y ubicación de los poros dentro de la matriz, varía dependiendo de los parámetros del proceso de fabricación. El resultado es usualmente un material poroso con una porosidad limitada y, muy a menudo significativas variaciones en el tamaño y la forma de los poros, aunque una adecuada selección de los parámetros del proceso pueden mejorar la homogeneidad [103].

Existen tres tipos distintos de implantes porosos: (1) con recubrimiento poroso parcial o total y sustrato sólido; (2) materiales completamente porosos; (3) segmentos de metales porosos unidos a una sección metálica sólida. Existen diversas aplicaciones potenciales que pueden utilizar tanto implantes con recubrimiento poroso e implantes completamente porosos, estas incluyen: dispositivos para la fijación espinal, placas de fracturas, alambres, pasadores y tornillos, implantes con ligamentos artificiales adjuntos, implantes cráneo-faciales, implantes maxilofaciales, material para rellenar defectos tumorales.

Los implantes con núcleo sólido y estructuras de recubrimiento poroso son más apropiados cuando el metal poroso por sí solo no provee suficiente resistencia mecánica para soportar las cargas fisiológicas, como es el caso de los implantes dentales, y los implantes para las juntas de artroplastia.

2.8.3 Técnicas de producción de espumas metálicas.

A pesar de que existe una amplia variedad de métodos para producir espumas poliméricas y cerámicas[104], la fabricación de espumas metálicas resulta ser más complicada debido a las elevadas temperaturas de fusión/sinterización y alta reactividad química [105, 106] de los metales. A pesar de esto, existe un amplio rango de procesos que pueden ser aplicados a diferentes aleaciones metálicas. Algunos de estos métodos guardan mucha similitud a las técnicas empleadas para fabricar espumas a partir de líquidos acuosos o polímeros en estado líquido, mientras que otros han sido especialmente diseñados para tomar ventaja de las propiedades características de los metales tales como su capacidad de sinterización o el hecho de que pueden ser depositados eléctricamente [107].

Los métodos de fabricación de metales porosos puede dividirse en cuatro “familias” de procesos [107], clasificadas de acuerdo al estado del metal durante el proceso (Figura 2-18):

- a. Metal líquido,
- b. Estado sólido en polvos o en forma de fibras,
- c. Vapor de metal o compuestos metálicos gaseosos.
- d. Solución de iones metálicos

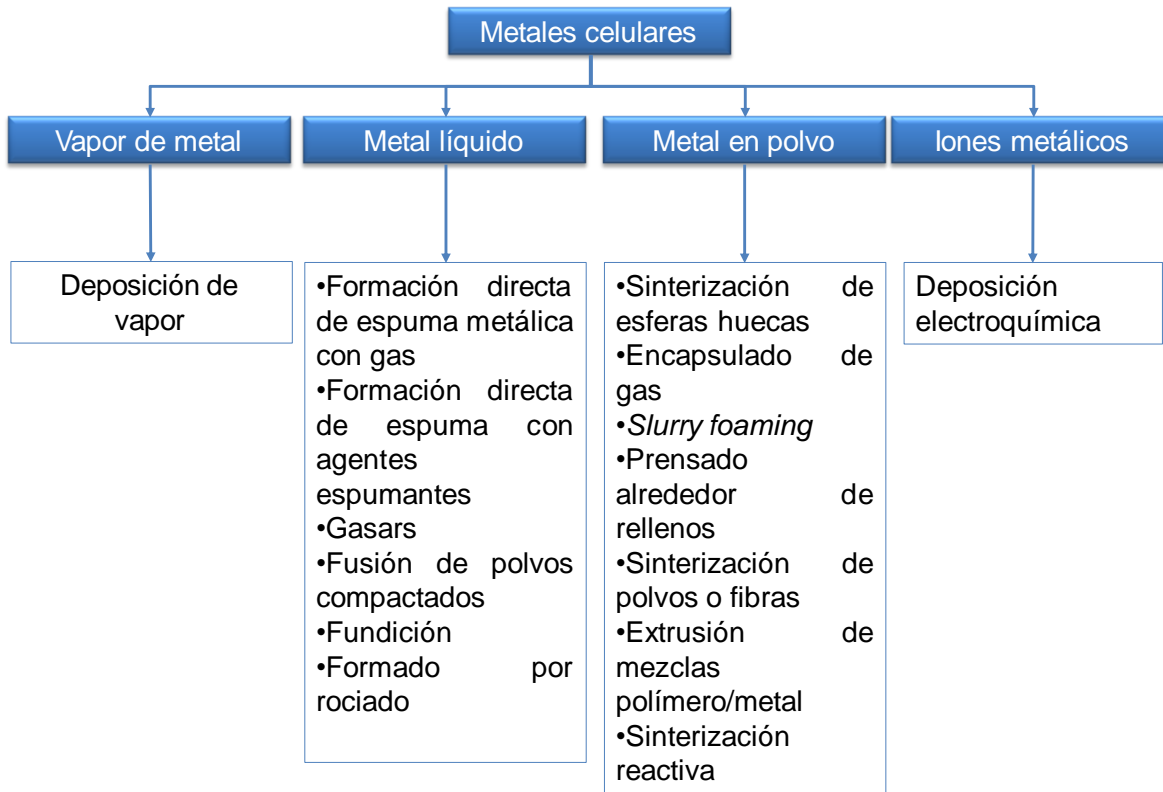


Figura 2-18. Visión general de varias “familias” de métodos de producción de materiales metálicos celulares[107].

Los diferentes procesos varían de acuerdo a la complejidad de la preparación y también del tipo de material poroso que estos producen. Por lo tanto, algunos procesos tales como fundición o técnicas de deposición de vapor [108] tienden a permitir un mayor control sobre el tamaño de los poros, la distribución y la interconectividad. Este método puede producir matrices de celda abierta. Otros procesos involucran descomposición de agentes espumantes en una matriz metálica fundida [107] o en polvo produciendo menores niveles de porosidad y una distribución e interconectividad de poros menos predecible, dando como resultado matrices de celda cerrada.

La Figura 2-19 muestra un resumen de los métodos para producir metales porosos, categorizándolos en estructuras de celda cerrada [69, 107, 109] o abierta [48, 69, 108,

110-118] con distribuciones de poros aleatoria u ordenada. Algunas de las técnicas tienen potencial para producir más de una categoría de materiales porosos y por lo tanto se han colocado con un encabezado distinto.

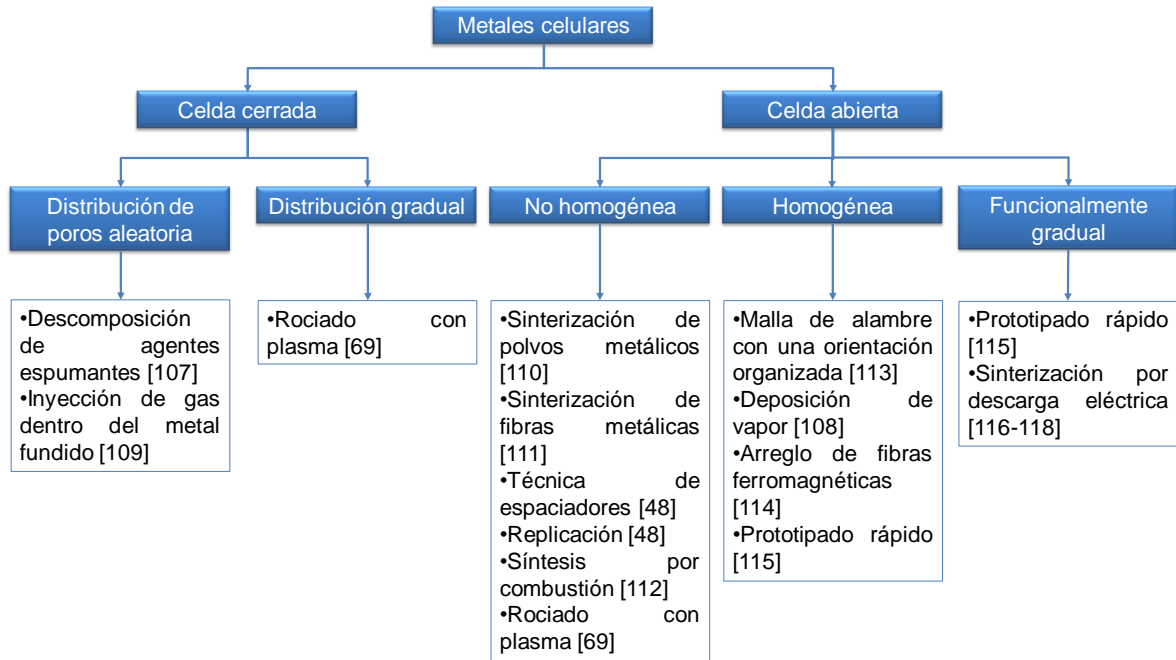


Figura 2-19. Resumen de varios métodos de fabricación de metales porosos y su categorización de acuerdo a la distribución de poros resultante [32]

La Figura 2-20 muestra los procesos empleados para fabricar metales celulares y los rangos de porosidad/densidad que pueden ser logrados [119, 120]. Aunque los rangos de porosidad y densidad son comunes, existen nuevos enfoques que han expandido las capacidades de los procesos existentes. Para las aplicaciones de producción de estructuras de tejidos duros, es ampliamente conocido que se requiere una porosidad interconectada en el rango de 100-400 μm [121].

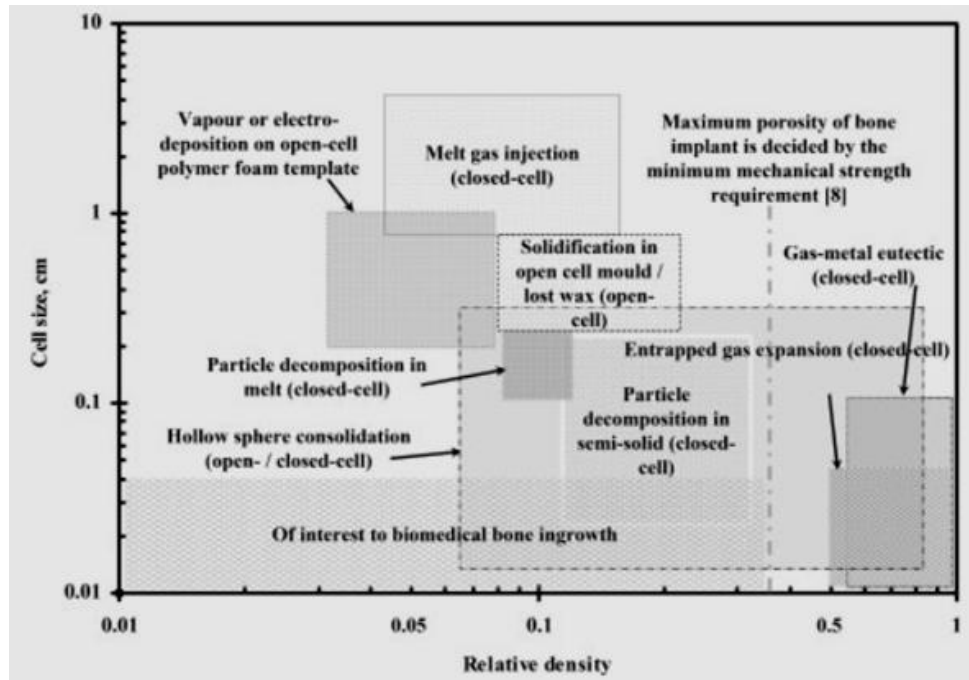


Figura 2-20. Rango de tamaño de poros y densidad relativa conseguida mediante los diferentes métodos de producción de espumas metálicas tomado de Ashby et al. [120] y modificado por [53].

La mayoría de los procesos mostrados en la Figura 2-20 producen metales de celda cerrada, y muchos de ellos han sido eliminados de las aplicaciones biomédicas, pues a pesar de que la mayoría de aplicaciones industriales de ingeniería que requieren el uso de metales porosos han llegado a depender fuertemente de los metales de celda cerrada con estructuras optimizadas y con el menor número de impurezas posible, con el fin de proporcionar las propiedades mecánicas adecuadas, cuando se requiere la fabricación de metales porosos funcionales, se prefiere el uso de metales porosos de celdas abiertas [122].

El papel de la funcionalidad en el uso de implantes se debe a que este permite el crecimiento del hueso al interior del implante, para lo cual se requieren materiales con celdas abiertas. Esta propiedad, en combinación con la baja rigidez de los metales porosos de celdas abiertas es la razón para mantener la atención en esta categoría de materiales porosos.

A continuación se describen las técnicas de fabricación de espumas de Ti de celda abierta y posteriormente se detallarán las técnicas conducentes a obtener metales de celda cerrada.

2.8.4 Técnicas de fabricación de espumas de titanio de celda abierta.

Las aleaciones de titanio tienen un punto de fusión muy elevado (~1600°C) y una reactividad química muy alta tanto con el oxígeno como con otros elementos. Por lo tanto, se requiere el uso de una atmósfera controlada para la mayor parte de los procesos (fusión y procesamiento de polvos). Muchos de los métodos de infiltración en líquidos para producir espumas metálicas no son apropiados para el Titanio. Los principales métodos empleados con éxito en la producción de espumas de titanio son:

- a. Metalurgia de polvos
- b. Espaciadores (*space-holder*),
- c. Replicación
- d. Generación de burbujas (por expansión controlada de Ar, formación de espuma en Ti líquido y *gel casting*)
- e. *Freeze casting*
- f. Prototipado rápido (RP: *rapid prototyping*)
- g. Conversión de un precursor cerámico poroso a espuma metálica de Ti.

Estas técnicas, junto con otras de interés, se describen a continuación:

Metalurgia de polvos. La metalurgia de polvos es la técnica de fabricación más simple para hacer espumas metálicas está basada en la densificación parcial durante la sinterización de polvos metálicos. Es una tecnología madura de formación de metales usada en la fabricación tanto de implantes metálicos con recubrimiento poroso como de implantes metálicos completamente porosos. Se ubica entre las técnicas de producción de espumas de titanio con porosidad abierta y una distribución de poros no homogénea. Mediante esta tecnología se producen materiales por mezclado, compactación, aglutinado y sinterización de polvos metálicos. La operación de sinterización, es en esencia, un proceso de tratamiento térmico que causa la coalescencia de las partículas de polvo, con el menor cambio posible en la forma de la partícula. En la Figura 2-21 se muestra una imagen de microscopía de una muestra de polvos sinterizada. A menudo se añade un aglutinante a la mezcla de polvos con el propósito de mantener unidas las partículas de polvo. Esto asegura una gran área de transporte de masa entre las partículas en el proceso de difusión en estado sólido.

La fracción de volumen de la porosidad está asociada con el grado de interconectividad entre las partículas y el tamaño de estas. Esto puede controlarse mediante diferentes variables del proceso como densidad de compactación de los polvos, temperatura y tiempo de sinterización, y adición de elementos aleantes. La limitación del enfoque de sinterización de polvos es que el tamaño y la forma de los poros están determinados por el tamaño y forma de los polvos. Para partículas de polvo de forma esférica la porosidad está limitada al 50% y la forma de los poros es altamente no esférica [123].

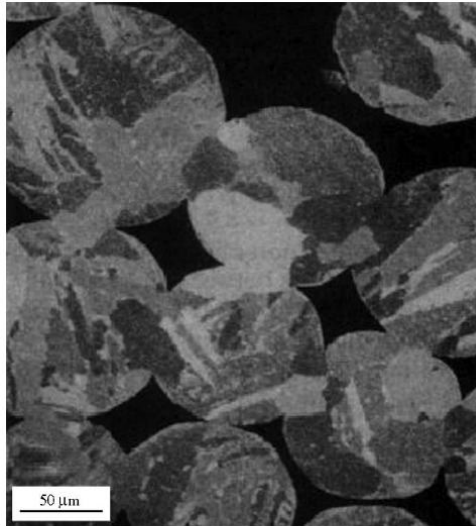


Figura 2-21. Sección transversal de una espuma metálica de celdas abiertas que fue fabricada mediante sinterizado parcial de polvos de Ti c.p, mostrando las agudas uniones entre poros (porosidad del 24%)[124].

Una ventaja de la metalurgia de polvos es que puede usarse casi cualquier material para producir las piezas. Hasta ahora se han usado distintos tipos de polvos basados en aleaciones de Co –Cr [125, 126], Ti comercialmente puro (Ti c.p)[110, 127], y aleaciones basadas en Ti, principalmente Ti-6Al-4V [128] y NiTi [129], para crear implantes con porosidad superficial e implantes completamente porosos, usando partículas en el rango de 50μm hasta 1μm. *Oh et al.*, sinterizaron polvos esféricos de Ti no aleados con y sin aplicación de presión logrando porosidades en un rango de 5-37%[110]. El módulo de Young y la resistencia a la fluencia a compresión disminuyeron linealmente con el incremento de la porosidad, y a 30% de porosidad, la rigidez del titanio poroso estuvo mucho más cerca del valor para el hueso cortical humano (20GPa). *Thieme et al.*, produjeron espumas de Ti con una porosidad gradiente mediante la sinterización de un apilamiento de tres capas de polvos con diferentes tamaños de partículas y que contenían siliconas [115]. La silicona se adhería para producir una fase líquida transitoria durante la sinterización, resultando esto en un incremento sustancial de la geometría del cuello de la partícula, aunque al mismo tiempo se redujo la porosidad. La fracción de volumen y el tamaño de los poros estuvieron entre 22% y 48 μm para las capas de polvos más finos hasta 45% y 200 μm para las capas de polvos más grueso. El módulo de Young de las capas uniformes no gradientes estuvo entre 5 a 80 GPa, determinado por mediciones de la velocidad del ultrasonido.

Las operaciones de sinterización involucradas en la producción de implantes de titanio y sus aleaciones requieren de ambientes no oxidantes para lograr una buena unión, lo cual representa la necesidad de hornos de sinterización de alto vacío (10^{-5} mbar) y temperaturas de sinterización alrededor de 1250°C. La contaminación de partículas (por oxidación o algún otro contaminante superficial) deberá obstaculizar la unión entre las mismas. El tamaño, la fracción de volumen, la morfología y distribución de los poros a

través del espesor de la muestra y el tamaño de los cuellos de las partículas internas tienen un mayor impacto sobre las propiedades mecánicas del material resultante[32]. Los polvos metálicos sinterizados a menudo son muy frágiles, tienen una tenacidad muy baja y son propensos a la propagación de grietas a bajos niveles de esfuerzo o ante bajas energías de impacto. Bajo condiciones de fatiga, las grietas se inician con mayor probabilidad en los cuellos de sinterización de las partículas de polvo individuales. El objetivo con las capas sinterizadas es proveer enlaces fuertes entre cada una de las esferas de polvo y entre el recubrimiento y el implante sin degradar significativamente la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión del componente.

Los recubrimientos de fibras metálicas sinterizadas pueden ser otra alternativa para la fijación de implantes sin cemento en aplicaciones de cargas de contacto. El proceso usado para crear estos recubrimientos es similar al descrito para las estructuras de polvos sinterizados. Los puntos de contacto entre las fibras se convierten en enlaces metalúrgicos durante el proceso de sinterización, por lo tanto, el agregado adquiere una resistencia mecánica considerable. Los poros están completamente interconectados de tal forma que el crecimiento del hueso puede penetrar completamente el compuesto. Aunque en la literatura se mencionan estructuras de fibras de acero inoxidable y titanio [97, 130-133], solamente el Ti es usado clínicamente [111]. Una de las mayores desventajas de los recubrimientos porosos de fibras metálicas sinterizados en comparación con los recubrimientos hechos mediante metalurgia de polvos es que las fibras deben ser compactadas antes de la sinterización. Esto significa que es difícil recubrir formas complejas que no permiten que las fuerzas de compactación sean aplicadas directamente sobre las fibras para unir las a la superficie del sustrato. El problema de asegurar una buena unión entre el recubrimiento y el sustrato está en que las fibras metálicas pueden volver a ensortijarse durante la compactación, lo cual podría ocasionar la formación de un contacto inadecuado entre el recubrimiento y el sustrato llevando a regiones con una unión pobre después de la sinterización. Aunque algunos estudios afirman que las muestras de fibras metálicas sinterizadas son más estables mecánicamente que las estructuras de polvos metálicos[130], puede argumentarse que esto se debe al modo de falla que diferencia a estas estructuras de otras. Esto significa que las fibras no fallan mecánicamente por la propagación de una grieta, sino por el desgarro, lo cual representa una ruptura progresiva de los enlaces entre las fibras o las fibras individuales. Sin embargo, con procedimientos de sinterización adecuados puede lograrse la integridad de ambos recubrimientos, tanto los fabricados a partir de polvos como los hechos a partir de fibras sinterizadas. Desafortunadamente, la porosidad de los recubrimientos de fibras metálicas está limitada al 30-50% en volumen, lo cual limita directamente la resistencia interfacial máxima que puede desarrollarse por el crecimiento del hueso.

Técnica de espaciadores (Space-Holder technique). El método de espaciadores es una de las rutas comerciales más común para la producción de espumas de titanio de celda abierta y con mayor porosidad [53]. La Figura 2-22 muestra los pasos de procesamiento más importantes. El proceso comienza por el mezclado de los polvos con un material espaciador apropiado y sigue con la compactación (por ejemplo: uniaxial o isostática) de la mezcla para formar una muestra en verde. La muestra resultante es

sometida a un tratamiento térmico a baja temperatura para eliminar el espaciador (~200°C para el carbonato de amonio), seguido por la sinterización del Titanio a ~1200°C, con el fin de promover el crecimiento de los cuellos de sinterización. Esto conlleva a la densificación de la estructura y por lo tanto una mejor integridad estructural.

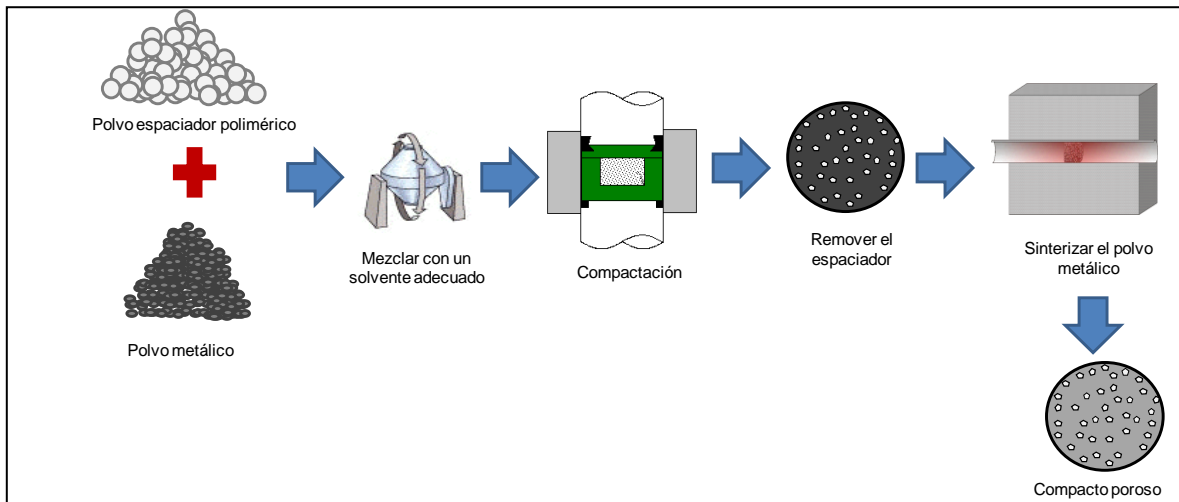


Figura 2-22. Secuencia de las etapas del proceso de metalurgia de polvos usando el método de espaciadores [32] modificado.

En el proceso de preparación, el tamaño de partícula del polvo metálico deberá ser más pequeño (25-85 μm) que el tamaño del polvo espaciador (355-500 μm). Además, la presión de compactación para la mezcla de polvo metálico y espaciador deberá ser lo suficientemente alta para dar a la estructura suficiente resistencia mecánica para retener esta geometría a través del proceso de espumado.

Este método provee una espuma estructural con una estructura de poros cerrada a homogénea y altos niveles de porosidad (60-80%)[48]. Mediante la selección del tamaño, la forma y la cantidad de espaciador usado, pueden ajustarse las propiedades mecánicas de la espuma metálica. Tamaños más pequeños de partículas espaciadoras pueden obtenerse mediante tamizado. Un ejemplo de la porosidad que puede lograrse mediante este proceso se muestra en la Figura 2-23.

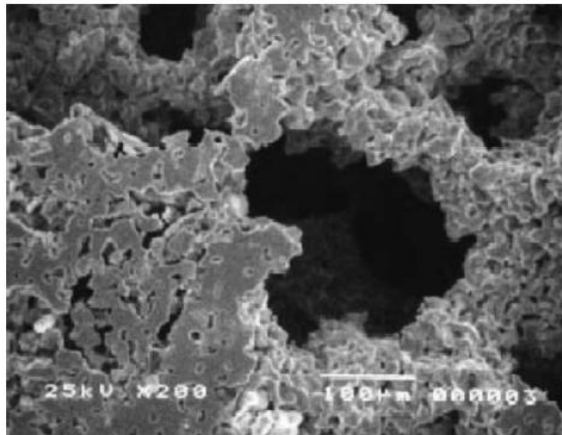


Figura 2-23. Micrografía SEM de espumas de titanio poroso fabricadas usando el método de espaciadores[134].

Una dificultad general de este método es la remoción de las grandes cantidades de espaciadores de la mezcla compactada. Bram et al.[48], usaron carbamida (urea) en polvo, la fue removida a temperaturas inferiores a los 200°C, con una mínima contaminación de los polvos de titanio. Posteriormente las piezas fueron sinterizadas a 1400°C por 1h resultando en espumas con porosidades en el rango de 60-70% y diámetros de poros en el rango de 0,1-0,24 mm, dependiendo del tamaño de partícula de la carbamida. Las propiedades mecánicas a compresión y flexión para estas espumas, y el esfuerzo umbral estuvo alrededor de los 10 a 100 MPa para porosidades entre 77% y 60%, respectivamente. Wen, *et al.*, usaron carbonato de amonio como espaciador, el cual se descompuso a 200°C y una temperatura de sinterización de 1200°C para 2h. La espuma resultante mostró una porosidad de 50-70%, un tamaño de poros entre 250-500 y 500-1500 μm , una resistencia a la compresión de 35 MPa, y su módulo de Young fue 5,3 GPa. Estos valores fueron muy cercanos a los del hueso trabecular, 2-10 MPa y 1-10 GPa, respectivamente [135].

Es así como el tamaño y la forma de los poros es controlada por el material empleado como espaciador. El enfoque hasta ahora, ha sido el uso de partículas temporales como: Magnesio[136], polímeros [137-139], canfeno[48], carbonato de amonio hidrógeno [140] y hielo [141], las cuales se eliminan por evaporación o descomposición durante la rampa de temperatura conducente a la temperatura de sinterización final. Estos procesos dejan cierta microporosidad presente en las muestras, como resultado de la sinterización incompleta. Recientemente, se ha empleado acero como espaciador permanente en Ti y Ti-6Al-4V. La remoción de las partículas de Fe del compuesto densificado se realiza por medios electroquímicos, cuyo resultado es una matriz con una alta densificación, con la desventaja de que puede ser un proceso lento [142, 143].

Otros materiales que han sido empleados como espaciador son polvos solubles de Al y NaCl [144-146]. Surace et al, usaron NaCl en polvo para fabricar espumas metálicas de aluminio mediante la técnica de espaciadores [146]. En este trabajo se evaluó la

morfología y las propiedades mecánicas de la espuma con el fin de optimizar los parámetros de procesamiento del método de metalurgia de polvos (sinterización y disolución). Más tarde, Ye *et al* [145], usaron el método de prensado en caliente para producir espumas metálicas de Titanio, usando presiones entre 30 y 50 MPa, y fracciones en volumen de sal entre 30 y 70%. El proceso produjo la deformación de los cristales de sal, produciendo hojuelas de sal las cuales replicaron una estructura porosa anisotrópica en el material (Figura 2-24).

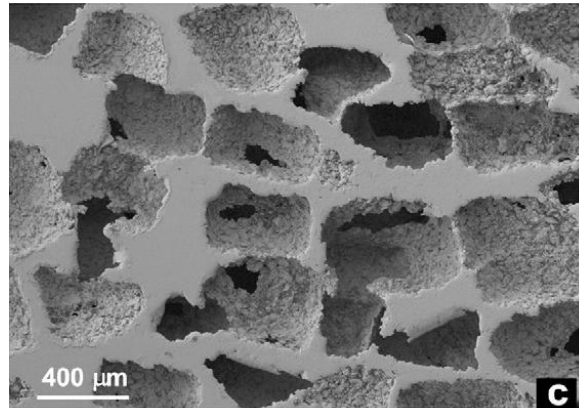


Figura 2-24. Micrografía SEM de la sección transversal longitudinal de las espumas de titanio creadas con polvo de Titanio con un tamaño de partícula de 355-500 μm con 60% en volumen de porosidad. El prensado en caliente se llevó a cabo en la dirección vertical[145].

El uso del NaCl como espaciador posee numerosas ventajas tales como bajo costo, ataque corrosivo leve [147], menor toxicidad [148] y rápida velocidad de disolución en agua. Aunque, es un hecho que el NaCl se disuelve en agua y que la capacidad de disolución “no varía” prácticamente con la temperatura del agua (Figura 2-25), la velocidad de disolución del soluto (sal) sí lo hace. Entre los parámetros que pueden influir en la velocidad de disolución y por tanto, en la viabilidad del proceso de eliminación del espaciador se encuentran: la agitación, el tamaño de partícula del soluto (a menor tamaño de partícula mayor velocidad de disolución, debido a que se tiene una mayor superficie de contacto entre el soluto y el disolvente) y la temperatura del disolvente.

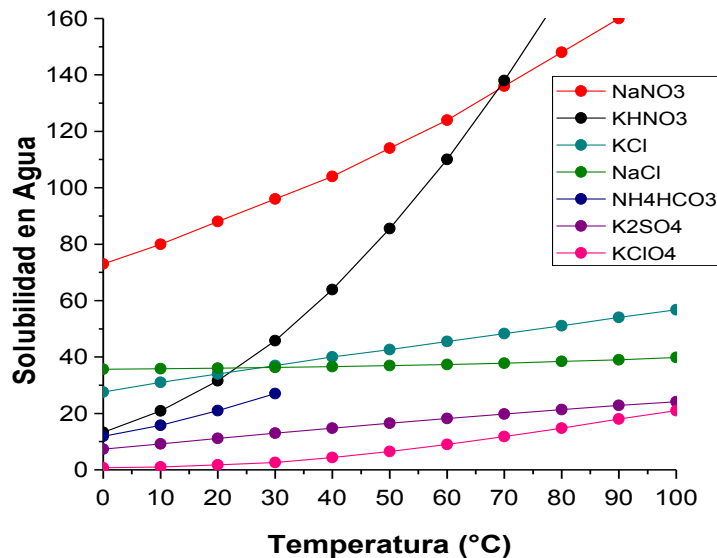


Figura 2-25. Efecto de la temperatura en la solubilidad en agua de algunos compuestos inorgánicos. Esta gráfica muestra la cantidad de sustancia anhidra que es soluble en 100 g de agua a la temperatura en grados Celsius indicada[149].

Replicación. Un enfoque que relaciona las técnicas anteriores usa un procedimiento en tres pasos, como se describe en la Figura 2-26, para la producción de materiales altamente porosos.

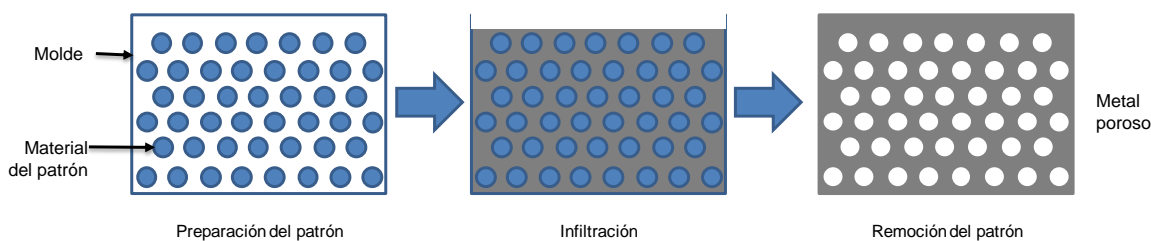


Figura 2-26. Representación esquemática del proceso de replicación en tres pasos. Un patrón del diseño final del metal poroso ha sido formado a partir de un material diferente, reproduciendo este con un material deseado mediante un paso intermedio de infiltración. Finalmente el patrón es removido y los poros del material tienen la forma del patrón[32].

Li et al., utilizaron este método para producir titanio poroso y estructuras de aleaciones de titanio porosas [150]. Espumas de poliuretano fueron sumergidas en una pasta de titanio formada por polvo de Ti-6Al-4V (70% en peso), H₂O (20% en peso) y una solución de amoníaco. La solución de amoníaco fue añadida para mejorar las propiedades reológicas de la pasta. La muestra se secó posteriormente y el proceso fue repetido hasta que todas

las espumas de poliuretano estuvieran unidas con el polvo de Ti-6Al-4V. Después de la remoción térmica del armazón de poliuretano y el aglutinante y el sinterizado de los polvos, se obtuvo una espuma de titanio reticulada de celdas abiertas con agujeros (Figura 2-27).

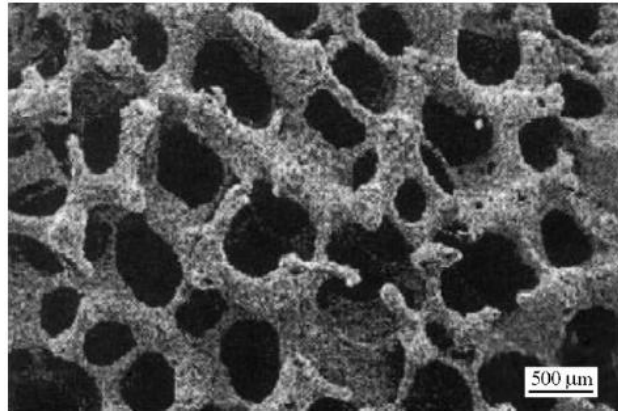


Figura 2-27. Micrografía SEM de una espuma reticulada de Ti-6Al-4V producida por sinterización de polvos depositados sobre un esqueleto temporal de poliuretano[151].

Tres tipos de poros se presentan en estas espumas, los cuales están en orden de incremento de tamaño: porosidad primaria sobre la superficie de los agujeros formados, una porosidad secundaria en el núcleo de los agujeros formados previamente ocupados por la espuma de poliuretano, y por último una porosidad abierta formada entre los agujeros.

Se encontró que la aleación de Ti porosa hecha mediante este método posee una porosidad de 88% una resistencia a la compresión de 10 MPa. Asimismo, las propiedades reológicas de la pasta de Ti jugaron un papel importante en el proceso de impregnación, lo cual está sujeto al tamaño de partícula y la forma del polvo precursor, el tipo y contenido de aglutinante, la relación sólido/líquido, pH, comportamiento de sedimentación de la pasta y la cantidad de burbujas de aire presentes en la mezcla. Se descubrió que un proceso de secado rápido es importante para mantener una réplica positiva de la forma. Se encontró que una segunda deposición de pasta de polvo sobre una espuma previamente sinterizada seguida por un segundo sinterizado resultó en un incremento de la densidad y una mejora en la resistencia a la compresión (80% y 36 MPa, respectivamente), como resultado de la corrección de defectos en el titanio creados durante el primer ciclo[151].

Generación de burbujas. Esta técnica cubre un amplio rango de procesos, incluyendo: expansión de Ar en polvos compactados[152], agentes espumantes en Ti fundido[153], y gel de burbujas repartido en una lechada de polvo de Ti [137, 154]. Podría decirse que, la técnica más común es la expansión controlada de Ar, conocida como proceso Kearns

[152] (revisada recientemente por Dunand[45]). El proceso, aplicado en principio a la aleación Ti-6Al-4V, involucra dos temperaturas de operación elevadas: captura del gas Ar a alta presión en una muestra de polvo compactado; y la expansión del gas Ar atrapado a bajas presiones y mayores temperaturas. El proceso ha sido empleado para hacer espumas a partir de Ti c.p y Ni-Ti [155, 156].

Spoerke *et al.*[157] han investigado la viabilidad de la fabricación de una espuma de Ti para aplicaciones de reemplazo del hueso. Durante la producción de la espuma, se encapsuló Ar gaseoso en un contenedor de acero que contenía Ti en polvo a alta presión (3.3 atm) y alta temperatura (890°C). La mezcla fue compactada usando prensado isostático en caliente a una presión de 100 MPa, manteniendo la misma temperatura por un periodo de 125 min. La consolidación de la espuma se logró mediante el calentamiento de una pequeña muestra en un tubo de cuarzo a 960°C por 24 h. el tamaño de los poros en esta espuma estuvo por encima de las 200 μm , y la porosidad alcanzada fue de 22% (Figura 2-28). A pesar de que la interconectividad en la espuma no se observa, la evidencia de la coalescencia de los poros sugiere cierto grado de interconectividad entre poros. Estudios *in vitro* en un bioreactor rotativo realizado en muestras recubiertas con organoapatita mostraron evidencia de colonización de células preosteoblásticas en la superficie de los poros. A pesar de estos eventos, el proceso Kearns no permite obtener la elevada porosidad e interconectividad requerida por las aplicaciones relacionadas con el reemplazo de tejidos duros. Actualmente, la técnica se ha limitado a la producción de espumas con una porosidad menor al 50% y con interconectividad limitada.

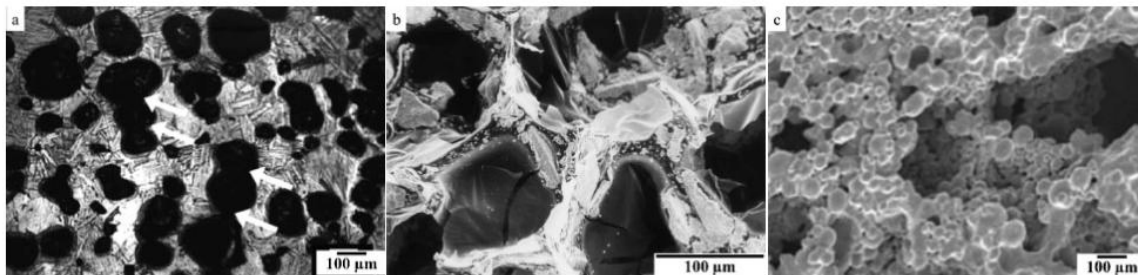


Figura 2-28. Espumas de Titanio obtenidas mediante métodos de generación de burbujas: (a) Microscopía óptica de una espuma de Ti con 22% de porosidad obtenida mediante expansión de Argón (las flechas indican la ocurrencia de coalescencia de poros); (b) imagen SEM-SE de una espuma de Ti obtenida mediante el uso de dos precursores para formar espumas de poliuretano conteniendo polvos de Ti, (c) imagen SEM-SE de espuma de Ti producida a alta temperatura, usando un agente espumante dentro de una mezcla de titanio en polvo sólido[53].

Por otro lado, la técnica de formación de burbujas en un líquido fundido ha sido implementada, más que todo, en la producción de espumas de Al. Sin embargo, para el caso del Ti, la implementación de este proceso ha sido difícil, debido a la alta reactividad y elevada temperatura de este. Higuchi *et al* [153], han realizado algunos intentos para producir Ti poroso a partir del estado líquido, solidificando direccionalmente una mezcla

de Ti-H sometida a alta presión, similar a otros procesos gaseosos [158]. Sin embargo, debido a la alta solubilidad del hidrógeno en el Ti y otras dificultades no fue posible obtener una microestructura uniforme.

Por su parte el *Gel Casting*, es un proceso en el cual las partículas están suspendidas en una pasta o lechada junto con un agente de fraguado (comúnmente un monómero) el cual es colocado de una forma deseada, después de haber introducido un formador de espuma, ya sea de forma mecánica o reactiva. El resultado es una espuma altamente porosa[53]. Este proceso ha sido usado para producir espumas de Ti de celda abierta con un 90% de porosidad, mediante la combinación de polvos de Ti con dos partes de reactivo formador de espumas y un precursor de solución usado para hacer espumas de poliuretano [137, 154]. Ambas partes de la solución fueron mezcladas con los polvos de Ti, fundidas, permitiendo la formación de la espuma al interior del molde. La espuma fue calentada a 400°C para quemar la resina, y posteriormente sometida a temperaturas elevadas para lograr la sinterización de los polvos de Ti, transformando la estructura de celda cerrada, en una espuma con una elevada cantidad de poros de celda abierta. Aunque la microestructura de la espuma, con tamaños de poros entre 100 y 500 μm , es adecuada para aplicaciones biomédicas, la presencia de una alta concentración de cenizas y oxígeno en el producto final son un motivo de preocupación en relación con el comportamiento mecánico del material [53].

Freeze Casting. Es un método simple que permite producir poros con una elevada relación de aspecto en materiales sinterizables. No obstante este proceso se aplicó inicialmente a la producción de cerámicos [159-162], ha sido aplicado recientemente a la producción de Ti poroso [141]. En esta técnica el polvo metálico es suspendido en un líquido sin disolverse formando una pasta o lechada, la cual posteriormente es congelada, las partículas se segregan y son empujadas por las dendritas formadas en la solidificación, creando regiones de alta concentración de partículas. La pasta congelada es liofilizada o sublimada para remover el líquido restante, obteniéndose una réplica negativa de las dendritas, que posteriormente es sinterizada[53]. Chino y Dunand [141] fabricaron estructuras porosas de Ti, usando polvos de titanio finos ($<45\mu\text{m}$) y gruesos ($125\mu\text{m}$), logrando porosidades entre 57 y 65%. En este proceso se preparó una pasta acuosa de Ti, mezclando agua desionizada con polvo de Titanio, la cual fue solidificada direccionalmente a un ritmo suficientemente lento para que las dendritas de hielo puro se formen y expulsen los polvos hacia regiones interdendríticas. Las dendritas de hielo son removidas posteriormente mediante un secado a bajas temperaturas, dejando poros que replican (al negativo) la forma de las dendritas. Finalmente, los polvos interdendríticos son sinterizados, lo cual permite obtener paredes de titanio continuas separadas por los poros. Como resultado se obtuvo una red de poros altamente anisotrópica con poros alargados y alineados de $100\mu\text{m}$ de diámetro y algunos milímetros de longitud.

Más tarde, este mismo grupo [163] empleo polvos de Ti más finos (<10 y $<20 \mu\text{m}$) para producir espumas de Ti de celda abierta (con porosidades de 41 y 45%, respectivamente). Estas espumas presentaron una estructura altamente anisotrópica apta para aplicaciones biomédicas debido a que visualmente son similares al hueso trabecular. Usando

tomografía de radiación sincrotrónica, fue posible medir el ancho de los canales de la espuma, obteniendo un valor de 50 μ m. Asimismo, se realizó la caracterización de la mecánica de transporte de fluidos y la composición química de la espuma hacen elucidar aun más su idoneidad.

Yook *et al.*[164], usaron una lechada basada en campeno/TiH₂, en lugar de agua, para producir una estructura congelada de Ti poroso. Un precursor de hidruro de Ti fue empleado para minimizar la contaminación causada por el oxígeno, lo cual es una preocupación cuando se emplean polvos finos de Ti. Mediante la congelación lenta (manteniendo a 33°C durante 24 h), se obtiene una espuma con morfología de poros isotrópica de 100 μ m de diámetro y porosidad entre 45 y 63% para cargas de pasta entre 15 y 25%, respectivamente. Los autores establecen que controlando las condiciones de solidificación y la carga de lechada, es posible incrementar el tamaño de los poros. Basados en el trabajo de Yook, *et al.*[164], Jung, *et al.* [165], obtuvieron porosidad gradiente. Esta fue lograda congelando tres pastas con diferentes cargas de TiH₂ una después de la otra. Posteriormente, la estructura del compuesto fue deshidratada y sinterizada al vacío a 1300°C, durante 3h. La porosidad lograda fue del orden de 35, 53 y 75%, para cargas de TiH₂ de 40, 25 y 10% en volumen respectivamente.

Las dificultades de este proceso para producir espumas de Ti en comparación con su aplicación a materiales cerámicos está en la mayor densidad y tamaño de los polvos de Ti (lo cual promueve la decantación de estos), su elevada reactividad la cual es más mayor en agua y que al mismo tiempo imposibilita el uso de polvos de tamaño más fino.

Prototipado rápido. Recientemente se ha utilizado un nuevo proceso de manufactura en forma de impresión tridimensional (3DP: *three-dimensional printing*) para crear implantes porosos con tamaño, forma y distribución de la porosidad controlada [166, 167]. El 3DP es una tecnología de prototipado rápido (RP), usada para crear piezas complejas en tres dimensiones directamente de un modelo de computador de la pieza, sin necesidad de herramientas. El prototipado rápido permite controlar el tamaño, forma e interconectividad de los poros; por lo tanto, es el principal candidato para lograr el mayor avance en el diseño de ortoprótesis con propiedades mecánicas similares a la del hueso humano [168].

El proceso de crear partes usando 3D es un proceso de impresión por capas, donde la información de cada capa es obtenida mediante la aplicación de un algoritmo de rebanadas a un modelo de computador de la pieza. Las piezas son creadas dentro de una cavidad que contiene una capa de polvo soportada por un pistón móvil. Cada nueva capa se fabrica llevando el pistón a una nueva posición por debajo de la anterior, la cual coincidirá con el espesor de la capa que se quiere producir, luego se llena el espacio resultante con una delgada distribución de polvo. De manera similar a la tecnología de impresión *ink-jet*, un material aglutinante une selectivamente las partículas de polvo en los sitios donde estas deben soldarse. El proceso de deposición de capas se repite hasta completar la pieza. Posteriormente, se aplica un tratamiento térmico, consolidándose el material unido. Luego el polvo que no se adhiere es removido, dejando atrás la pieza fabricada.

Las dos técnicas más comunes de RP usadas para producir titanio poroso son la sinterización/fusión selectiva por láser (SLS o SLM: *Selective laser sintering/melting*) [169-171] y la fusión selectiva por haz de electrones (SEBM: *Selective Electron Beam Melting*) [172]. La diferencia clave entre estos procesos es la fuente de calor empleada para unir las partículas de Ti, es decir, sea por láser o por haz de electrones.

Hollander *et al.*, [169], lograron producir Ti-6Al-4V poroso con poros en forma de cilindro regular, en el rango de 500 a 1000 μm usando SLM. Estudios *in vitro* mostraron proliferación y diferenciación de osteoblastos en comparación con la aleación convencional. Mullen *et al* [171], emplearon el enfoque de celda unitaria para diseñar una estructura porosa 3D basada en un arreglo octaédrico usando SLM. Se logró obtener espumas con una resistencia de 15 a 350 MPa, para porosidades entre 15% y 75%. Posteriormente, se utilizó una construcción aleatoria para aproximarse a la estructura 3D estocástica del hueso trabecular. Stamp *et al.*, produjeron espumas de Ti c.p., mediante un enfoque similar al barrido mediante haz de electrones, dentro del método SLM, llamado “superposición de haz”. La estructura resultante mostró propiedades en el rango de las espumas de titanio hechas mediante el enfoque de celdas unitarias basado en SLM.

Otro método empleado para la fabricación de espumas de titanio usando ingeniería Láser para la fabricación de formas o LENS: *Laser Engineered Net Shaping*. Xue *et al* [173] y Krishna *et al* [170], fabricaron titanio poroso con un tamaño de poros entre 100 y 800 μm y una porosidad de 17 al 70%. Ensayos *in vitro* realizados a estos compactos sugieren que se requiere un tamaño de poros igual o mayor que 200 μm para promover el crecimiento al interior del implante (*Bone ingrowth*) [170]. Sin embargo, la microestructura resultante contiene partículas de Ti parcialmente sinterizadas, conectadas por cuellos estrechos, los cuales podrían reducir el desempeño de este material ante condiciones de desgaste, fatiga y fractura.

Por su parte, Heintl *et al* [172], fabricaron espumas de Ti mediante el proceso SEBM, logrando porosidades entre 25 y 60% y poros muy grandes ($>700\mu\text{m}$), debido al uso de un mínimo desplazamiento lineal. En un estudio posterior, Heintl *et al.*[174], ilustraron que podría lograrse un mayor rango de microestructuras controlando los parámetros de procesamiento. La porosidad de estas espumas varía entre 60 y 87%. No obstante, el tamaño de los poros se mantuvo en 700 μm . Esta técnica está siendo fuertemente investigada para la fabricación de aleaciones de titanio porosas, con una aplicación comercial, en la cual se utiliza una unidad de SEBM de Arcam, para obtener copas acetabulares.

Conversión de precursores cerámicos porosos en espumas metálicas de Ti. La mayoría de los componentes cerámicos porosos (por ejemplo: filtros, catalizadores, entre otros) se producen a partir de polvos, por lo cual las técnicas empleadas están más desarrolladas para estos que para los metales porosos. Es ampliamente reconocido que algunos procesos de fabricación de espumas cerámicas han sido adaptados al procesamiento de metales porosos. Por ejemplo, la técnica de generación de burbujas en

una lechada [175] y el *Freeze casting* [176], fueron aplicados primero a los cerámicos. Sin embargo, generalmente la aplicación directa de estas técnicas a los metales no es posible debido a su alta reactividad. Uno de los métodos para superar este inconveniente consiste en emplear polvos de TiH_2 , sin embargo, un aspecto preocupante es la contaminación por hidrógeno (así como de oxígeno) [141]. Una posible alternativa es el uso de polvos cerámicos (TiO_2) a partir de los cuales pudiese producirse Ti metálico. La fabricación de la espuma a partir de este cerámico, reduciéndola hasta obtener Ti metálico en la etapa final ofrece muchas ventajas potenciales:

- (i) Es posible emplear un gran número de técnicas versátiles utilizadas para producir espumas cerámicas,
- (ii) Pueden removerse los contaminantes en la etapa de reducción final
- (iii) Se requieren menos pasos de procesamiento en comparación a la técnica que emplea TiH_2 .

A pesar del alto potencial de esta técnica, existen pocas publicaciones al respecto, y la mayoría de las aplicaciones están enfocadas a la producción de espumas de aleaciones ferrosas. A diferencia de los óxidos de hierro, el TiO_2 no puede reducirse usando hidrógeno. Sin embargo, recientemente ha surgido un gran interés en el proceso FFC Cambridge [177]- una ruta de reducción electroquímica en estado sólido- que está siendo empleado para reducir Ti y otros óxidos metálicos a aleaciones de Ti [178, 179] [180, 181].

Por su parte, Centeno-Sánchez et al.[182], obtuvieron espumas de Ti a partir de un óxido usando esta técnica de reducción electroquímica. La espuma cerámica empleada como precursor fue fabricada usando una técnica de espaciadores. La espuma resultante fue altamente porosa, pero desafortunadamente el tamaño de la partícula espaciadora ($d_{50} < 50 \mu m$) era muy pequeña para producir espumas metálicas apropiadas para aplicaciones biomédicas (Figura 2-29).

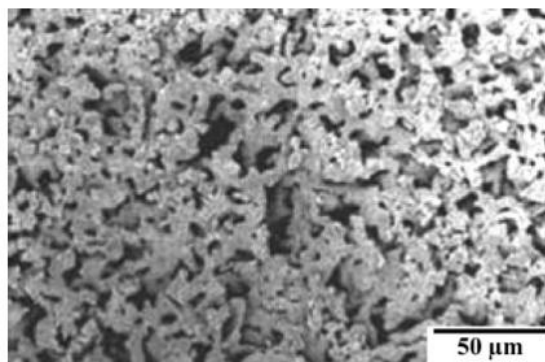


Figura 2-29. Imagen de microscopía electrónica secundaria de espumas de Ti hechas a partir de espumas de TiO_2 : la espuma empleada como precursor fue obtenida mediante la técnica de espaciadores[182].

Ventajas y limitaciones de los métodos para obtener espumas porosas de celda abierta. En la Figura 2-30 se muestra el rango de porcentajes de porosidad y tamaños de poro que generalmente pueden obtenerse mediante estos métodos. Se observa que de las técnicas ilustradas, el método de espaciadores (Space-holder) ofrece el rango más amplio en cuanto al tamaño de poros que se puede obtener y porosidades entre un 35% y 80%, las cuales se consideran ideales desde el punto de vista de las aplicaciones de reemplazo del hueso. Por otro lado, la Tabla 2-18 resume las ventajas y limitaciones de estos procesos.

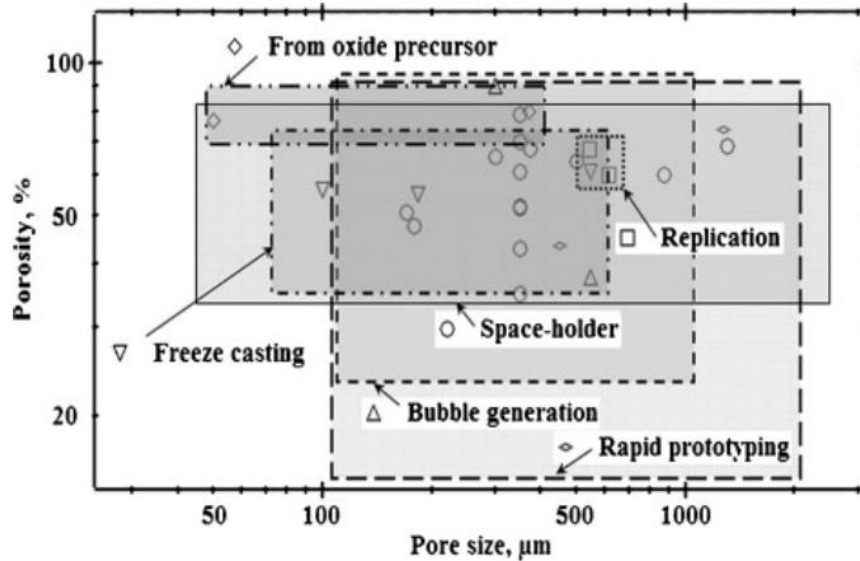


Figura 2-30. Porosidad y tamaño de poros típico logrado en la producción de espumas de Titanio[53].

Tabla 2-18. Comparación de varios métodos de fabricación empleados para obtener espumas de titanio[53].

Proceso	Ventajas	Limitaciones
Metalurgia de polvos	Es una técnica muy simple. El control de la porosidad depende del control de las variables del proceso. Es una tecnología madura implementada en la fabricación de implantes y recubrimientos porosos.	La porosidad es bastante limitada (50%) y la forma de los poros es poco esférica.
Espaciadores	Amplio rango de tamaño/forma de poros, limitado exclusivamente por el tamaño de partícula usado	Empaquetamiento aleatorio conlleva a un amplio rango de espesores de pared. Las partículas pueden producir contaminación.
Replicación	Alta porosidad por una réplica exacta de la espuma precursora.	En la sinterización, resulta muy difícil producir espumas con una porosidad muy fina (<500 µm).
Generación de burbujas	Ha sido seleccionada de múltiples técnicas basadas en la formación de	La mayoría de las técnicas resultan en celdas cerradas.

Proceso	Ventajas	Limitaciones
	espumas en el estado líquido, semisólido o no-fundido. Se consiguen porosidades de hasta el 90%.	El control de la porosidad y el tamaño de la interconexión es limitado
Freeze Casting	Es una técnica muy simple. Se puede lograr una porosidad entre 49-65%.	La morfología de los poros está determinada por la condición de solidificación, y depende también del solvente usado. Contaminación debida al solvente.
Prototipado rápido	Virtualmente cualquier porosidad, tamaño de poros y grado de interconectividad es posible. Es una técnica muy prometedora.	Elevado costo No es posible producir porosidad cerrada. Limitaciones en la refinación del espesor de pared y la porosidad.
A partir de TiO₂ poroso	En un solo paso de procesamiento se pueden obtener espumas de Ti a partir de su óxido. Es potencialmente menos costosa que cualquier otra técnica. No usa sustancias tóxicas durante el procesamiento.	La reducción del Ti en estado sólido consume tiempo. Intensificación en el uso de energía y la producción de CO ₂ durante la reducción.

Otras técnicas para obtener estructuras porosas de celda abierta. Muchas otras técnicas han sido empleadas para producir espumas de Ti con el objetivo de ser utilizadas en aplicaciones biomédicas, incluyendo: sinterización de partículas grandes de Ti sin espaciadores; sinterización de esferas huecas, *investment casting*; y una gran cantidad de métodos para obtener una delgada capa superficial porosa sobre una estructura de Ti sólido.

Es así como, mediante la sinterización de partículas grandes de Ti se ha logrado obtener Titanio poroso, sin el uso de espaciadores. Sin embargo, la máxima porosidad que se ha logrado es del 60%, y la forma de los poros es altamente irregular [45, 115]. Por ello, para producir poros de mayor tamaño, es necesario utilizar partículas más grandes, aunque los pequeños cuellos formados durante la sinterización pueden ir en detrimento del comportamiento a fatiga [45]. Por lo cual, se emplean temperaturas de sinterización más elevadas para reducir la curvatura del cuello, pero el tamaño de los poros y el porcentaje de porosidad se reduce.

Otro método empleado, es la sinterización de esferas huecas de Ti juntas, sin embargo los poros dentro de las esferas permanecen cerrados, y solo los poros en las uniones entre esferas quedan interconectados [183, 184]. Por otro lado, el proceso conocido como *Investment Casting* ha sido usado para fabricar bloques de estructuras reticulares de Ti-6Al-4V [185, 186]. Sin embargo, las características de los canales están en el rango milimétrico, y por lo tanto, no son ideales para aplicaciones biomédicas.

Finalmente, muchas técnicas más han sido aplicadas para generar superficies porosas sobre Ti macizo. Sin embargo, estas técnicas rara vez se utilizan. A continuación se describen algunos de estos métodos.

2.8.5 Técnicas para obtener estructuras porosas de celda cerrada

Técnicas para obtener una distribución de poros aleatoria. A pesar de que las espumas metálicas de celda cerrada no permiten el crecimiento del hueso al interior del implante, debido a la gran cantidad de poros aislados, estos aun poseen el potencial de ser usados en implantes ortopédicos con cargas de contacto. En particular, la menor rigidez estructural causada por la introducción de cavidades permite la reducción de su rigidez sólida, permitiendo una concordancia con las propiedades mecánicas del hueso, lo cual a su vez reduce el apantallamiento de tensiones del hueso huésped. Por lo tanto, el tamaño, la forma y distribución de los poros son de importancia solo debido a la resistencia mecánica y la resistencia a fatiga de los metales porosos, las cuales están asociadas con estos parámetros, pues se ha estipulado que las distribuciones de poros no –homogéneas, así como celdas de pared delgada localizadas pueden reducir la resistencia de los materiales y por lo tanto causar una falla prematura por fatiga [122]. La fijación de los implantes basados en metales porosos de celda cerrada debe lograrse ya sea por el uso de un cemento óseo de PMMA o permitiendo el crecimiento del hueso mediante la fabricación de un recubrimiento poroso.

Actualmente, existe un número de métodos usados para fabricar espumas de celdas cerradas. Hay dos rutas generales para generar la porosidad: fundición y metalurgia de polvos. En la primera, estructuras auto espumantes son fabricadas ya sea por inyección de gas a través de la fundición (Cymat ®/Hydro ®), o por la adición de elementos formadores de gases dentro del líquido metálico (ALPORAS ®)[109]. Estos métodos han sido usados para fabricar espumas de Al, Zn y Mg, sin embargo, no son adecuados para la fabricación de espumas de Ti, debido a la alta temperatura de fusión y la reactividad del Ti asociada con el oxígeno residual en los hornos. En la metalurgia de polvos las estructuras son obtenidas ya sea por sinterización de esferas huecas o por fusión de polvos compactados que contienen un gas que involucra un elemento tal como el TiH₂ (Alulight ®/Foaminal®)[107]. Este enfoque ha sido conocido por producir una estructura relativamente homogénea y puede ser usado en la fabricación de aleaciones y metales con altos puntos de fusión. La resistencia a la fatiga puede mejorarse incorporando una estrategia de mezclado adecuada del metal y los agentes espumantes en polvo debido a una distribución homogénea de poros resultante. Esto permite minimizar los concentradores de esfuerzos dentro de la estructura e incrementa de manera significativa la vida a fatiga del material.

Técnicas para obtener una distribución gradual de los poros. Una técnica común para producir estructuras porosas es el *rociado con plasma*. Este puede ser usado para crear una superficie sólida con textura rugosa, recubrimientos superficiales porosos sobre núcleos sólidos y también estructuras completamente porosas[187]. El primero de estos

tres tipos de estructuras que puede producirse por el método de rociado con plasma son a menudo vistas como porosas, aunque en el contexto del crecimiento óseo probablemente estas solo mejoran el anclaje superficial del tejido óseo comparado con las superficies completamente pulidas. Por el contrario, los recubrimientos superficiales porosos sobre núcleos sólidos y las estructuras completamente porosas sean estas de estructura abierta o de estructura cerrada, permiten el crecimiento del hueso en los poros. Una descripción esquemática del proceso de rociado con plasma se muestra en la Figura 2-31.

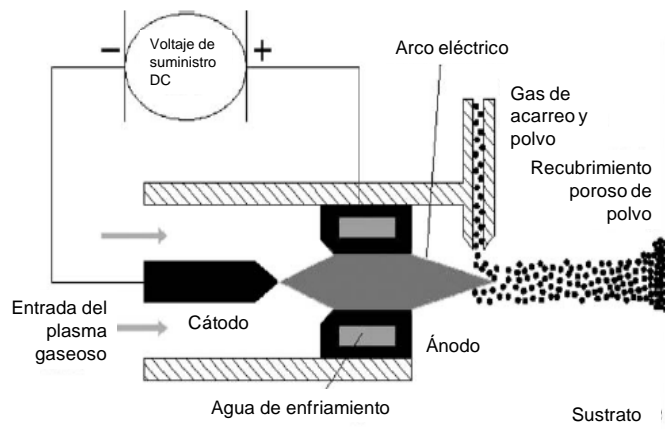


Figura 2-31. Representación esquemática del proceso de rociado con plasma. Cambiando los parámetros del proceso varía la porosidad de la capa de recubrimiento resultante[32].

Durante el rociado con plasma, se genera un arco eléctrico entre dos electrodos enfriados por agua en una pistola. El arco calienta un gas a temperaturas extremadamente altas (por encima de los 20,000 °C), ionizándolo parcialmente y formando un chorro de plasma. Los gases son acelerados por las grandes expansiones de volumen y pasan a través del ánodo en forma de chorro a alta velocidad. El polvo para el recubrimiento es inyectado en la corriente de gas plasma, usando un gas de acarreo donde son acelerados a alta velocidad, fundidos e impactados sobre el sustrato con alta energía cinética. Ajustando los parámetros de rociado pueden crearse recubrimientos porosos con grados variables de porosidad sobre el sustrato (Figura 2-32). El rociado con plasma normalmente se hace en vacío donde las interacciones entre el chorro de plasma, el polvo, el sustrato y la atmósfera circundante se reducen significativamente. Sin embargo, otra variante del proceso es el rociado con plasma reactivo, donde los materiales precursores en polvo reaccionan con el gas inerte o reducen las especies gaseosas y son introducidos en el chorro de plasma. Debido al corto tiempo de reacción, el material depositado usualmente es un compuesto de los materiales precursores que forman la matriz y fases sintetizadas *in situ*. Esto es indispensable para el rociado con plasma de titanio, el cual es un material sensible propenso a la oxidación y a la absorción de nitrógeno[187].

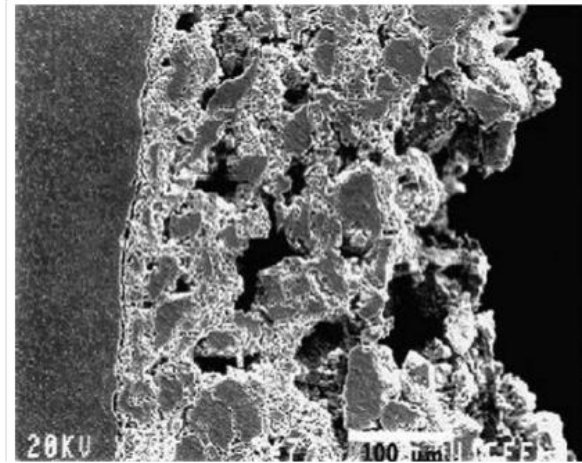


Figura 2-32. Sección transversal de la interfase entre el sustrato y el recubrimiento producidos por rociado con plasma (105).

Por su parte, *Hahn y Palich* [69] describieron la técnica de rociado con plasma para realizar recubrimientos de titanio en la fabricación de implantes con recubrimiento poroso. En este estudio se utilizaron polvos de hidruro de titanio alimentados a una llama de plasma, donde el titanio descompuesto fue depositado sobre un sustrato apropiado (el hidruro de titanio empezó a descomponerse a los 600°C aproximadamente y se logró disolver completamente tanto el titanio como el hidrógeno a 1000°C). El reporte de sus primeros estudios describe el uso de un gas de acarreo que consiste en hidrógeno (5-15%) y nitrógeno (balanceado) para el rociado con plasma. Escogiendo una distancia apropiada entre la pistola y el sustrato, se formó una delgada capa (con espesor aproximado de 900 μm) con una porosidad variable entre cero en la interfase del sustrato hasta cerca del 50% en la superficie del recubrimiento. Mediante este proceso también es posible la formación de otros recubrimientos metálicos superficiales tales como la aleación Co -Cr, acero inoxidable o Ti -6Al-4V. Sin embargo, los recubrimientos preparados con este método resultan en porosidades irregulares y la interconectividad entre poros es bastante baja comparada con otras técnicas.

Cabe resaltar que mediante esta técnica ha sido posible producir recubrimientos de titanio con porosidad gradiente, los cuales se caracterizan por el cambio gradual de su porosidad desde la interfase sustrato-recubrimiento hasta la superficie del recubrimiento [115, 188]. Los recubrimientos porosos consistían de tres capas. La capa más externa estaba llena de macro poros con una rugosidad superficial cercana a 100 μm . el diámetro de esta gran cantidad de macro poros alcanzó y hasta sobrepasó las 150 μm , lo cual contribuye al crecimiento del hueso al interior del recubrimiento. La capa media consistía en una mezcla de micro y macro poros. La capa interna era muy densa y ajustada a la capa de interfase mediante una unión mecánica, física y metalúrgica. Este cambio gradual en la porosidad significaba que, a diferencia de los materiales sólidos, el módulo de Young de este material se adaptaría mejor a las propiedades mecánicas del hueso huésped disminuyendo así el apantallamiento de tensiones entre el implante y el hueso. Esto se

debe principalmente a la reducción de la rigidez del recubrimiento poroso comparada con la rigidez del núcleo sólido. Es evidente, por supuesto que la rigidez del material compuesto depende de la relación de espesores entre la capa porosa y el núcleo sólido, por lo tanto, materiales con una capa porosa más gruesa resultaban en compuestos con menor rigidez que aquellos con una capa porosa de menor espesor. Sin embargo, las técnicas mencionadas involucran al menos rutas de procesamiento en dos pasos que incrementan el costo del producto. Otros problemas incluyen la contaminación y la presencia de fases de impurezas.

Recientemente, se han desarrollado nuevas técnicas metalúrgicas para producir matrices metálicas con mucha mayor porosidad tales como la **Deposición química de vapor (CVD: Chemical Vapor Deposition)**. Un ejemplo de esto es el *Trabecular Metal*® (*Hedrocel*®, *Implex corp.*), el cual tiene una fracción de volumen de poros, o celdas, cada una de las cuales posee la forma de un dodecaedro. La fabricación de este material está basada en una espuma de poliuretano de grado médico.

La densidad celular y la geometría de los poros de la espuma de poliuretano son los factores que determinan el tamaño de los poros y las propiedades mecánicas homogéneas del *Trabecular Metal*®. La espuma de poliuretano es reticulada y posteriormente quemada, resultando en un esqueleto de carbón vítreo reticulado de baja densidad (RCV: *reticulated vitreous carbon*) que puede ser mecanizado o llevado a una gran variedad de formas o pre-formas. Las preformas de carbón vítreo son luego transformadas en *Trabecular Metal*® mediante el proceso de deposición química de vapor (CVD: *Chemical Vapour Deposition*), durante el cual se deposita tantalio comercialmente puro sobre las preformas del RCV [189].

CVD es el nombre genérico de un grupo de procesos que involucran la deposición de un material sólido sobre un sustrato mediante la activación de reactivos en fase gaseosa, los cuales reaccionan químicamente. La Figura 2-33 ilustra algunos de los aspectos fundamentales de este proceso. Los gases reactivos, a menudo se diluyen en un gas de acarreo, entran a la cámara de reacción a temperatura ambiente, y luego la mezcla de gases es calentada por radiación enfocando la deposición sobre la superficie [189] o se coloca sobre un sustrato calentado. Dependiendo del proceso y de las condiciones de operación, los gases reactivos pueden llevar a cabo reacciones químicas homogéneas en fase vapor antes de llegar a la superficie. Cerca de la superficie se forman concentraciones de las capas de la frontera térmica, de momentum y la capa química cuando las corrientes de gas se calientan, entonces estas disminuyen debido al flujo viscoso, que eventualmente cambia la composición química. Reacciones heterogéneas de la fuente de gas o de las especies reactivas inmediatas (formadas a partir de pirolisis homogénea) ocurren en la superficie del sustrato formando la capa de recubrimiento. Luego, los productos gaseosos de la reacción son transportados fuera de la cámara de reacción.

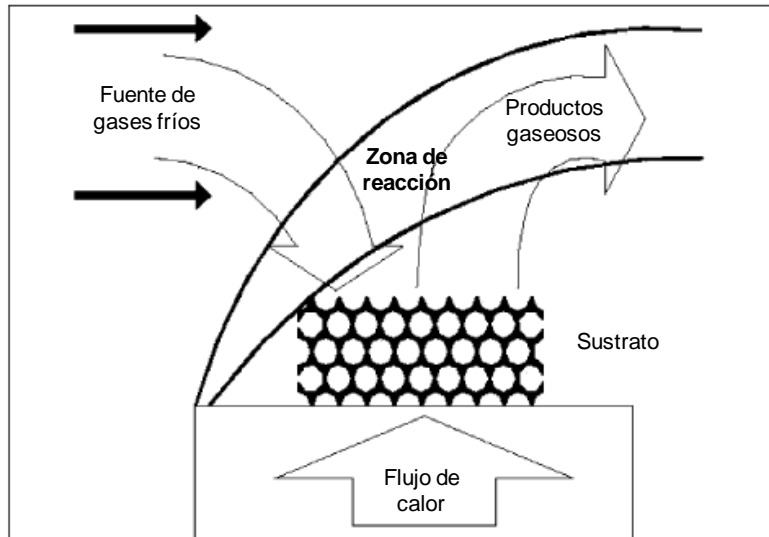


Figura 2-33. Dibujo esquemático del proceso CVD, el cual involucra el uso de un sustrato reticulado de carbón vítreo intermedio[32].

La densidad relativa es controlada por la duración del proceso CVD. Esto determina las propiedades estructurales del producto final. La porosidad (volumen de poros) de un componente típico de *Trabecular Metal*® es aproximadamente 75-85%, y se caracterizan por un diámetro promedio de poros de 550µm [108]. El material poroso está formado por un 99% en peso de tantalio y 1% de carbón vítreo, aproximadamente. En la Figura 2-34 se muestra la apariencia de un *Trabecular Metal*® la cual se compara con las características del hueso esponjoso en la porosidad abierta, interconectada y con su espesor inherente. Cada poro está definido por las retículas de tantalio, los cuales intersecan a los nodos que incluyen generalmente cuatro retículas por unión.

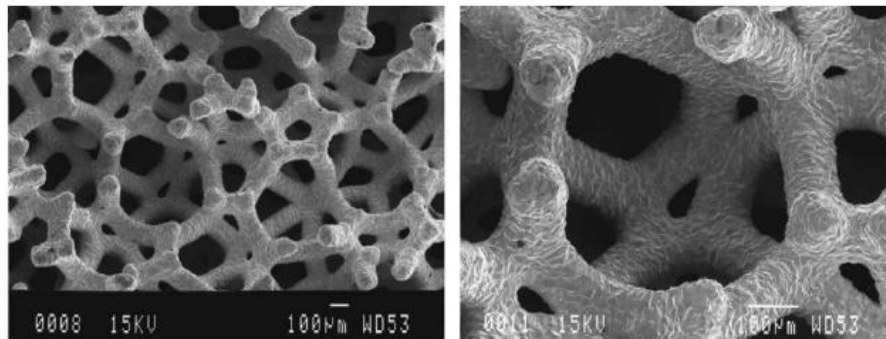


Figura 2-34. Microscopía electrónica de barrido de tantalio poroso, mostrando la estructura celular formada mediante struts de tantalio[190].

La resistencia y rigidez del material poroso incrementa cuando la porosidad disminuye, lo cual es típico de los materiales porosos sólidos tales como el hueso esponjoso [191]. Se encontró recientemente que la rigidez a flexión del tantalio poroso incrementa con la densidad relativa a una potencia de 1.2, siendo similar al de la fíbula humana [192]. Se encontró que este material tiene propiedades mecánicas superiores a otros materiales usados como armazones de tejidos duros [108, 193, 194].

Técnicas para obtener una distribución de porosidad funcionalmente gradiente. El término general de sinterización activada por un campo eléctrico o **consolidación de polvos asistida por un campo eléctrico**, involucra la aplicación de una corriente externa para asistir la consolidación de los polvos. Recientemente, existe un creciente interés en esta aplicación para crear implantes porosos para aplicaciones ortopédicas. La técnica es conocida bajo diferentes nombres, tales como técnica de consolidación asistida por un campo (**FAST: Field Assisted Consolidation Technique**) [195], sinterización por chorro de plasma (**SPS: Spark Plasma Sintering**) [196, 197], sinterización activada por plasma (**PAS: Plasma Activated Sintering**) [198], y compactación por descarga eléctrica (**EDC: Electrical Discharge Compaction**) [116-118]. Todas las técnicas tienen en común la combinación de una descarga eléctrica con un rápido calentamiento y aplicación de presión para lograr una rápida sinterización de los polvos.

Un esquema del proceso **FAST** se muestra en la Figura 2-35. Esquema del FAST, el cual comprende un molde y un punzón fijo y un suministro de corriente externa para calentar y consolidar la mezcla de polvos[32]. Figura 2-35. El equipo consiste de un dispositivo de compresión uniaxial y componentes eléctricos para aplicar corrientes pulsadas y estacionarias. El polvo se carga directamente en un molde con un punzón. Normalmente, se usa un molde de grafito y punzones de grafito. El confinamiento del grafito provee un componente reducido al ambiente de sinterización. El dispositivo se coloca comúnmente en una atmósfera de gas controlado.

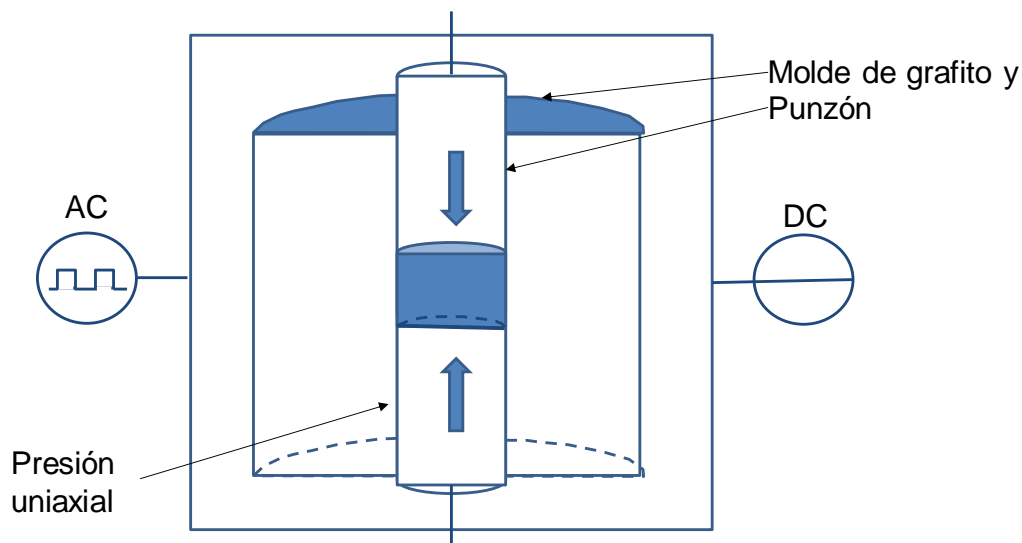


Figura 2-35. Esquema del FAST, el cual comprende un molde y un punzón fijo y un suministro de corriente externa para calentar y consolidar la mezcla de polvos[32].

El proceso de consolidación consiste de dos etapas: (1) una activación inicial a través de la aplicación de un voltaje pulsado, y (2) el calentamiento posterior y la densificación usando corriente DC. Generalmente una descarga pulsada se logra mediante la aplicación de un bajo voltaje ($\sim 10V$) y una corriente de 600-1000 A. la diferencia básica entre el FAST y el EDC está en el número de descargas: en EDC la energía eléctrica es liberada repentinamente descargando un banco de capacitores a través de los polvos compactados mientras que en el proceso FAST deben suministrarse múltiples descargas. En la segunda etapa, en la cual se lleva a cabo la sinterización regular, la corriente es DC a un nivel que depende del tipo de polvo. Los polvos conductores se calientan principalmente debido a efecto Joule. La corriente pulsada puede aplicarse antes o durante el ciclo de calentamiento del efecto Joule. Para polvos no conductores el calentamiento ocurre por transferencia de calor del molde y los agujeros. En este caso, el molde y los agujeros son calentados a través de su propia resistencia.

La sinterización convencional de los polvos de titanio y sus aleaciones requiere mantener una alta temperatura de sinterización ($1200-1400^{\circ}C$) en alto vacío ($>10^{-4}Pa$) por un largo tiempo (24-48 h) [127]. Esta dificultad en el proceso de sinterización limita el uso del titanio sinterizado y sus aleaciones. Los métodos antes mencionados son muy útiles cuando se debe sinterizar polvos de Ti y sus aleaciones, debido a que la ionización en el plasma creado porque la alta descarga de corriente puede fundir la película superficial de óxido localizada sobre las partículas, poniendo a las partículas en contacto unas con otras, formando aleaciones en dichas uniones. Recientemente el EDC ha sido usado para producir implantes porosos de titanio comercialmente puro [116, 117, 199]. *Lee et al.*, realizaron un análisis superficial que indicó que los implantes producidos por este método permiten una rápida oseointegración [200]. *Lifland et al.*, produjeron implantes de superficie porosa de Ti-6Al-4V usando el mismo método. La resistencia a la fluencia de las muestras estuvo alrededor de 270 a 530 MPa y una resistencia última a la compresión entre 390 y 600 MPa [200]. Usando SPS, *Kon et al.*, produjeron Ti-6Al-4V poroso con una porosidad de 32% y una resistencia a la compresión de 125MPa [201].

2.8.6 Características de los metales porosos que afectan su desempeño

La eficacia en la fijación de los recubrimientos depende fuertemente de sus características geométricas. En general, no se ha reportado una diferencia significativa en la respuesta biológica en función de la forma de los poros [202]. Sin embargo, es bien sabido que uno de los factores críticos para el crecimiento del hueso es el tamaño de los poros interconectados, lo cual ha sido muy estudiado[125, 128, 203-211]. Aunque el tamaño óptimo de los poros requerido para la fijación del implante aun no está definido, el consenso es que para optimizar el crecimiento de hueso mineralizado, el tamaño de los poros debe estar entre 100 y 400 μm [203]. Sin embargo, *Bobyn et al.* [210], mostraron un crecimiento efectivo del hueso en recubrimientos porosos con tamaños de poros por

encima de $50\mu\text{m}$. Luego, *Itälä et al.* [211], demostraron la formación de una estructura ósea osteonal en tamaños de poros de $50\mu\text{m}$. Por el contrario, cuando el tamaño de los poros incrementa por encima de 1mm se observa un incremento en la tendencia por la formación de tejido fibroso [212]. La porosidad de la mayoría de los implantes se determina usualmente como un compromiso entre mantener la resistencia mecánica del implante y proveer un tamaño adecuado de poros para el crecimiento de tejidos.

Muchos investigadores han ajustado términos para describir los eventos biológicos en la estabilización de implantes porosos. El término osteoconducción (*osteoconduction*) refiere a la situación donde el hueso puede crecer sobre la superficie de un implante[33]. Este fenómeno se observa con frecuencia en el caso de los implantes de hueso. Los materiales de baja aceptación *in vivo*, tales como la plata o el cobre muestran poca o ninguna osteoconducción. El término osteointegración (*osseointegration*) fue descrito originalmente por *Branemark et al.* [213], como el contacto íntimo del tejido óseo con la superficie de un implante de titanio, pero ahora es generalmente aceptado como la fijación rígida de un implante debido a la formación de tejido óseo alrededor del implante sin el crecimiento de tejido fibroso en la interface implante-hueso[33]. La osteointegración depende de la osteoconducción pero si la respuesta osteoconducativa pudiera ser de corta vida, una osteointegración adecuada puede mantener el hueso anclado por periodos largos de tiempo. El término crecimiento del hueso (*bone ingrowth*) se refiere específicamente a la formación del hueso dentro de una estructura porosa superficial[78]. El crecimiento del hueso requiere superficies osteoconductoras y llevar a cabo una osteointegración exitosa del implante.

La respuesta fisiológica de un inserto sólido o un implante con recubrimiento poroso se compara con curar una cascada de defectos esponjosos, con una infiltración de tejidos nuevamente formados en las cavidades vacías del material poroso. Las células capilares, tejidos perivasculares y osteoprogenitores migran a los poros y se incorporan en la estructura porosa para formar hueso nuevo. Similar a la cura de una fractura primaria con osteosíntesis estable, no ocurre una etapa fibro-cartilaginosa. Con estabilidad inicial suficiente, el tejido primario que infiltra los poros, diferencia al hueso ya sea por (1) formación directa del hueso dentro de los poros, o, (2) un crecimiento del hueso con una posición diferente del hueso adyacente dentro de la región porosa [214]. Un movimiento relativo inicial entre el implante y el hueso huésped puede resultar en el anclaje de una capa de tejido fibroso conectivo no mineralizada, inhibiendo la formación de hueso dentro de, o creciendo en los poros [215]. Aun no ha sido determinada una descripción cuantitativa del límite máximo de movimiento para permitir el crecimiento del hueso aunque reportes de observaciones realizadas [216] sugieren que, si los desplazamientos cortantes en la interface hueso-implante son mayores que $30\mu\text{m}$ aproximadamente, el crecimiento del hueso se verá impedido. No obstante, este reporte y algunos estudios iniciales indican que mayores movimientos iniciales del implante podrían resultar en la fijación el implante pero por la formación de tejido conectivo fibroso no mineralizado[217].

En consecuencia, la estabilidad inicial lograda en la superficie hueso-implante, seguida por el reemplazo del implante, es un fuerte determinante del tipo de fijación biológica, si cualquiera de los eventos ocurre.

La ausencia de contacto directo en la interfase hueso-superficie porosa tiene un efecto negativo en el crecimiento del hueso y eventualmente en la resistencia de la fijación del implante. Un estudio desarrollado por *Dalton et al.*, sugiere que espacios mayores a 1mm afectan de manera significativa la adherencia y el crecimiento del hueso[218]. Clínicamente, estos estudios implican la importancia de lograr un contacto directo entre el implante y el hueso mediante técnicas de cirugía. Asimismo, factores relacionados con el implante, tales como, las características del material, las características de diseño, las características de porosidad, y el uso de simuladores de crecimiento también influyen fuertemente el eventual logro de la fijación del implante.

Generalmente, la selección de materiales para aplicaciones médicas se basa en consideraciones del comportamiento *in vivo* y la funcionalidad física. Cuando se consideran metales y aleaciones, los aspectos principales a considerar son la susceptibilidad del material a la corrosión y sus efectos locales y sistémicos. La resistencia a la corrosión de las aleaciones para implantes usadas actualmente, acero inoxidable 316L, aleaciones Co-Cr, y aleaciones basadas en Ti, se debe a su pasivación o formación de una delgada capa superficial de óxido. De las aleaciones aceptadas para la fabricación de implantes, solo los implantes de acero inoxidable 316L con recubrimiento poroso pueden tener comprometida su resistencia a la corrosión, debido al potencial aumento en las velocidades de corrosión que pueden ocurrir *in vivo* por la presencia de la geometría porosa e irregular. El acero inoxidable (316L) forma una capa estable de óxido y es más susceptible a la corrosión por clivaje que otras aleaciones usadas en implantes [97].

Por su parte, el titanio comercialmente puro (Ti c.p) ha probado ser un material apropiado para implantes en intervenciones quirúrgicas óseas por muchos años en campos como la osteosíntesis, implantología oral, y uniones protésicas [67, 219]. Asimismo, *Heat et al.*, describen al titanio como el material escogido para los componentes femorales en la artroplastia total de cadera [57]. *Sotereanos et al.*, sugieren el uso de aleaciones Co-Cr como un material seleccionado basado en estudios de prótesis femorales con recubrimiento poroso [220]. Finalmente, un estudio realizado por *Galante et al.*, compararon recubrimientos porosos hechos con fibras de Ti y Co-Cr indicó que no hay diferencias significativas para las velocidades del crecimiento del hueso entre estos dos materiales [130].

Recientemente, aleaciones intermetálicas porosas Ni-Ti han recibido una mayor atención como materiales potenciales para implantes ortopédicos porosos, debido a su buena resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas únicas [129, 221-223]. El NiTi puede compararse con el acero inoxidable 316L, en que ambos comparten la presencia de una capa superficial de óxido TiO_2 , que en el caso del Ni-Ti previene la disolución y desprendimiento del níquel [224]. Las aleaciones Ni-Ti, de partes de níquel y titanio

cercanas a las equiatómicas, conocidas como Nitinol, exhiben tres propiedades que no se observan comúnmente en los materiales metálicos: memoria de forma térmica, superelasticidad, y alto amortiguamiento [224, 225]. El NiTi puede ser deformado varias veces más que las aleaciones metálicas ordinarias sin ser deformadas plásticamente. Esto permite hacer implantes auto-expandibles y auto-bloqueantes [226].

Aunque muchos estudios han mostrado un excelente crecimiento del hueso en los sistemas metálicos porosos, existe un cierto número de casos en los cuales prótesis con superficie porosa han sido retiradas con una mínima o ninguna presencia de crecimiento óseo [227, 228]. Se ha pensado que metales como el titanio y el Co-Cr son bioinertes, pues no se unen directamente al hueso. Una capa fibrosa interviene entre el implante y el hueso. Los materiales bioactivos están diseñados para inducir una actividad biológica específica, la cual lleva a una fuerte unión del implante al hueso [229]. El requerimiento más importante para un material artificial para unir a un hueso vivo es la formación de una capa de apatita biológicamente activa similar a la del hueso sobre su superficie [230]. *Ducheyne et al.*, reportaron un incremento en las velocidades de crecimiento del hueso, debido a una delgada capa de hidroxiapatita aplicada a implantes de superficie porosa hechos de fibras de acero inoxidable 316L [231]. Estudios posteriores de implantes con una delgada capa de hidroxiapatita rociada con plasma sobre implantes de titanio de superficie porosa hecha a partir de polvos han confirmado el efecto del incremento de las tasas de crecimiento del hueso debido al recubrimiento de hidroxiapatita [232]. *Kokubo et al.*, descubrieron que una apatita parecida al hueso depositada químicamente *in vitro* sobre Ti c.p puede ser inducida por un proceso de álcali y tratamiento térmico seguido por un empapado en fluido fisiológico simulado (SBF: *Simulated Body Fluid*) [233]. Este enfoque ha sido usado para producir capas de apatita sobre superficies porosas de titanio [234, 235]. Un reciente estudio ha demostrado un crecimiento óseo extensivo en una estructura similar [236].

Finalmente, otro aspecto que ha sido considerado en una clase de materiales porosos, llamado implantes de porosidad superficial que han sido fabricados usando técnicas de rociado con plasma, involucra el estudio del efecto que tienen las condiciones de deformación periprotésicas sobre la formación local de hueso [237]. Usando un modelo de elementos finitos fue posible predecir que, basados en la geometría del implante, puede ocurrir una formación de hueso fuera de posición cuando las deformaciones son menores del 8%, mientras que cuando las distorsiones del tejido son menores a un 3% ocurre la formación de hueso nuevo. Esto llevó a los investigadores a desarrollar un modelo mecano-regulatorio que podría permitir predecir crecimiento potencial del hueso de implantes de superficie porosa con varias geometrías superficiales.

2.8.7 Métodos para caracterizar materiales porosos

Los metales celulares y sus aleaciones pueden caracterizarse de muchas formas. El objetivo puede ser obtener las características mecánicas o físicas del material investigado

o llevar a cabo una caracterización tecnológica de un componente que contiene un metal celular.

En general, pueden distinguirse dos tipos de métodos: destructivos y no destructivos, de acuerdo si el material es deformado irreversiblemente o este se mantiene intacto o poco afectado durante la caracterización. A continuación se hace una breve descripción de las técnicas no destructivas y destructivas que pueden emplearse para caracterizar materiales porosos.

Ensayos no destructivos. Existe un amplio rango de métodos no destructivos para caracterizar materiales y componentes. Algunas de las técnicas que han sido empleadas para caracterizar metales porosos son: medición de la densidad mediante el método de Arquímedes, radiografía por rayos X y radioscopia, tomografía de rayos x computarizada[238, 239], corrientes de Eddy [107]. Algunos de estos métodos permiten obtener una aproximación de la densidad mediante la construcción de mapas de los poros, a partir de los cuales pueden reconstruirse matemáticamente imágenes en 2D o 3D (dependiendo del método), y obtenerse una aproximación de la densidad local [240].

De estos métodos, la medición de la densidad mediante el método de Arquímedes resulta ser un método muy confiable y sencillo. El método establece que la densidad total de un material poroso puede ser determinada midiendo su masa y su volumen usando el principio de Arquímedes, es decir, midiendo su flotabilidad en un líquido de densidad conocida. Si la muestra no tiene una superficie cerrada, debe prevenirse la penetración del líquido en los poros, recubriendo la superficie por ejemplo con una capa de polímero.

Por otra parte, existen técnicas no destructivas para la medición del módulo de Young y el factor de pérdidas mediante análisis de vibraciones[107]. En la técnica más simple, una barra larga de sección circular o rectangular o una delgada placa cuadrada hecha del material en cuestión es sometida a vibraciones. De esta forma se crean excitaciones longitudinales, transversal o torsional. La muestra puede ser anclada en uno o dos extremos, o estar suspendida por alambres delgados. La excitación de la muestra se logra exponiéndola a campos magnéticos, y las vibraciones resultantes son recogidas por una bobina de impedancia. Otra posibilidad es ajustar un agitador electromagnético directamente a la muestra. Luego, se grafica la amplitud de las vibraciones en función de la frecuencia de excitación, obteniéndose los picos de resonancia característicos. Las posiciones de los picos permiten calcular el módulo de Young E a partir de las dimensiones y la masa de la muestra usando una formulación estándar. El ancho ($\Delta p/v_p$) de los picos de resonancia define el factor de pérdidas η . Sin embargo, la medición de las propiedades de los metales celulares, no es simple, pues a menudo los materiales no son homogéneos y tienen una distribución de masa desconocida. Por lo tanto, para un material no homogéneo la medición del módulo de Young efectivo obtenida a partir de las frecuencias de resonancia dependerá de la distribución de masa[107].

Otro aspecto a resaltar, es que en la medición del factor de pérdida se deben suprimir las corrientes parásitas. Para ello se debe evitar el uso de sujetadores o alambres en materiales no homogéneos, pues estos introducen fricción, creando problemas en la

ubicación de los nodos vibracionales, los cuales son desconocidos para estos materiales[241].

Una aplicación del análisis acústico es el método de resonancia electromagnética acústica. En el método de resonancia electromagnética acústica, la muestra es excitada hasta vibraciones flexurales mediante la fuerza de Lorentz a partir de señales alternantes[242]. Zhue, et al.[243], emplearon este método para correlacionar el módulo de Young con la porosidad en muestras de titanio poroso y Ti -6Al- 4V poroso. Para ello se emplearon muestras de 2 x 4 x 60 mm. Para la medición del modo de resonancia fundamental (medido mediante la frecuencia denominada f_r), la muestra fue colgada en sus puntos nodales a una distancia del extremo libre de $0.224l$ y $0.776l$, donde l es la longitud total.

El módulo de Young fue calculado mediante la siguiente expresión:

$$E = 0.9464 \times 10^{-6} \left(\frac{l}{h}\right)^3 \frac{m}{b} f_r T,$$

Donde h , b y m son el espesor, el ancho y la masa de la muestra, respectivamente. T es el factor de corrección, tomado como 1 en este caso.

Mediante este estudio fue posible establecer que los parámetros de correlación entre la porosidad y el módulo de Young para los modelos Phani- Niyogi [244] y Pabst-Gregorová[245], con un solo parámetro ajustable P_c , son $n = 2$ o $a = 1$. Además se estableció que estos métodos son los que muestran mucho mejor la dependencia del módulo de Young con la porosidad para materiales porosos[243].

Existen otros métodos que podrían ser utilizados para caracterizar metales celulares tales como: rayos X y bombardeo de neutrones en ángulo pequeño, espectroscopía de onda difusiva, toma de imágenes por ultrasonido. Sin embargo, no existe prueba alguna de que estos métodos podrían ser útiles para estudiar la distribución de poros en metales celulares[107].

Ensayos destructivos. El objetivo de los ensayos destructivos es caracterizar el material mediante el estudio de la morfología y microestructura de los poros y sus propiedades mecánicas. Para ello es necesario tomar una muestra de material (lo cual implica corte), prepararla y luego someterla al ensayo correspondiente.

Las principales técnicas usadas para la medición de la morfología y microestructura de los poros en los metales porosos son la absorción de agua (WA: *water absorption*), la porosimetría por intrusión de mercurio (MPI: *mercury intrusion porosimetry*), la pycnometría por helio (HP: *helium pycnometry*) y el análisis de imagen (IA: *Image Analysis*)[246]. La comparación entre estas técnicas fue revisada por Andreola, et al [247].

De estas técnicas, el análisis de imagen cuenta como una técnica efectiva, estadísticamente evaluada con un 95% de confianza[248], para medir las características microestructurales de los poros, en materiales porosos y recubrimientos [249-255]. Esta

técnica consiste en determinar la morfología y distribución de los poros usando el contraste entre los poros (oscuros) y el material reflectivo que los circunda. A pesar de que el análisis de imagen como tal no es una técnica destructiva, usualmente la preparación de la muestra requiere del corte, montaje, desbaste y pulido de los materiales y por lo tanto esto lo convierte en una técnica destructiva.

Mediante esta técnica es posible determinar la distribución de la porosidad y el tamaño de los poros o realizar un análisis de su morfología usando programas comerciales de análisis de imagen. Estos programas identifican los poros como entes individuales dentro del plano en observación. Para lograr una buena imagen, es necesario realizar una preparación muy cuidadosa del material. Los poros y el interior de estos podrían tener distintas intensidades de brillo. Una forma de controlarlo es realizar un montaje en una resina negra y luego pulir en un solo plano, evitando la formación de otros planos en la muestra.

En algunos casos es necesario realizar correcciones manuales para ayudar al programa a identificar los poros individuales y a calcular la distribución de estos. De acuerdo a lo anterior, el tamaño de los poros medido de esta forma usualmente no es el real, pues cuando existen poros interconectados o bien los poros que han sido interceptados tienen orientaciones aleatorias en el espacio. Por lo tanto, los resultados obtenidos deben ser interpretados[107].

Por otra parte, si el objetivo es medir las propiedades mecánicas del material, se deben efectuar **ensayos mecánicos**. La realización de ensayos mecánicos de metales porosos es un pre-requisito para cualquier aplicación estructural. Los datos obtenidos de estos ensayos son necesarios, ya sea para la evaluación de propiedades para una aplicación en particular, o para construir bases de datos las cuales son necesarias para realizar modelación del comportamiento de metales celulares o de componentes que los empleen. En principio, las técnicas de caracterización son las mismas que para metales no porosos. Sin embargo, algunas veces es necesario tener en cuenta algunas modificaciones del procedimiento del ensayo debido a la naturaleza específica de estos materiales. Una preocupación existente es su comportamiento estadístico: si una espuma metálica de una determinada aleación fuese ensayada, los resultados de las propiedades mecánicas de un determinado número de muestras con la misma densidad promedio mostrará una mayor dispersión que la obtenida en ensayos de materiales no porosos. La razón de esto son los denominados “parámetros desconocidos” tales como la distribución de los poros, la microestructura heterogénea, entre otros. Por lo tanto, para obtener resultados concluyentes es necesario usar una gran cantidad de muestras. Además, como en los materiales porosos la escala de longitud para la heterogeneidad a nivel macro está en el orden de los milímetros, las dimensiones de las muestras podrían requerir un aumento con respecto a los estándares existentes para los ensayos mecánicos[256].

Los ensayos mecánicos pueden ser categorizados por uno de los siguientes atributos:

Tipo de esfuerzo aplicado. El esfuerzo aplicado podría ser de tipo uniaxial, biaxial, multiaxial, hidrostático. Hasta ahora, el ensayo uniaxial ha sido la prueba estándar más

empleada para estimar, de manera experimental, las propiedades mecánicas en los metales porosos[107].

Modo de carga[107]. Compresión, tensión, cortante flexión, torsión. De estos, el ensayo de compresión es el que se usa con mayor frecuencia debido a que se pueden emplear muestras cúbicas y no es necesario anclarlas. Por su parte, se han realizado ensayos de tensión usando probetas cúbicas y tipo hueso de perro (*dogbone-shaped samples*). Los ensayos de cortante requieren una o dos láminas planas de metal poroso unidas a dos o tres placas de acero. Los ensayos de flexión pueden ser realizados en la configuración de tres o cuatro puntos. En este caso, es muy importante la selección de los soportes y los rodillos que transmiten la fuerza, pues cualquier indentación localizada podría hacer que los resultados sean de poca o ninguna utilidad.

Tiempo de aplicación de la carga. De acuerdo a este parámetro se puede considerar una condición de carga constante, incrementando lentamente (cuasi-estática, $\dot{\epsilon} \approx 10^{-3} s^{-1}$), dinámica, cíclica. La mayor parte de los resultados encontrados en la literatura han sido obtenidos bajo condiciones cuasi-estáticas[107]. Por su parte, los ensayos de fatiga son más simples de realizar en el modo compresión-compresión. Sin embargo, también se han realizado ensayos cíclicos en modo compresión-tensión, tensión-tensión y a flexión, teniendo en cuenta que en la preparación de la muestra se deben ajustar algunos parámetros. Si la falla ocurre en compresión, el inconveniente es identificar el punto de la falla. Por otro lado, mediante estos ensayos es posible definir una deformación crítica como criterio de falla [257] o realizar una curva esfuerzo deformación cíclica[258]. Asimismo, se han llevado a cabo ensayos de termofluencia bajo cargas constantes. Otros ensayos mecánicos incluyen: ensayos de tenacidad a la fractura en muestras entalladas y ensayos de indentación con indentadores de distintas formas[259].

Bibliografía

- [1] *Biomaterials: An Introduction to materials in medicine*. Washington, D. C: Elsevier Academic Press, 2004.
- [2] G. Duffo, "Biomateriales: Materiales y materias primas," in *Colección Encuentro Inet*, C. Crowe, Ed., ed. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina: Instituto Nacional de Educación Tecnológica, 2011.
- [3] W. F. Bynum and H. Bynum, *Dictionary of Medical Biography*. London: Greenwood Press, 2007.
- [4] "National Research Council," 1997.
- [5] L. L. Hench and J. R. Jones, *Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering*. Cambridge, England: Woodhead Pub. Ltd., 2005.
- [6] K. Dychtwald, *Age wave: the challenges and opportunities of an aging America*. New York: St Martin's Press, 1988.
- [7] "A profile of older Americans," Washington DC1993.
- [8] "Proyecciones de Población 2006-2020," Comunicado de prensa.
- [9] "Estimación y proyección de población nacional, departamental y municipal total por área 1985-2020," 2012.
- [10] D. A. N. d. E. (DANE), "Visor: Proyecciones de población total por sexo y grupos de edad de 0 hasta 80 y más años (2005-2020)," 2012.
- [11] C. E. Misch, *Contemporary implant dentistry*. St Louis: Mosby, 1999.
- [12] L. L. Hench, "Bioceramics: "From Concept to Clinic"," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, pp. 1487-1510, 1991.
- [13] <http://arteria.iespana.es/clase06.htm?1&weborama=-1>
- [14] W. F. Smith and J. Hashemi, *Foundations of materials science and engineering*: McGraw Hill Companies, 2006.
- [15] L. L. Hench, "The skeletal system," in *Biomaterials, artificial organs and tissue engineering*, L. L. Hench and J. R. Jones, Eds., ed Boca Raton, FL: WOODHEAD PUBLISHING LIMITED CRC PRESS, 2005, pp. 79-85.
- [16] H. M. Frost, "Mechanical adaptation: Frost's mechanostat theory.," in *Structure, function, and adaptation of compact bone*, R. b. Martin and D. B. Burr, Eds., ed New York: Raven Press, 1989.
- [17] E. W. Roberts, P. K. turley, and N. Brezniak, "Bone physiology and metabolism," *J Calif Dent Assoc*, vol. 15, pp. 54-61, 1987.
- [18] C. E. Misch, "Bone Character: Second vital implant criterion," *Dent today*, vol. 7, pp. 39-40, 1988.
- [19] C. E. Misch, *Dental Implant Prosthetics* vol. I. St Louis, U.S.A: Mosby, 2004.
- [20] D. T. Reilly and A. H. Burstein, "The elastic and ultimate properties of compact bone tissue," *J Biomech*, vol. 80, pp. 393-405, 1975.
- [21] D. F. Williams, "Definitions in Biomaterials: Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials," in *Chester, Progress in Biomedical Engineering*, Amsterdam, UK, 1987.
- [22] W. C. Puelacher, J. P. Vacanti, N. F. Ferraro, B. Schloo, and C. A. Vacanti, "Femoral Shaft Reconstruction Using Tissue Engineered Growth of Bone," *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.*, vol. 25, pp. 223-228, 1996.
- [23] R. Quarto, M. Mastrogiacomo, R. Cancedda, S. M. Kutepor, V. Mukachev, A. Lavroukov, E. Kon, and M. Marcacci, "Repair of Large Bone Defects with the Use of Autologous Bone Marrow Stromal Cells," *N. Engl. J. Med.*, vol. 344, pp. 385-386, 2001.
- [24] J. Currey, "Cortical Bone," in *Handbook of Biomaterials Properties*, J. Black and G. Hastings, Eds., ed London: Chapman and Hall, 1998, p. 7.

- [25] K. J. Lawrence, "Mechanics of Hard Tissue," in *The Biomedical Engineering Handbook*, J. D. Bronzino, Ed., ed Boca Raton, FL: CRC Press- IEEE Pres, 1995, p. 273.
- [26] T. M. Keaveney, "Cancellous Bone," in *Handbook of Biomaterials Properties*, J. Black and G. Hastings, Eds., ed London: Chapman and Hall, 1998, p. 15.
- [27] S. A. Goldstein, D. L. Wilson, and D. A. Sonstegard, "The Mechanical Properties of Human Tibial Trabecular Bone as a Function of Metaphyseal Location," *J. Biomech.*, vol. 16, pp. 965-969, 1983.
- [28] M. J. Ciarelli, S. A. Goldstein, and J. L. Kuhn, "Evaluation of Orthogonal Mechanical Properties and Density of Human Trabecular Bone From the Major Metaphyseal Regions with Materials Testing and Computer Tomography," *J. Orthop. Res*, vol. 9, pp. 674-682, 1991.
- [29] J. Breme and V. Biehl, "Metallic Biomaterials," in *Handbook of Biomaterials Properties*, J. Black and G. Hastings, Eds., ed: Chapman and Hall, 1998, p. 135.
- [30] "FDA, "Blue-Book Memorandum G95-1: FDA- Modified Version of ISO- 10993- Part 1, Biological Evolution of Medical Devices- Part I: Evaluation and Testing," 1995.
- [31] B. C. Aparicio, "Tratamientos de Superficie Sobre Titanio Comercialmente Puro para la mejora de la Osteointegración de los Implantes Dentales," Barcelona, Tesis Doctoral 2004.
- [32] R. Garrett, P. Abhay, and A. Dimitrios Panagiotis, "Review: Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications," *Biomaterials*, vol. 27, pp. 2651-2670, 2006.
- [33] T. Albrektsson and C. Johansson, "Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration," *Eur Spine J*, vol. 10, pp. S96-S101, 2001.
- [34] L. L. Hench and S. Best, "Ceramics, glasses and Glass-Ceramics," in *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, P. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, Eds., ed California: Elsevier Academic Press, 2004, p. 154.
- [35] Y. Takao, *J. Jpn, Soc, Biomater*, vol. 7, pp. 19-23, 1989.
- [36] J. Pan, C. Karlen, and C. Ulfvin, *Electrochemical Soc. Proc.*, vol. 98-17, pp. 383-394, 1999.
- [37] J. B. Park, "Biomaterials," in *The Biomedical Engineering Handbook*, J. D. Bronzino, Ed., ed Boca Raton, Florida, U.S.A: CRC Press- LLC, 2000, pp. IV-1.
- [38] S. R. Goldring, A. I. Ashiller, and M. Roelke, "The Synovial- like membrane at the Bone-Cement Interface in Loose Total Hip Replacements and Its Proposed Role in Bone Lysis," *J. Bone Joint Surg*, vol. 65(A), pp. 575-587, 1983.
- [39] P. I. Brånemark, B. O. Hausson, R. Adell, U. Brien, J. Lindstrom, and A. Hallen and Ohman, "Osseointegrated Implants in the Treatment of the Edentulous Jaw," *Scand. J. Plast. Reconstruct, Surg. Suppl.*, pp. 16-29, 1977.
- [40] P. Thomsen, C. Larsson, L. E. Ericson, L. Sennerby, J. Lausmaa, and B. Kasemo, "Structure of the Interface Between Rabbit Cortical Bone and Implants of Gold, Zirconium and Titanium," *J. Mater. Sci.; Mat. Med*, pp. 653-655, 1977.
- [41] A. R. Bocaccini, "Ceramics," in *Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering*, L. L. Hench and J. R. Jones, Eds., ed Cambridge, England: Woodhead Pub. Ltd, 2005.
- [42] B. Aguilar and D. Angel, "Los Biomateriales," *Aleph Zero* vol. 46, 2007.
- [43] *Orthopedic Basic Science: American Academy of Orthopedic Science*, 1999.
- [44] "The Wellington Hospital: Knee Unit," in *Treatments: total knee replacement*, ed, 2007.
- [45] D. C. Dunand, *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, pp. 369-376, 2004.

- [46] C. E. Wen, *J. Mater. Sci. Mater. Med*, vol. 13, pp. 397-401, 2002.
- [47] C. E. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, and T. Asahina, *Scripta Materialia*, vol. 45, pp. 1147-1153, 2001.
- [48] M. Bram, "High-porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts," *Advanced Engineering Materials*, vol. 2, pp. 196-199, 2000.
- [49] M. Bram, H. P. Buchkremer, A. Laptev, and D. Stover, in *Proc. Int. Conf. on "Cellular metals and metal foaming technology"*, Bremen, 2001, pp. 215-220.
- [50] V. Arun, *Titanium alloys: An atlas of structures and fracture features*. Boca Raton, Florida: CRC Press Taylor Francis Group, 2006.
- [51] A. K. Gogia, "Titanium (in house publication), Vol. 2, Nos. 3 and 4," Hyderabad, India 1997.
- [52] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, *Progress in Materials Science*, vol. 54, pp. 397-425, 2009.
- [53] R. Singh, P. D. Lee, R. J. Dashwood, and T. C. Lindley, "Titanium foams for biomedical applications: a review," *Materials Technology*, vol. 25, pp. 127-136, 2010.
- [54] *"Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. OH: ASM International, 1994.
- [55] D. Robertson, L. Pierre, and R. Chahal, "Preliminary observations of bone ingrowth into porous materials," *J Biomed Mater Res*, vol. 10, pp. 335-344, 1976.
- [56] H. Cameron, I. Macnab, and R. Pilliar, "A porous metal system for joint replacement surgery," *Int J Artif Organs*, vol. 1, pp. 104-109, 1978.
- [57] W. Head, D. Bauk, and R. Emerson Jr, "Titanium as the material of choice for cementless femoral components in total hip arthroplasty," *Clin Orthop*, pp. 85-90, 1995.
- [58] F. Simancik, "the strange world of cellular metals," in *Handbook of cellular metals*, H. Degischer and B. Kriszt, Eds., ed Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002, pp. 1-4.
- [59] J. Weber and E. White, "Carbon-metal graded composites for permanent osseous attachment of non-porous metals," *Mater Res Bull*, vol. 7, pp. 1005-1016, 1972.
- [60] J. Klawitter and A. Weinstein, "The status of porous materials to obtain direct skeletal attachment by tissue ingrowth," *Acta Orthop Belg*, vol. 40, pp. 755-765, 1974.
- [61] E. White, J. Weber, D. Roy, E. Owen, R. Chiroff, and R. White, "Replamineform porous biomaterials for hard tissue implant applications," *J Biomed Mater Res*, vol. 9, pp. 23-27, 1975.
- [62] M. Spector, M. Michno, W. Smarook, and G. Kwiatkowski, "A highmodulus polymer for porous orthopedic implant: biomechanical compatibility of porous implants," *J Biomed Mater Res*, vol. 12, pp. 665-677, 1978.
- [63] J. Klawitter, J. Bagwell, A. Weinstein, and B. Sauer, "An evaluation of bone growth into porous high density polyethylene," *J Biomed Mater Res*, vol. 10, pp. 311-323, 1976.
- [64] J. H. Cestero, K. Salyer, and I. Toranto, "Bone growth into porous carbon, polyethylene, and polypropylene prostheses," *J Biomed Mater Res*, vol. 9, pp. 1-7, 1975.
- [65] C. Homsy, T. Cain, F. Kessler, M. Anderson, and J. King, "Porous implant systems for prosthesis stabilization," *Clin Orthop*, vol. 89, pp. 220-235, 1972.
- [66] B. Sauer, A. Weinstein, J. Klawitter, S. Hulbert, L. RB, and J. Bagwell, "The role of porous polymeric materials in prosthesis attachment," *J Biomed Mater Res*, vol. 8, pp. 145-152, 1974.
- [67] J. Hirschhorn, A. McBeath, and M. Dustoor, "Porous titanium surgical implant materials," *J Biomed Mater Res Symp*, vol. 2, pp. 49-67, 1971.

- [68] J. Galante, W. Rostoker, R. Lueck, and R. Ray, "Sintered fiber metal composites as a basis for attachment of implants to bone," *J Bone Joint Surg Am*, vol. 53, pp. 101-114, 1971.
- [69] H. Hahn and W. Palich, "Preliminary evaluation of porous metal surfaced titanium for orthopedic implants," *J Biomed Mater Res*, vol. 4, pp. 571-577, 1970.
- [70] M. Karagiennes, "Porous metals as a hard tissue substitute. I. Biomedical aspects," *Biomater Med Dev Artif Organs*, pp. 171-181, 1973.
- [71] H. Kroger, P. Venesmaa, J. Jurvelin, H. Miettinen, O. Suomalainen, and E. Alhava, "Bone density at the proximal femur after total hip arthroplasty," *Clin Orthop Relat Res*, vol. 352, pp. 66-74, 1998.
- [72] J. Bobyn, A. Glassman, H. Goto, J. Krygier, J. Miller, and C. Brooks, "The effect of stem stiffness on femoral bone resorption after canine porous-coated total hip arthroplasty," *Clin Orthop Relat Res*, pp. 196-213, 1990.
- [73] J. Bobyn, E. Mortimer, A. Glassman, C. Engh, J. Miller, and C. Brooks, "Producing and avoiding stress shielding. Laboratory and clinical observations of noncemented total hip arthroplasty," *Clin Orthop*, pp. 79-96, 1992.
- [74] R. Pilliar, H. Cameron, A. Binnington, J. Szivek, and I. Macnab, "Bone ingrowth and stress shielding with a porous surface coated fracture fixation plate," *J Biomed Mater Res*, vol. 13, pp. 799-810, 1979.
- [75] C. Engh and J. Bobyn, "Principles, techniques, results, and complications with a porous-coated sintered metal system," *Instr Course Lect*, vol. 35, pp. 169-83, 1986.
- [76] C. Sychterz, L. Topoleski, M. Sacco, and S. C. Engh, "Effect of femoral stiffness on bone remodeling after uncemented arthroplasty," *Clin Orthop Relat Res*, pp. 218-227, 2001.
- [77] T. Otani and L. Whiteside, "Failure of cementless fixation of the femoral component in total hip arthroplasty," *Orthop Clin North Am*, vol. 23, pp. 335-346, 1992.
- [78] H. Kienapfel, C. Sprey, A. Wilke, and P. Griss, "Implant fixation by bone ingrowth," *J Arthroplasty*, vol. 14, pp. 355-368, 1999.
- [79] T. Bauer and J. Schils, "The pathology of total joint arthroplasty. I. Mechanisms of implant fixation," *Skeletal Radiol*, vol. 28, pp. 423-432, 1999.
- [80] J. Galante and J. Jacobs, "Clinical performances of ingrowth surfaces," *Clin Orthop*, vol. 41-49, 1992.
- [81] R. Pilliar, "Porous surfaced endosseous dental implants: fixation by bone ingrowth," *Univ Tor Dent J*, vol. 1, pp. 10-15, 1998.
- [82] M. Ungethum and W. Blomer, "Technology of cementless hip endoprosthetics," *Orthopade*, vol. 16, pp. 170-184, 1987.
- [83] M. Spector, "Historical review of porous-coated implants," *J Arthroplasty*, vol. 2, pp. 163-177, 1987.
- [84] R. Pilliar, "Porous-surfaced metallic implants for orthopedic applications," *J Biomed Mater Res*, vol. 21, pp. 1-33, 1987.
- [85] R. Welsh, R. Pilliar, and I. Macnab, "Surgical implants. The role of surface porosity in fixation to bone and acrylic," *J Bone Joint Surg Am*, vol. 53, pp. 963-977, 1971.
- [86] M. Freeman and G. Railton, "Cementless fixation in endoprosthetics," *Orthopade*, vol. 16, pp. 206-219, 1987.
- [87] V. Karageorgiou and D. Kaplan, "Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis," *Biomaterials*, vol. 26, pp. 5474-5491, 2005.
- [88] S. Yue, R. Pilliar, and G. Weatherly, "The fatigue strength of porous-coated Ti-6Al-4V implant alloy," *J Biomed Mater Res*, vol. 18, pp. 1043-1058, 1984.

- [89] D. Kohn and P. Ducheyne, "A Parametric study of the factors affecting the fatigue strength of porous coated Ti-6Al-4V implant alloy," *J Biomed Mater Res*, vol. 24, pp. 1483–1501, 1990.
- [90] R. Crowninshield, "Mechanical properties of porous metal total hip prostheses," *Instr Course Lect*, vol. 35, pp. 144-148, 1986.
- [91] M. Manley, G. Kotzar, L. Stern, and A. Wilde, "Effects of repetitive loading on the integrity of porous coatings," *Clin Orthop Relat Res*, pp. 293-302, 1987.
- [92] D. Wolfarth and P. Ducheyne, "Effect of change in interfacial geometry on the fatigue strength of porous-coated Ti-6Al-4V," *J Biomed Mater Res*, vol. 28, pp. 417–425, 1994.
- [93] R. Pilliar, "Porous biomaterials," in *Concise encyclopedia of medical and dental materials*, D. Williams, Ed., ed New York: Pergamon Press; Cambridge, MA: The MIT Press, 1990, pp. 312-319.
- [94] S. Cook, N. Thongpreda, R. Anderson, and R. J. Haddad, "The effect of post-sintering heat treatments on the fatigue properties of porous coated Ti-6Al-4V alloy," *J Biomed Mater Res*, vol. 22, pp. 287–302, 1988.
- [95] J. Jacobs, A. Skipor, L. Patterson, N. Hallab, W. Paprosky, and J. Black, "Metal release in patients who have had a primary total hip arthroplasty. A prospective, controlled, longitudinal study.," *J Bone Joint Surg Am*, vol. 80, pp. 1447–1458, 1998.
- [96] J. Jacobs, J. Gilbert, and R. Urban, "Corrosion of metal orthopaedic implants," *J Bone Joint Surg Am*, vol. 80, pp. 268-282, 1998.
- [97] P. Ducheyne, "In vitro corrosion study of porous metal fibre coatings for bone ingrowth," *Biomaterials*, vol. 4, pp. 185-191, 1983.
- [98] L. Reclaru, P. Eschler, R. Lerf, and A. Blatter, "Electrochemical corrosion and metal ion release from Co-Cr-Mo prosthesis with titanium plasma spray coating," *Biomaterials*, vol. 26, pp. 4747–4756, 2005.
- [99] J. Black, "Systemic effects of biomaterials," *Biomaterials*, vol. 5, pp. 11-18, 1984.
- [100] B. Becker and J. Bolton, "Corrosion behaviour and mechanical properties of functionally gradient materials developed for possible hard-tissue applications," *J Mater Sci Mater Med*, vol. 8, pp. 793–797, 1997.
- [101] K. Seah, R. Thampuran, and S. Teoh, "The influence of pore morphology on corrosion," *Corrosion Sci*, vol. 40, pp. 547-556, 1998.
- [102] K. Bundy, C. Williams, and R. Luedemann, "Stress-enhanced ion release—the effect of static loading," *Biomaterials*, vol. 12, pp. 627–639, 1991.
- [103] C. Körner and R. Singer, "Foaming processes for aluminium," in *Handbook of cellular metals*, H. Degischer and B. Kriszt, Eds., ed Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002, pp. 8-14.
- [104] S. Yang, K.-F. Leong, Z. Du, and C.-K. Chua, *Tissue Engineering*, vol. 8, pp. 1-11, 2002.
- [105] S. Yang, K.-F. Leong, Z. Du, and C.-K. Chua, *Tissue Engineering*, vol. 7, pp. 679-689, 2001.
- [106] A. H. Brothers and D. C. Dunand, *Scripta Materialia*, vol. 54, pp. 513-520.
- [107] J. Banhart, "Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams," *Progr Mater Sci*, vol. 46, pp. 559–632, 2001.
- [108] J. Boby, S. Hacking, S. Chan, K. Toh, J. Krygier, and M. Tanzer, "Characterization of a new porous tantalum biomaterial for reconstructive orthopaedics," in *A Scientific Exhibit at the Annual AAOS*, Anaheim, CA, 1999.
- [109] C. Körner and R. Singer, "Processing of metal foams—challenges and opportunities," *Adv Eng Mater*, vol. 2, pp. 159-165, 2000.

- [110] I. Oh, N. Nomura, N. Masahashi, and S. Hanada, "Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering," *Scripta Mater*, vol. 49, pp. 1107-1202, 2003.
- [111] J. Martell, R. Pierson III, J. Jacobs, A. Rosenberg, M. Maley, and J. Galante, "Primary total hip reconstruction with a titanium fibercoated prosthesis inserted without cement," *J Bone Joint Surg Am*, vol. 75, pp. 554-571, 1993.
- [112] B. Li, L. Rong, Y. Li, and V. Gjunter, "A recent development in producing porous NiTi shape memory alloys," *Intermetallics*, vol. 8, pp. 881-884, 2000.
- [113] P. Ducheyne and M. Martens, "Orderly oriented wire meshes as porous coatings on orthopaedic implants. I: morphology," *Clin Mater*, vol. 1, pp. 59-67, 1986.
- [114] A. Markaki and W. Clyne, "Magneto-mechanical stimulation of bone growth in a bonded array of ferromagnetic fibres," *Biomaterials*, vol. 25, pp. 4805-4815, 2004.
- [115] M. Thieme, K. Wieters, F. Bergner, D. Scharnweber, H. Worch, and J. Ndop, "Titanium powder sintering for preparation of a porous functionally graded material destined for orthopaedic implants," *J Mater Sci Mater Med*, vol. 12, pp. 225-231, 2001.
- [116] K. e. a. Okazaki, "Physical characteristics of Ti-6Al-4V implants fabricated by electrodischarge compaction," *J Biomed Mater Res*, vol. 25, pp. 1417-1429, 1991.
- [117] J. e. a. Qiu, "Composite titanium dental implant fabricated by electro-discharge compaction," *Biomaterials*, vol. 18, pp. 153-160, 1997.
- [118] M. Lifland and K. Okazaki, "Properties of titanium dental implants produced by electro-discharge compaction," *Clin Mater*, vol. 17, pp. 203-209, 1994.
- [119] H. N. G. Wadley, *Advanced Engineering Materials* vol. 4, pp. 726-733, 2002.
- [120] M. F. Ashby, A. G. Evans, N. A. Fleck, L. J. Gibson, L. W. Hutchinson, and H. G. Wadley, *Metal foams: a design guide*. Oxford, Butterworth, Heineman, 2000.
- [121] G. Ryan, A. Pandit, and D. P. Apatsidis, *Biomaterials*, vol. 27, pp. 2651-2670, 2006.
- [122] J. Banhart, "Properties and applications of cast aluminum sponges," *Adv Eng Mater*, vol. 2, pp. 188-191, 2000.
- [123] G. Rausch and J. Banhart, "Making cellular metals from metals other than aluminum," in *Handbook of cellular metals*, H. Degischer and B. Kriszt, Eds., ed Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002, pp. 21-28.
- [124] N. Taylor, D. Dunana, and A. Mortensen, "Initial stage hot pressing of monosized Ti and 90% Ti-10% TiC powders," *Acta Metall Mater*, vol. 41, pp. 955-965, 1993.
- [125] S. Cook, K. Walsh, and R. Haddad Jr, "Interface mechanics and bone growth into porous Co-Cr-Mo alloy implants," *Clin Orthop*, pp. 271-280, 1985.
- [126] J. Dabrowski, "Use of powder metallurgy for development of implants of Co-Cr-Mo alloy powder," *Biomed Tech*, vol. 46, pp. 106-108, 2001.
- [127] K. Asaoka, N. Kuwayama, O. Okuno, and I. Miura, "Mechanical properties and biomechanical compatibility of porous titanium for dental implants," *J Biomed Mater Res*, vol. 19, pp. 699-713, 1985.
- [128] A. Clemow, A. Weinstein, J. Klawitter, J. Koeneman, and J. Anderson, "Interface mechanics of porous titanium implants," *J Biomed Mater Res*, vol. 15, pp. 73-82, 1981.
- [129] S. Rhalmi, M. Odin, M. Assad, M. Tabrizian, C. Rivard, and L. Yahia, "Hard, soft tissue and in vitro cell response to porous nickel-titanium: a biocompatibility evaluation," *Biomed Mater Eng*, vol. 9, pp. 151-162, 1999.
- [130] J. Galante and W. Rostoker, "Fiber metal composites in the fixation of skeletal prosthesis," *J Biomed Mater Res*, vol. 7, pp. 43-61, 1973.
- [131] H. Ronningen, L. Solheim, and N. Langeland, "Invasion of bone into porous fiber metal implants in cats," *Acta Orthop Scand*, vol. 55, pp. 352-358, 1984.

- [132] M. Weiss, "Titanium fiber-mesh metal implant," *J Oral Implantol*, vol. 12, pp. 498–507, 1986.
- [133] K. Hoshijima, H. Yamamoto, and H. Yamashita, "Experimental studies of titanium fiber metal implant for spine fusion.," *Nippon Seikeigeka Gakkai Zasshi*, vol. 62, pp. 399–413, 1988.
- [134] C. Wen, Y. Yamanda, K. Shimojima, Y. Chino, T. Asahina, and M. Mabuchi, "Fabrication and characterization of autogenous titanium foams," *Eur Cells Mater*, vol. 1, pp. 61-62, 2001.
- [135] C. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamanda, K. Shimojima, Y. Chino, and T. Asahina, "Processing of biocompatible porous Ti and Mg," *Scripta Mater*, vol. 45, pp. 1147–1153, 2001.
- [136] Z. Esen and S. Bor, *Scripta Materialia*, vol. 56, pp. 341-344, 2007.
- [137] C. Jee, J. Guo, J. Evans, and N. Ozguven, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 31, pp. 1345-1352, 2000.
- [138] A. Manonukul, N. Muenya, F. Leaux, and S. Amaranan, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 210, pp. 529-535, 2010.
- [139] L. Tuchinskiy and R. Loutfy, "Titanium foams for medical applications," in *ASM Conference on Materials and Processes for Medical Devices*, Anaheim, CA, 2003.
- [140] C. E. Wen, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, H. Hosokawa, and M. Mabuchi, *Journal of Materials Research*, vol. 17, pp. 2633-2639, 2002.
- [141] Y. Chino and D. C. Dunand, *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 105-113, 2008.
- [142] P. J. Kwok, S. M. Oppenheimer, and D. C. Dunand, *Advanced Engineering Materials*, vol. 10, pp. 820-825, 2008.
- [143] D. J. Jorgensen and D. C. Dunand, *Intermetallics*, vol. 15, pp. 1612-1622, 2007.
- [144] Y. Orlova, K. Maekawal, and H. J. Rack, "Recent Developments in the Processing and Applications of Structural Metals and Alloys," *Stafa-Zurich*, 2009, pp. 441-417.
- [145] B. Ye and D. C. Dunand, "Titanium foams produced by solid-state replication of NaCl powders," *Materials Science and Engineering A*, pp. 691-697, 2010.
- [146] R. Surace, L. A. C. De Filippis, A. D. Ludovico, and G. Boghetich, "Influence of processing parameters on aluminium foam produced by space holder technique," *Materials & Design*, vol. 30, pp. 1878-1885, 2009.
- [147] X. Li, J. Wang, E. Han, and W. Ke, "Influence of fluoride and chloride on corrosion behavior of NiTi orthodontic wires," *Acta Biomaterialia*, vol. 3, pp. 807-815, 2007.
- [148] P. Patnaik, *Handbook of inorganic chemicals*. New York: McGraw-Hill, 2003.
- [149] *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. New York, U.S.A: Mc Graw Hill, 1999.
- [150] J. Li, S. Li, K. de Groot, and P. Layrolle, "Preparation and characterization of porous titanium," *Key Eng Mater*, vol. 218, pp. 51-54, 2002.
- [151] J. Li, S. Li, K. de Groot, and P. Layrolle, "Improvement of porous titanium with thicker struts," *Key Eng Mater*, vol. 240, pp. 547-550, 2003.
- [152] M. W. Kearns, P. A. Blenkinsop, A. C. Barber, and T. W. Farthing, *Journal of Powder Metallurgy*, vol. 24, pp. 59-64, 1988.
- [153] Y. Higuchi, Y. Ohashi, and H. Nakajima, *Advanced Engineering Materials*, vol. 8, pp. 907-912, 2006.
- [154] A. X. Guo, C. S. Y. Jee, N. Ozguven, and J. R. G. Evans, *Materials Science and Technology*, vol. 16, pp. 776-780, 2000.
- [155] C. Greiner, S. M. Oppenheimer, and D. C. Dunand, *Acta Biomaterialia*, vol. 1, pp. 705-716, 2005.
- [156] S. M. Oppenheimer and D. C. Dunand, *Materials Science and Engineering A*, vol. A523, pp. 70-76, 2009.
- [157] E. D. Spoerke, N. G. Murray, H. Li, L. C. Brinson, D. C. Dunand, and S. I. Stupp, *Acta Biomaterialia*, vol. 1, pp. 523-533, 2005.

- [158] V. I. Shapovalov, "Method for manufacturing porous articles," US Patent 5181549, 1993.
- [159] S. R. Mukai, H. Nishihara, and H. Tamon, "Formation of Monolithic Silica Gel Microhoneycombs (SMHs) Using Pseudosteady State Growth of Microstructural Ice Crystals," *Chem Commun*, pp. 874-875, 2004.
- [160] H. Nishihara, S. R. Mukai, D. Yamashita, and H. Tamon, "Ordered Macroporous Silica by Ice-Templating," *Chem. Mater*, vol. 17, pp. 683-689, 2005.
- [161] K. Araki and J. Halloran, *Journal of American Society* vol. 88, p. 1108, 2005.
- [162] S. Deville, E. Saiz, and A. Tomsia, "Ice-templated porous alumina structures," *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 1965-1974, 2007.
- [163] J. Fife, J. Li, D. C. Dunand, and P. Voorhess, "Morphological analysis of pores in directionally freeze-cast titanium foams," *Journal of Materials Research*, vol. 24, pp. 117-124, 2009.
- [164] S. W. Yook, B. H. Yoon, H. E. Kim, Y. H. Koh, and Y. S. Kim, *Materials Letters*, vol. 62, pp. 4506-4508, 2008.
- [165] H. Jung, S. Yook, H. Kim, and Y. Koh, *Materials Letters*, vol. 63, pp. 1545-1547, 2009.
- [166] M. Melican, M. Zimmerman, M. Dhillon, A. Ponnambalam, A. Curodeau, and J. Parsons, "Three-dimensional printing and porous metallic surfaces: a new orthopedic application," *J Biomed Mater Res*, vol. 55, pp. 194-202, 2001.
- [167] A. Curodeau, E. Sachs, and S. Caldarise, "Design and fabrication of cast orthopedic implants with freeform surface textures from 3-D printed ceramic shell," *J Biomed Mater Res*, vol. 53, pp. 525-535, 2000.
- [168] G. Ryan and A. A. Pandit, D. P., *Biomaterials*, vol. 27, 2006.
- [169] D. A. Hollander, M. Von Walter, T. Wirtz, R. Sellei, B. Schmidt-Rohlfing, O. Paar, and H.-J. Erli, *Biomaterials*, vol. 27, pp. 955-963, 2006.
- [170] B. V. Krishna, S. Bose, and A. Bandyopadhyay, "Low Stiffness Porous Ti Structures for Load-Bearing Implants," *Acta Biomaterialia*, vol. 3, pp. 997-1006, 2007.
- [171] L. Mullen, R. Stamp, W. Brooks, E. Jones, and C. Sutcliffe, *Journal of Biomedical Materials Research B*, vol. 89B, pp. 325-334, 2009.
- [172] P. Heintl, A. Rottmair, C. Körner, and R. F. Singer, *Advanced Engineering Materials*, vol. 9, pp. 360-364, 2007.
- [173] W. Xue, V. B. Krishna, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, "Processing and Biocompatibility Evaluation of Laser Processed porous Titanium," *Acta Biomaterialia*, vol. 3, pp. 1007-1018, 2007.
- [174] P. Heintl, C. Körner, and R. F. Singer, *Advanced Engineering Materials*, vol. 10, pp. 882-888, 2008.
- [175] G. Davis and S. Zhen, *Journal of Materials Science*, vol. 18, pp. 1899-1911, 1983.
- [176] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, and L. J. Gauckler, *Journal of American Society*, vol. 89, p. 1771, 2006.
- [177] G. Z. Chen, D. J. Fray, and T. W. Farthing, *Nature*, vol. 407, pp. 361-362, 2000.
- [178] K. Dring, R. Bhagat, M. Jackson, R. Dashwood, and D. Inman, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 418, pp. 103-109, 2006.
- [179] B. Jackson, M. Jackson, D. Dye, D. Inman, and R. J. Dashwood, *J. Electrochem Soc*, vol. 155, pp. E1-E7, 2008.
- [180] R. Bhagat, M. Jackson, D. Inman, and R. Dashwood, *J. Electrochem Soc*, vol. 156, pp. E1-E7, 2009.
- [181] M. Ma, D. Wang, W. Wang, X. Hu, X. Jin, and G. Z. Chen, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 420, pp. 37-45, 2006.

- [182] R. Centeno-Sánchez, D. Fray, and G. Chen, *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 7494, 2007.
- [183] D. J. Sypeck, P. A. Parrish, and H. N. G. Hayden, "Porous and cellular materials for structural applications," in *Proceedings of MRS Symposium*, Pittsburgh, PA, 1998, p. 205.
- [184] J. K. Cochran, *Curr Opin Solid State Mater*, vol. 3, pp. 474-479, 1998.
- [185] M. Lopez- Heredia, E. Goyenvalle, E. Aguado, P. Pilet, C. Leroux, and M. Dorget, *Journal of Biomedical Materials Reseach A*, vol. 85A, pp. 664-673, 2008.
- [186] Q. Li, E. Chen, D. Bice, and D. C. Dunand, *Metallurgical Materials Transactions A*, vol. 39A, pp. 441- 449, 2008.
- [187] A. Salito, K.-U. Van Osten, and F. Breme, "Schonende Beschichtungstechnik," *Sulzer Technical Review*, 1998.
- [188] Y. Yang, J. Tian, J. Tian, Z. Chen, X. Deng, and D. Zhang, "Preparation of graded porous titanium coatings on titanium implant materials by plasma spraying," *J Biomed Mater Res*, vol. 52, pp. 333-337, 2000.
- [189] R. Adell, B. Hansson, P. Branemark, and U. Breine, "Intra-osseous anchorage of dental prostheses. II. Review of clinical approaches," *Scand J Plast Reconstr Surg*, vol. 4, pp. 19-34, 1970.
- [190] J. Bobyn, G. Stackpool, S. Hacking, M. Tanzer, and J. Krygier, "Characteristics of bone ingrowth and interface mechanics of a new porous tantalum biomaterial," *J Bone Joint Surg Br*, vol. 81, pp. 907-914, 1999.
- [191] L. Gibson and M. Ashby, *Cellular solids—structure & properties*. New York, NY, Pergamon, 1988.
- [192] A. Heiner, R. Poggie, and T. Brown, "Flexural rigidity of laboratory and surgical substitutes for human fibular bone grafts," *J Musculoskel Res*, vol. 2, pp. 267–272, 1998.
- [193] L. Zardiackas, L. McCaskill, L. Dillon, D. Parsell, and R. Poggie, "Structural metallurgical and mechanical evaluation of a porous tantalum biomaterial," in *Transactions of the 25th Annual Meeting of the Society for Biomaterials*, Providence, RI, USA, 1999, p. 455.
- [194] D. Mitchell, J. Bogan, D. Parsell, and R. Poggie, Zardiackas, L, "Compressive and bending fatigue of a cellular porous tantalum biomaterial," in *Annual Society of Biomaterials Meeting*, Providence, RI, 1999, p. 466.
- [195] J. Groza and A. Zavaliangos, "Sintering activation by external electrical field," *Mater Sci Eng A -Struct Mater Properties Microstructure Process*, vol. 287, pp. 171-177, 2000.
- [196] R. e. a. Miyao, "Fabrication of functionally graded implants by spark plasma sintering and their properties," *J Japan Soc Powder-Powder Metall (Japan)*, vol. 47, pp. 1239-1242, 2000.
- [197] F. e. a. Watari, "Effect of spark plasma sintering pressure on the properties of functionally graded implant and its biocompatibility," *J Japan Soc Powder-Powder Metall*, vol. 49, pp. 1063-1069, 2002.
- [198] J. Schneider, R. Mishra, and A. Mukherjee, "Plasma activated sintering of ceramic materials," *Ceramic Trans*, vol. 79, pp. 143-151, 1996.
- [199] M. Lifland, D. Kim, and K. Okazaki, "Mechanical properties of a Ti–6Al–4V dental implant produced by electro-discharge compaction," *Clin Mater*, vol. 14, pp. 13-19, 1993.
- [200] W. Lee, et al, "Surface characteristics of a porous-surfaced Ti–6Al–4V implant fabricated by electro-discharge-compaction," *J Mater Sci*, vol. 35, pp. 593-598, 2000.

- [201] M. Kon, L. Hirakata, and K. Asaoka, "Porous Ti-6Al-4V alloy fabricated by spark plasma sintering for biomimetic surface modification," *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, vol. 68, pp. 88-93, 2004.
- [202] T. Turner, D. Sumner, R. Urban, D. Rivero, and J. Galante, "A comparative study of porous coatings in a weight-bearing total hiparthroplasty model," *J Bone Joint Surg Am*, vol. 68, pp. 1396-1409, 1986.
- [203] H. Cameron, R. Pilliar, and I. Macnab, "The rate of bone ingrowth into porous metal," *J Biomed Mater Res*, vol. 10, pp. 295-302, 1976.
- [204] A. Hofmann, R. Bloebaum, and K. Bachus, "Progression of human bone ingrowth into porous-coated implants. Rate of bone ingrowth in humans," *Acta Orthop Scand*, vol. 68, pp. 161-166, 1997.
- [205] R. Bloebaum, K. Bachus, N. Momberger, and A. Hofmann, "Mineral apposition rates of human cancellous bone at the interface of porous coated implants," *J Biomed Mater Res*, vol. 28, pp. 537-544, 1994.
- [206] H. Schliephake, F. Neukam, and D. Klosa, "Influence of pore dimensions on bone ingrowth into porous hydroxylapatite blocks used as bone graft substitutes. A histometric study," *Int J Oral Maxillofac*, vol. 20, pp. 53-58, 1991.
- [207] W. Harris and M. Jasty, "Bone ingrowth into porous coated canine acetabular replacements: the effect of pore size, apposition, and dislocation," *Hip*, pp. 214-234, 1985.
- [208] J. Bobyn, H. Cameron, D. Abdulla, R. Pilliar, and G. Weatherly, "Biologic fixation and bone modeling with an unconstrained canine total knee prosthesis," *Clin Orthop*, pp. 301-312, 1982.
- [209] M. Martens, P. Ducheyne, P. De Meester, and J. Mulier, "Skeletal fixation of implants by bone ingrowth into surface pores.," *Arch Orthop Trauma Surg*, vol. 97, pp. 111-116, 1980.
- [210] J. Bobyn, R. Pilliar, H. Cameron, and G. Weatherly, "The optimum pore size for the fixation of porous surfaced metal implants by ingrowth of bone," *Clin Orthop*, vol. 150, pp. 263-270, 1980.
- [211] A. Itälä, H. Ylanen, C. Ekholm, K. Karlsson, and H. Aro, "Pore diameter of more than 100 micron is not requisite for bone ingrowth in rabbits," *J Biomed Mater Res*, vol. 58, pp. 679-683, 2001.
- [212] J. Bobyn and J. Miller, "Features of biologically fixed devices," in *Orthopaedic basic science*, S. Simon, Ed., ed: American Academy of Orthopaedic Surgeons, 1994.
- [213] P. Branemark, "Osseointegration and its experimental background," *J Prosthet Dent*, vol. 50, pp. 399-410, 1983.
- [214] M. Spector, "Bone ingrowth into porous polymers," in *Biocompatibility of orthopedic implants*, D. Williams, Ed., ed Boca Raton: CRC Press, 1982, p. 55.
- [215] H. Cameron, R. Pilliar, and I. Macnab, "The effect of movement on the bonding of porous metal to bone," *J Biomed Mater Res*, vol. 7, p. 301, 1973.
- [216] R. Pilliar, J. Lee, and C. Maniopoulos, "Observations on the effect of movement on bone ingrowth into porous-surfaced implants," *Clin Orthop*, vol. 208, pp. 108-113, 1986.
- [217] R. Pilliar, H. Cameron, R. Welsh, and A. Binnington, "Radiographic and morphologic studies of load-bearing porous-surfaced structured implants," *Clin Orthop*, pp. 249-257, 1981.
- [218] J. Dalton, S. Cook, and K. J. Thomas KA, "The effect of operative fit and hydroxyapatite coating on the mechanical and biological response to porous implants," *J Bone Joint Surg Am*, vol. 77, pp. 97-110, 1995.
- [219] O. Pohler, "Unalloyed titanium for implants in bone surgery," *Injury*, vol. 31, pp. 7-13, 2000.

- [220] N. Sotereanos, C. Engh, A. Glassman, G. Macalino, and C. Engh Jr, "Cementless femoral components should be made from cobalt chrome," *Clin Orthop*, pp. 146–153, 1995.
- [221] M. Assad, P. Jarzem, M. Leroux, C. Coillard, A. Chernyshov, and S. Charette, "Porous titanium–nickel for intervertebral fusion in a sheep model: part 1. Histomorphometric and radiological analysis 1," *J Biomed Mater Res*, vol. 64B, pp. 107-120, 2003.
- [222] M. Assad, A. Chernyshov, M. Leroux, and C. Rivard, "A new porous titanium–nickel alloy: part 2. Sensitization, irritation and acute systemic toxicity evaluation," *Biomed Mater Eng*, vol. 12, pp. 339–346, 2002.
- [223] J. Ryhanen, M. Kallioinen, J. Tuukkanen, J. Junila, E. Niemela, and P. e. a. Sandvik, "In vivo biocompatibility evaluation of nickel–titanium shape memory metal alloy: muscle and perineural tissue responses and capsule membrane thickness," *J Biomed Mater Res*, vol. 41, pp. 481–488, 1998.
- [224] *Medical Applications for Shape-memory Alloys (SMA)*. Professional Engineering Publications, 1999.
- [225] L. Castleman, S. Motzkin, F. Alicandri, and V. Bonawit, "Biocompatibility of nitinol alloy as an implant material," *J Biomed Mater Res*, vol. 10, pp. 695–731, 1976.
- [226] J. Drugacz, Z. Lekston, H. Morawiec, and K. Januszewski, "Use of TiNiCo shape-memory clamps in the surgical treatment of mandibular fractures," *J Oral Maxillofac Surg*, vol. 53, pp. 665–671, 1995.
- [227] J. Collier, M. Mayor, J. Chae, V. Surprenant, H. Surprenant, and L. Dauphinais, "Macroscopic and microscopic evidence of prosthetic fixation with porous-coated materials," *Clin Orthop*, pp. 173-180, 1998.
- [228] S. Cook, R. Barrack, K. Thomas, and R. Haddad Jr, "Quantitative histologic analysis of tissue growth into porous total knee components," *J Arthroplasty*, vol. 4, pp. S33–43, 1989.
- [229] R. Rawlings, "Bioactive glasses and glass-ceramics," *Clin Mater*, vol. 14, pp. 155-163, 1993.
- [230] T. Kokubo, "Bioactive glass ceramics: properties and applications," *Biomaterials*, vol. 12, pp. 155-163, 1991.
- [231] P. Ducheyne, L. Hench, A. Kagan II, M. Martens, A. Bursens, and J. Mulier, "Effect of hydroxyapatite impregnation on skeletal bonding of porous coated implants," *J Biomed Mater Res*, vol. 14, pp. 235-237, 1980.
- [232] S. Cook, K. Thomas, J. Dalton, T. Volkman, T. Whitecloud III, and J. Kay, "Hydroxylapatite coating of porous implants improves bone ingrowth and interface attachment strength," *J Biomed Mater Res*, vol. 26, pp. 989–1001, 1992.
- [233] H. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, and T. Nakamura, "Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment," *J Biomed Mater Res*, vol. 32, pp. 409–417, 1996.
- [234] S. Nishiguchi, H. Kato, M. Neo, M. Oka, H. Kim, and T. e. a. Kokubo, "Alkali- and heat-treated porous titanium for orthopedic implants," *J Biomed Mater Res*, vol. 54, pp. 198–208, 2001.
- [235] H. Kim, T. Kokubo, S. Fujibayashi, S. Nishiguchi, and T. Nakamura, "Bioactive macroporous titanium surface layer on titanium substrate," *J Biomed Mater Res*, vol. 52, pp. 553–557, 2000.
- [236] S. Fujibayashi, M. Neo, H. Kim, T. Kokubo, and T. Nakamura, "Osteoinduction of porous bioactive titanium metal," *Biomaterials*, vol. 25, pp. 443–450, 2004.
- [237] C. Simmons, S. Meguid, and R. Pilliar, "Mechanical regulation of localized and appositional bone formation around bone-interfacing implants," *J Biomed Mater Res*, vol. 55, pp. 63–71, 2001.

- [238] M. Schmidt, *Non-destructive testing*, vol. 26, p. 42, 1989.
- [239] A. Sassov, *Advanced Engineering Materials*, vol. 2, p. 466, 2000.
- [240] D. J. Sypeck, H. Wadley, H. Bart-Smith, S. Koehler, and A. G. Evans, *Rec Prog in Quantitative Non-destructive Evaluation*, vol. 17, p. 1443, 1998.
- [241] J. Banhart, J. Baumeister, and M. Weber, *Materials Science and Engineering A*, vol. A205, p. 221, 1996.
- [242] S. Nowich and B. Berry, *Anelastic relaxation in crystalline solids*. New York; London: Academic Press, 1972.
- [243] K. Zhu, C. Li, Z. Zhu, and C. S. Liu, "Measurement of the dynamic Young's modulus of porous titanium and Ti6Al4V," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 7348-7353, 2007.
- [244] K. K. Phani and S. K. Niyogi, *Journal of Materials Science*, vol. 22, p. 257, 1987.
- [245] W. Pabst and E. Gregorová, *Journal of Materials Science*, vol. 39, p. 3501, 2004.
- [246] S. Deshpande, A. Kulkarni, S. Sampath, and H. Herman, "Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering," *Surface & Coatings Technology*, vol. 187, pp. 6-16, 2004.
- [247] F. Andreola, C. Leonelli, M. Romagnoli, and P. Miselli, "Techniques used to determine porosity," *American Ceramic Society Bulletin*, pp. 49-52, 2000.
- [248] D. B. Fowler, W. Riggs, and J. C. Russ, "Inspecting thermal sprayed coatings," *Advanced Engineering Materials*, vol. 11, pp. 41-52, 1990.
- [249] K. Mailhot, F. Gitzhofer, and M. I. Boulos, "Absolute coating porosity measurement using image analysis," in *Proceedings of the 15th ITSC*, Nice, France, 1998, pp. 917-922.
- [250] S. T. Bluni and A. R. Marder, "The use of quantitative image analysis for the characterization of a thermal spray coating," in *Proceedings of the 4th NTSC*, Pittsburg, 1991, pp. 89-96.
- [251] B. Schorr, K. Stein, and A. Marder, "Characterization of thermal spray coatings," *Materials Characterization*, vol. 42, pp. 93-100, 1999.
- [252] Y. Zhu, H. Liao, C. Coddet, and B. Xu, "Characterization via image analysis of cross-over trajectories and inhomogeneity in twin-wire arc spraying," *Surface Coating Technology*, vol. 162, pp. 301-308, 2003.
- [253] M. Friis, C. Persson, and J. Wigren, "Influence of particle in-flight characteristics on the microstructure of atmospheric plasma sprayed yttria stabilized zirconia," *Surface Coating Technology*, vol. 141, pp. 115-127, 2001.
- [254] S. H. Leigh and C. C. Berndt, "Quantitative evaluation of void distributions within a plasma-sprayed ceramic," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 17-21, 1999.
- [255] O. Lavigne, Y. Renollet, M. Poulain, C. Rio, P. Moretto, P. Brannvall, and J. Wigren, "Microstructural characterization of plasma sprayed thermal barrier coatings by quantitative image analysis," in *Quantitative microscopy of high temperature materials conference*, Sheffield, UK, 1999.
- [256] E. W. Andrews, G. Gioux, P. Onck, and L. J. Gibson, *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 43, p. 701, 2001.
- [257] J. Banhart and W. J. Brinkers, *Journal of Materials Science Letters*, vol. 18, p. 617, 1999.
- [258] O. B. Olurin, N. A. Fleck, and M. F. Ashby, "Metal foams and porous metal structures," in *Int. Conf., Bremen, Germany*, Bremen, Germany, 1999, p. 255.
- [259] O. B. Olurin, N. A. Fleck, and M. F. Ashby, *Scripta Materialia*, vol. 43, p. 983, 2000.

Capítulo III. Materiales y Procedimiento Experimental

Contenido

3	Materiales y procedimiento experimental.....	161
3.1	Implementación de la PM convencional para obtener compactos porosos.	164
3.1.1	Materiales.....	165
3.1.2	Mezcla.....	170
3.1.3	Etapas de prensado de los polvos.....	170
3.1.4	Sinterización de los compactos.....	172
3.2	Caracterización microestructural y mecánica de los compactos de titanio poroso. 173	
3.2.1	Evaluación de las propiedades físicas: densidad, porosidad total e interconectada.....	174
3.2.2	Caracterización microestructural.....	176
3.3	Ensayos mecánicos.....	183
3.3.1	Evaluación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión uniaxial. 183	
3.3.2	Determinación del módulo de Young a partir de la porosidad y el factor de forma. 185	
3.3.3	Evaluación del módulo de Young dinámico por ultrasonidos	185
3.4	Límites de la pulvimetalurgia convencional (bajas presiones de compactación y <i>Loose Sintering</i>).....	187
3.4.1	Mezcla.....	189
3.4.2	Etapas de prensado de los polvos.....	189
3.4.3	Sinterización	193
3.4.4	Caracterización de los materiales.....	194
3.4.5	Ensayos mecánicos.....	194
3.5	Fabricación de probetas mediante la técnica de espaciadores “ <i>Space Holder Technique</i> ”.....	195
3.5.1	Espaciador (<i>Space Holder</i>).....	197
3.5.2	Mezcla.....	198
3.5.3	Etapas de prensado de los polvos.....	199
3.5.4	Eliminación del espaciador	202
3.5.5	Sinterización de los compactos.....	206
3.5.6	Caracterización de los materiales.....	207

3.5.7 Ensayos mecánicos.....	207
Bibliografía.....	208

Lista de figuras

Figura 3-1. Esquema de la metodología empleada para la fabricación y caracterización de los compactos de Titanio c.p porosos.	163
Figura 3-2. Esquema del proceso de fabricación de titanio poroso mediante metalurgia de polvos convencional.....	164
Figura 3-3. Diagramas de fases en equilibrio: a) sistema Ti-O, b) sistema Ti-N, c) sistema Ti-Fe, d) sistema Ti-N.	166
Figura 3-4. Distribución granulométrica del polvo de Titanio c.p grado-IV empleado como material base en esta TESIS DOCTORAL.	167
Figura 3-5. Morfología de los polvos de Titanio SE-JONG 4 obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).	167
Figura 3-6. Microscopía óptica de los polvos de Titanio SE-JONG 4. Ataque de Kroll. ...	168
Figura 3-7. a) Montaje; b) sección transversal del Fluidímetro de Hall.	168
Figura 3-8. Curva de compresibilidad del polvo de titanio.	169
Figura 3-9. Túrbula T2C, dispositivo empleado para mezclar y homogenizar los polvos de Titanio.....	170
Figura 3-10. Curva de compresibilidad del polvo de Titanio c.p grado-IV. En la gráfica se señalan las presiones de compactación seleccionadas (38.5	171
Figura 3-11. Balanza digital DENVER INSTRUMENT SI-2002 empleada para medir la masa del polvo de Titanio. El polvo se deposita sobre un vidrio reloj y se protege para evitar su rehidratación.....	171
Figura 3-12. INSTRON 5505, equipamiento empleado para compactar los polvos de Titanio c.p.	172
Figura 3-13. MALICET ET BLIN U-30, máquina utilizada para extraer los compactos en verde.....	172
Figura 3-14. Horno de sinterización CARBOLYTE STF con sistema de vacío.	173
Figura 3-15. Ciclo de sinterización empleado para la programación del horno de sinterización.....	173
Figura 3-16. Compacto seccionado para estudiar posibles cambios de porosidad en la muestra.....	174

Figura 3-17. Distribución de densidad en un compacto comprimido sólo desde la base superior [8]	174
Figura 3-18. Detalle de las probetas dentro del calentador de agua.	175
Figura 3-19. Balanza OHAUS EXPLORER PRO, medición de la masa sumergida.....	175
Figura 3-20. Corte y montaje de muestras	176
Figura 3-21. Cortadora STRUERS SECOTOM-10.....	177
Figura 3-22. Empastilladora BUEHLER/METASERV PNEUMET.....	177
Figura 3-23. Lijadora STRUERS KNUTH-ROTOR-3.....	178
Figura 3-24. Pulido mecánico con pasta de diamante 3 mm en pulidora automática	178
Figura 3-25. Pulido mecano-químico en pulidora orbital automática STRUERS LABOPOL-6.	178
Figura 3-26. Equipo de ultrasonidos ULTRASONICS P-Selecta usado para limpieza de poros.....	179
Figura 3-27. Equipo de análisis de imagen.	179
Figura 3-28. Parámetros obtenidos directamente del programa: (a) área, (b) aspecto, (c) diámetro principal, (d) perímetro, (e) perímetro convexo, (f) redondez.....	180
Figura 3-29. Factor de forma de algunas geometrías.....	182
Figura 3-30. Convexidad de algunas geometrías de poros.	182
Figura 3-31. Ejemplo del trazado de las líneas (en amarillo) de mapeo para el análisis de contigüidad poro/poro y poro/matriz a 200X.....	182
Figura 3-32. Instron 5505, equipamiento empleado para realizar los ensayos de compresión uniaxial.	183
Figura 3-33. Ejemplos de curvas esfuerzo-deformación obtenidas mediante ensayos de compresión estática de muestras de Titanio ($\phi: 16\text{mm}, h = 16\text{mm}$) con diferentes porosidades. Con desplazamientos desde 1 hasta 7mm. Los cilindros deformados plásticamente son descargados y recargados (ensayo tipo histéresis). Las muestras han sido orientadas perpendicularmente a la dirección de compactación[12].	184
Figura 3-34. Equipo de ultrasonidos KRAUTKRAMER USM 35.	186
Figura 3-35. (a) Palpador PANAMERIC S-NDT PF4R-10; (b) Palpador PANAMETRIC S V153.....	186

Figura 3-36. Esquema del proceso de fabricación de titanio poroso mediante metalurgia de polvos convencional. Se resalta la ruta empleada en este apartado.	188
Figura 3-37. Curva de compresibilidad del polvo de Titanio c.p grado-4.	189
Figura 3-38. Balanza digital DENVER INSTRUMENT SI-2002 con precisión 0.01g.....	190
Figura 3-39. (a) Vibradora VIBROMET POLISHER usada para el vibrado de los polvos de Titanio; (b) Matriz y juego de punzones.	191
Figura 3-40. INSTRON 5505, equipamiento empleado para compactar los polvos de Titanio c.p.	191
Figura 3-41. MALICET ET BLIN U-30, máquina utilizada para extraer los compactos en verde.....	191
Figura 3-42. Rampa de prensado empleada para la fabricación de los compactos.....	192
Figura 3-43. Horno de Sinterización CARBOLYTE STF 15/75/450.	193
Figura 3-44. Ciclo de sinterización empleado para la programación del horno de sinterización.....	193
Figura 3-45. Esquema del proceso de fabricación de titanio poroso mediante la técnica de espaciadores (<i>Space-holders Technique</i>). Se resalta la ruta empleada en este apartado.	196
Figura 3-46. Distribución de tamaño de partículas de los polvos de NaCl empleados como espaciador.	198
Figura 3-47. Túrbula T2C, dispositivo empleado para homogenizar las mezclas de los polvos de Titanio y sal, con el fin de evitar problemas de segregación de las partículas de sal y titanio de mayor tamaño.	199
Figura 3-48. Curvas de compresibilidad. Variación de la densidad relativa con la presión y % de espaciador.	200
Figura 3-49. Variación de la porosidad en verde con la presión y % de espaciador.....	200
Figura 3-50. Balanza digital DENVER INSTRUMENT SI-2002 empleada para medir la masa del polvo de Titanio. El polvo se deposita sobre un vidrio reloj y se protege para evitar su rehidratación.....	201
Figura 3-51. INSTRON 5505, equipamiento empleado para compactar los polvos de Titanio c.p.	202
Figura 3-52. MALICET ET BLIN U-30, máquina utilizada para extraer los compactos en verde.....	202
Figura 3-53. Diagrama de flujo del proceso de eliminación de la sal.....	203

Figura 3-54. Estufa CARBOLITE empleada para el secado de las muestras después de los ciclos de eliminación del espaciador..... 204

Figura 3-55. Balanza OHAUS EXPLORER PRO, medición de la masa sumergida..... 205

Figura 3-56. a) Extracción del agua destilada y b) muestra final en verde 206

Figura 3-57. Baño de arena Recisplac P-SELECTA empleado para mantener la temperatura del agua destilada..... 206

Figura 3-58. Horno de Sinterización CARBOLYTE STF 15/75/450 empleado para la sinterización de los compactos porosos..... 206

Figura 3-59. Rampa de calentamiento empleada en el proceso de sinterización de los compactos porosos fabricados mediante la técnica de espaciadores. 207

Lista de Tablas

Tabla 3-1. Composición química de los polvos de titanio utilizados.	165
Tabla 3-2. Composición química de los cuatro grados de Ti c.p para aplicaciones biomédicas (% en peso).....	165
Tabla 3-3. Propiedades mecánicas requeridas a los cuatro grados de Ti c.p para aplicaciones médicas.....	165
Tabla 3-4. Propiedades de los polvos de titanio.....	169
Tabla 3-5. Etapas seguidas en la preparación de las muestras para su caracterización microestructural mediante microscopía óptica.	177
Tabla 3-6. Parámetros morfológicos de los poros determinados mediante el análisis de imagen.....	181
Tabla 3-7. Composición y propiedades físicas del polvo de NaCl empleado como espaciador(%p/p).....	197
Tabla 3-8. Masa de Ti y NaCl según sus porcentajes.	198
Tabla 3-9. Densidad relativa y porosidad en verde estimada a partir de las curvas de compresibilidad de Ti+NaCl.	199
Tabla 3-10. Masa de la mezcla usada para cada presión de compactación de acuerdo al porcentaje de espaciador.....	201
Tabla 3-11. Variables del proceso y rangos de experimentación.	204

Capítulo III.

Materiales y Procedimiento Experimental

En el siguiente capítulo se detallan los materiales, los protocolos implementados para la fabricación de los compactos porosos de Titanio, así como las técnicas experimentales utilizadas en la presente TESIS DOCTORAL para caracterizar microestructuralmente los compactos y la evaluar su comportamiento mecánico (ver esquema resumen en la Figura 3-1), en aras de alcanzar el equilibrio biofuncional y mecánico deseado.

En la Figura 3-1 se muestra un esquema de la metodología empleada para la fabricación de los compactos porosos. En el primer bloque se presenta y discute en detalle las tareas experimentales planteadas, en esta TESIS DOCTORAL conducente a obtener y caracterizar los compactos de Titanio poroso. En el mismo se evalúa la influencia de las variables inherentes al procesado por pulvimetalurgia convencional (tales como presión de compactación, temperatura y tiempo de sinterización) en la porosidad obtenida y su relación con las propiedades mecánicas.

Resulta necesario indicar que de forma general lo que se busca es obtener cuellos de sinterización resistentes y controlar el tamaño de grano de la matriz de Titanio, así como obtener cotas de porosidad que promuevan solventar el apantallamiento de tensiones sin comprometer la fiabilidad en servicio del material debido a la pérdida de resistencia mecánica inherente a dicha porosidad. Asimismo, se busca lograr que el tamaño de la porosidad y su grado de interconectividad permita el crecimiento del hueso hacia el interior del implante, obtener poros con contornos “suaves” (vaticinen un aceptable comportamiento a fatiga) y evitar o controlar la presencia de O₂ u otro tipo de contaminantes, acordes a la aplicación.

En un segundo bloque de ensayos, se busca mejorar los resultados obtenidos en el bloque inicial, evaluando los límites de la PM convencional (“*loose sintering*”) y rangos de presiones de compactación bajas. Sin embargo, es un hecho que la porosidad total que puede obtenerse mediante esta vía es limitada (marcada por la densidad aparente del polvo), así como su heterogeneidad (efecto de la presión), características inherentes a las vías pulvimetalúrgicas convencionales. Debido a ello es necesario implementar una técnica que permita controlar el tamaño, cantidad y heterogeneidad de la porosidad, conociendo de las ventajas en este sentido del uso de espaciadores que se eliminan a temperaturas bajas o se disuelven fácilmente en un líquido.

En este marco de ideas, en el tercer y último bloque experimental, se aborda el uso de la técnica de espaciadores y particularmente el uso de Cloruro de Sodio (NaCl) como

espaciador. Su empleo y ventajas como bajo costo, fácil disolución en agua, reducido nivel de corrosión en el metal base y su baja toxicidad en el caso de persistir residuos en el material (siendo esta última característica determinante cuando se piensa en aplicaciones biomédicas) lo hacen atractivo en esta aplicación. Sin embargo, el efecto de la presión de compactación, el estado de agitación y la temperatura del agua en la cinética de disolución del espaciador, así como su influencia en la porosidad obtenida y el comportamiento mecánico no han sido abordados hasta el momento en detalle en investigaciones previas encontradas en la literatura. En este último bloque se plantea un diseño de experimento iterativo (ver más detalles en el apartado 3.5), cuya retroalimentación se sustenta en el cumplimiento de los objetivos marcados: garantizar la integridad estructural de los compactos porosos, plantear un protocolo experimental viable (sencillo y económico) y fiable (repetitivo, que los tamaños, las proporciones, así como el grado de homogeneidad e interconectividad de la porosidad obtenida permita alcanzar el equilibrio biofuncional y mecánico buscado).

Objetivo general: obtener estructuras de Ti poroso que permitan lograr un balance entre el comportamiento mecánico (resistencia mecánica) y biofuncional de los implantes (apantallamiento de tensiones y *bone-ingrowth*).

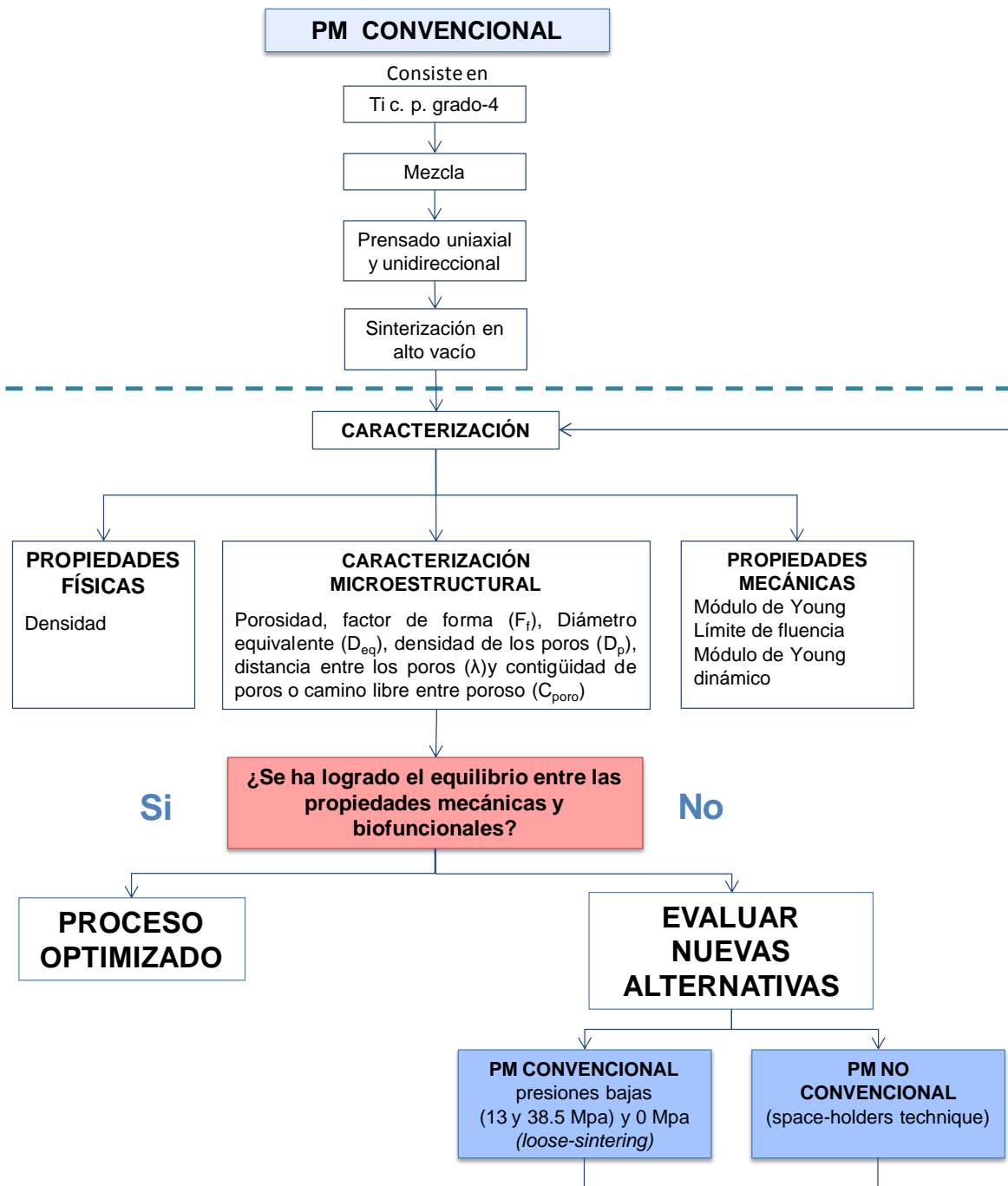


Figura 3-1. Esquema de la metodología empleada para la fabricación y caracterización de los compactos de Titanio c.p porosos.

3.1 Implementación de la PM convencional para obtener compactos porosos.

En el siguiente apartado se presenta y discute en detalle el primer bloque de tareas experimentales (Figura 3-2) planteadas en esta TESIS DOCTORAL para obtener y caracterizar de Titanio poroso en aras de alcanzar el equilibrio biofuncional y mecánico deseado. En el mismo se evalúa la influencia de las variables propias del procesamiento pulvimetalúrgico (Presión, Temperatura y Tiempo) en las características microestructurales y el comportamiento mecánico de los materiales obtenidos.

Objetivo general: obtener estructuras de Ti poroso que permitan lograr un balance entre el comportamiento mecánico (resistencia mecánica) y biofuncional de los implantes (apantallamiento de tensiones y *bone-ingrowth*).

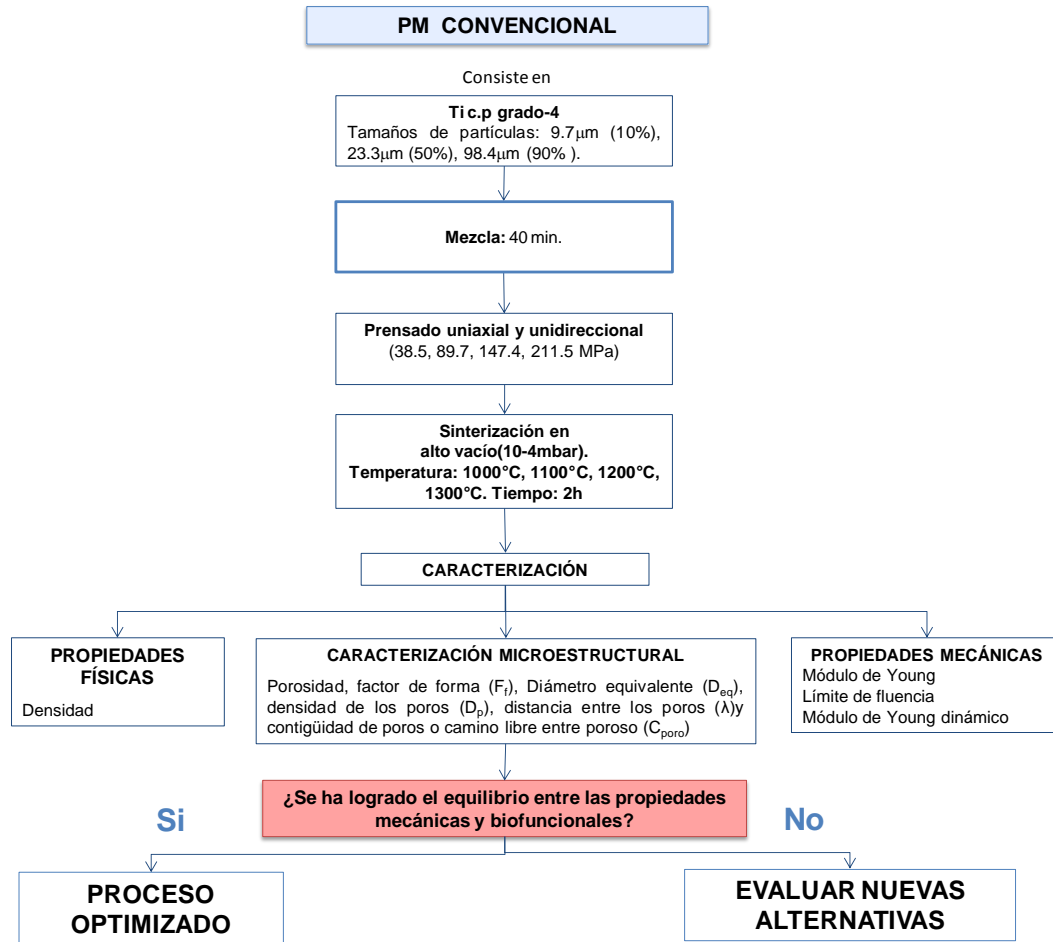


Figura 3-2. Esquema del proceso de fabricación de titanio poroso mediante metalurgia de polvos convencional.

3.1.1 Materiales

El material base seleccionado para el estudio es polvo de Titanio en estado de recepción, comercializado por *Se-Jong Materials Co. LTD*, fabricado mediante un proceso de hidrogenación/deshidrogenación, con una morfología de partículas irregular y composición química equivalente al Titanio C.P grado-IV ASTM F67-00[1]. El fabricante indica un tamaño de partícula (-325) *mesh*. Los detalles de la composición química del polvo y su equivalente de acuerdo a la norma ASTM F67-00 se muestran en las Tabla 3-1y Tabla 3-2.. La Figura 3-3 muestra los diagramas de fases en equilibrio para los sistemas binarios formados por el titanio y las impurezas principales contenidas en el polvo[2].

Por otro lado, la Tabla 3-3 muestra un resumen de las propiedades mecánicas requeridas para el Titanio c.p grado-IV ASTM F67-00. Asimismo, se estima que la resistencia mecánica a la compresión del Ti macizo es de 650 MPa.

Tabla 3-1. Composición química de los polvos de titanio utilizados.

Componente	Pureza Ti	O	N	Fe	Si	Otros
% peso	>99.5	<0.45	<0.08	0.038	0.035	0.003 Mg, 0.0006 Mn

Tabla 3-2. Composición química de los cuatro grados de Ti c.p para aplicaciones biomédicas (% en peso).

Material	N máx.	C máx.	H máx.	Fe máx.	O máx.	Ti
Ti c.p. Grado I	0.03	0.10	0.0125	0.20	0.18	Balance
Ti c.p. Grado II	0.03	0.10	0.0125	0.30	0.25	Balance
Ti c.p. Grado III	0.05	0.10	0.0125	0.30	0.35	Balance
Ti c.p. Grado IV	0.05	0.10	0.0125	0.50	0.40	Balance

Tabla 3-3. Propiedades mecánicas requeridas a los cuatro grados de Ti c.p para aplicaciones médicas.

Material	Resistencia a la tracción mín. (MPa)	Límite elástico al 0.2% mín. (MPa)	Elongación en 4D mín. (%)
Ti c.p. Grado I	240	170	24
Ti c.p. Grado II	345	275	20
Ti c.p. Grado III	450	380	18
Ti c.p. Grado IV	550	483	15

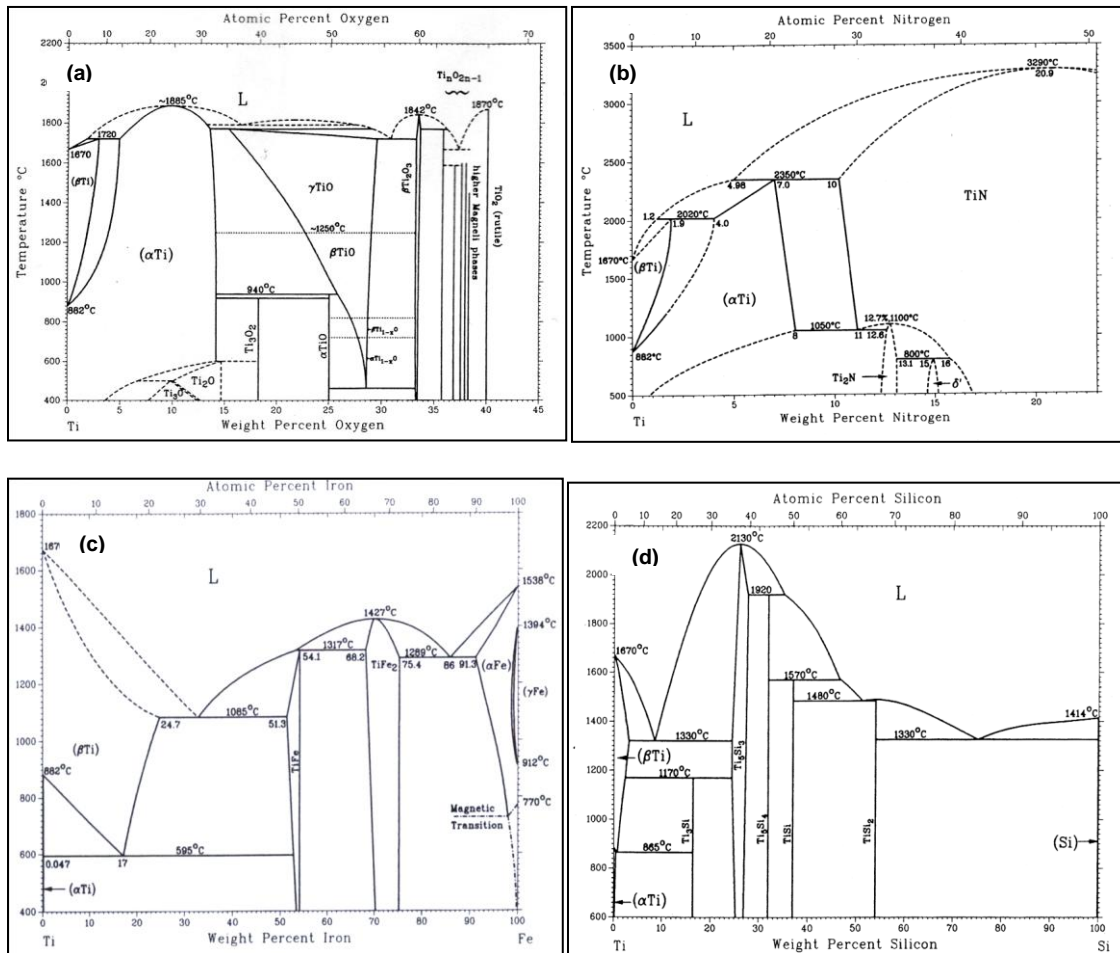


Figura 3-3. Diagramas de fases en equilibrio: a) sistema Ti-O, b) sistema Ti-N, c) sistema Ti-Fe, d) sistema Ti-N.

Caracterización del polvo de Titanio. La caracterización del polvo de Titanio incluye la evaluación de la granulometría, morfología y microestructura, la densidad aparente y la densidad de golpeo, así como de su capacidad de compactación.

- **Granulometría y morfología del polvo.**

Para la medición de la granulometría del polvo de titanio se utilizó el método de difracción de rayos láser (Malvern, Mastersizer 2000), el cual aplica el principio de la difracción de ondas electromagnéticas para determinar la distribución de tamaños de partículas[3]. En la Figura 3-4 se presenta la distribución Gaussiana del tamaño de partículas, mostrando un tamaño medio de 9.70µm (10%), 23.34µm (50%) y 48.39µm (90%).

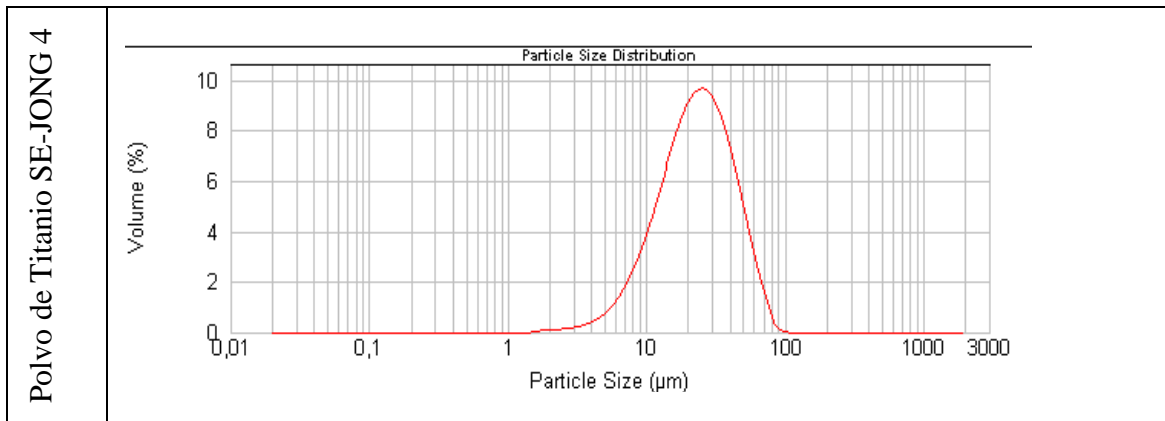


Figura 3-4. Distribución granulométrica del polvo de Titanio c.p grado-IV empleado como material base en esta TESIS DOCTORAL.

La morfología de las partículas es irregular, con muchos salientes y arrugas, y ausencia de bordes facetados como consecuencia de la rotura frágil durante su proceso de obtención. A su vez es posible observar pequeñas partículas agrupadas, unidas a su vez a algunas de mayor tamaño (Figura 3-5).

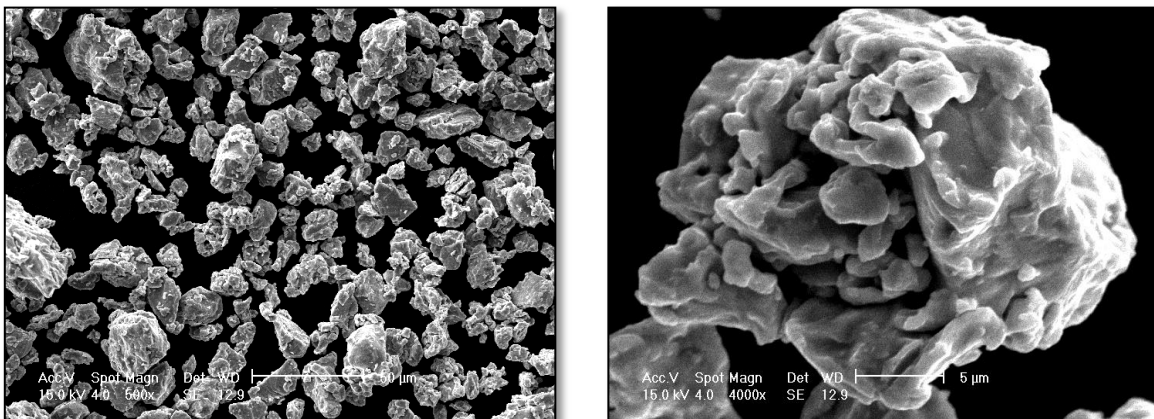


Figura 3-5. Morfología de los polvos de Titanio SE-JONG 4 obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los resultados de microscopía óptica (Figura 3-6) muestran partículas de forma equiaxial y alargada. El ataque químico de las partículas (con reactivo de Kroll) muestra en su interior la existencia de granos. En cuanto a la porosidad, en la mayoría no se observan poros, no obstante, en una partícula se ven ciertas cavidades que, más bien, pueden proceder de los pliegues que se observan en la superficie de los polvos. Por tanto, es de esperar que este polvo tenga poca porosidad en los compactos sinterizados.

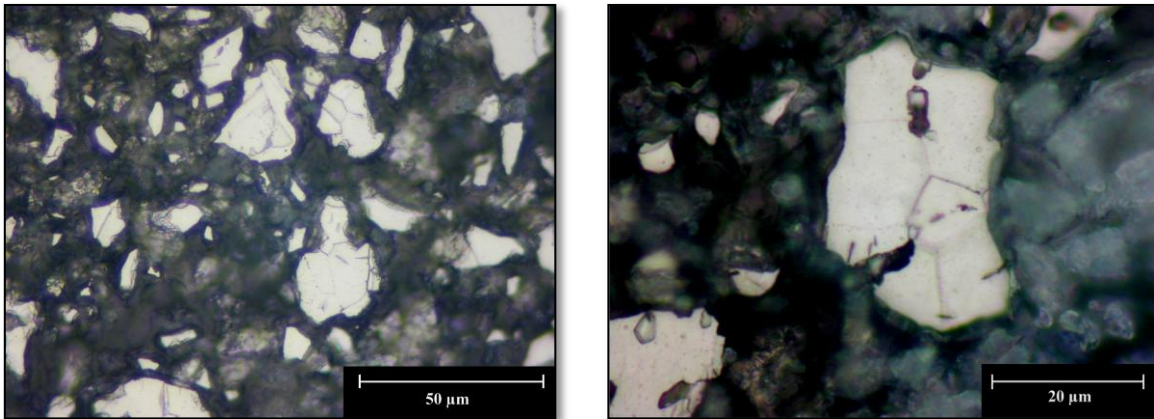


Figura 3-6. Microscopía óptica de los polvos de Titanio SE-JONG 4. Ataque de Kroll.

- **Densidad del polvo de titanio**

La ***densidad aparente*** se define como la cantidad de masa de polvo por unidad de volumen de la misma, incluyendo el espacio que queda entre las partículas, calculada según la normativa correspondiente[4]. El procedimiento de cálculo consiste básicamente en colocar el fluidímetro de Hall, el cual contiene 50 g de polvo, sobre una cubeta cilíndrica, de 25 cm³ de capacidad y de 30 mm de diámetro, separados 25 mm de altura tal como se puede apreciar en la Figura 3-7. Una vez que el polvo llena completamente la cubeta, ésta se enrasa, de forma que quede una superficie plana en la abertura de la misma. A continuación, se pesa la masa que contiene la cubeta, la cual se divide por la capacidad de la misma, obteniendo de esta forma el valor de la densidad aparente.

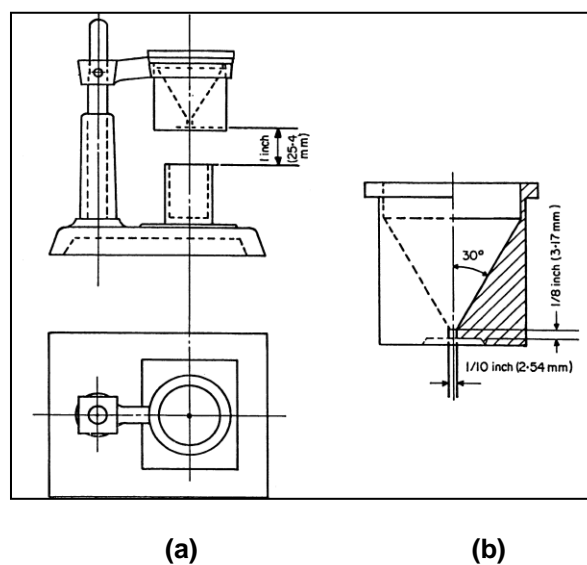


Figura 3-7. a) Montaje; b) sección transversal del Fluidímetro de Hall.

Por su parte, la **densidad de golpeo** da una medida de la capacidad de densificación del polvo por aplicación de vibrado, sin someter al polvo a presión de compactación[4]. Para obtenerla, el procedimiento consiste en coloca 5 g de polvo en una matriz seca y graduada, de 10 cm³ de volumen, la cual ha sido agitada en una pulidora vibratoria durante un minuto de tiempo, obteniendo un volumen determinado, que junto con la masa proporciona la densidad de golpeo. Las propiedades calculadas para este polvo son las especificadas en la Tabla 3-4.

Tabla 3-4. Propiedades de los polvos de titanio.

Tipo de Densidad	Norma	Densidad (g/cm ³)	% Máx. Porosidad
Densidad Aparente	ISO 3923:1979	1299 ±0.006	71.19±0.14
Densidad de golpeo	ISO 3953:1993	1.767 ±0.037	60.79 ± 0.83
Ti Macizo	ASTM B311-08	4.507 ±0.003	~0

- **Curva de compresibilidad del polvo de titanio**

La Figura 3-8 muestra la curva de compresibilidad del polvo de Titanio, la cual representa el comportamiento de la densidad relativa en verde ($\rho_{relativa}$) frente a la presión de compactación aplicada.

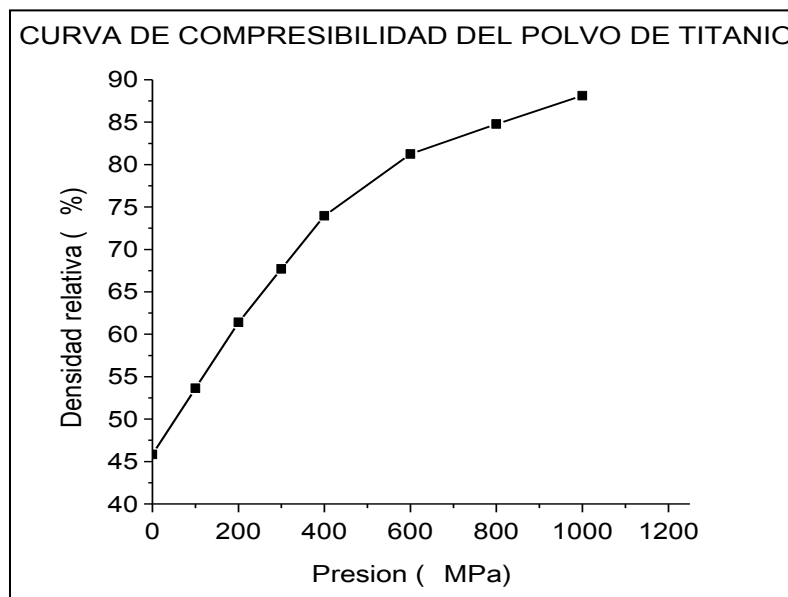


Figura 3-8. Curva de compresibilidad del polvo de titanio.

3.1.2 Mezcla

El proceso comienza con el mezclado de los polvos. En esta etapa, polvos de Titanio c.p grado 4, se vibran y luego se mezclan durante 40 minutos en una **TURBULA T2C** (Figura 3-9), con el fin de lograr una buena homogeneidad de los polvos. Este proceso se repite antes de prensar cada lote de probetas evitando de esta forma la influencia de los efectos de la segregación de partículas (pérdida de homogeneidad), fenómeno que depende el tiempo.

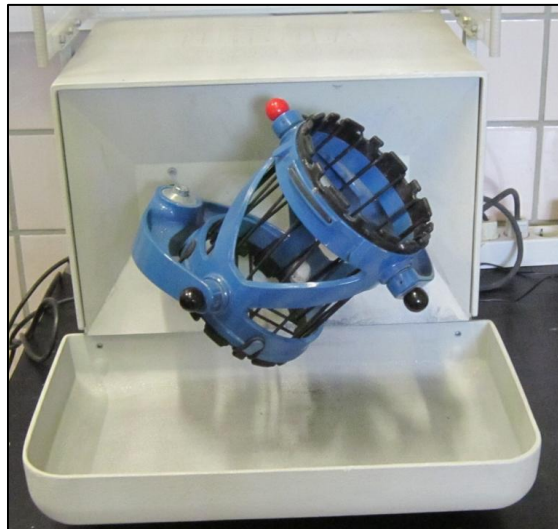


Figura 3-9. Túrbula T2C, dispositivo empleado para mezclar y homogenizar los polvos de Titanio.

3.1.3 Etapa de prensado de los polvos

En esta TESIS DOCTORAL, como ya se ha comentado anteriormente, se evalúa el efecto de la presión de compactación en la porosidad y las propiedades mecánicas de los compactos porosos. El rango de porosidad y la elección de las presiones de compactación se han definido considerando las cotas reportadas en la literatura (≥ 30 %vol., permiten solventar el temido apantallamiento de tensiones), utilizando la curva de compresibilidad del polvo de Ti c.p grado-IV (Figura 3-10) y considerando la pérdida de porosidad inherente a la etapa de sinterización (efecto que también se estudia en detalle más adelante en esta TESIS DOCTORAL).

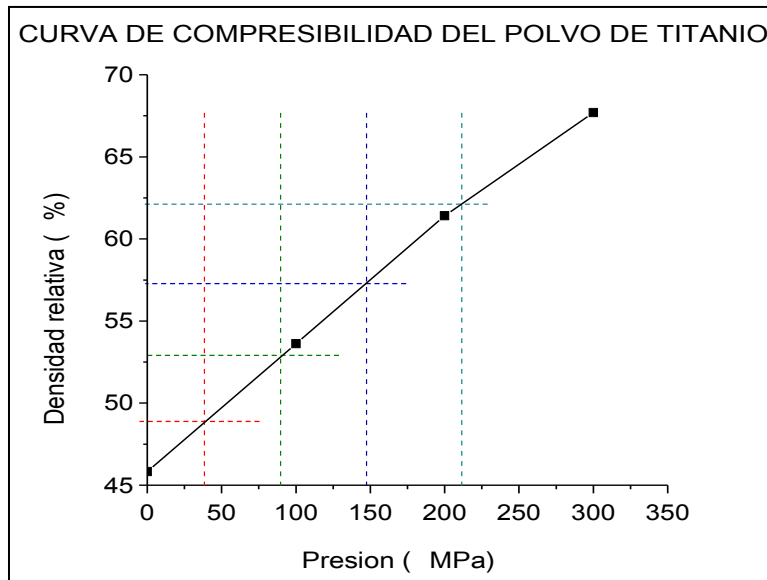


Figura 3-10. Curva de compresibilidad del polvo de Titanio c.p grado-IV. En la gráfica se señalan las presiones de compactación seleccionadas (38.5

En este sentido, los valores de las presiones de compactación seleccionados han sido 38.5; 89.7; 147.4 y 211.5 MPa. Se realizaron tres experiencias para cada condición, en todas se utilizó la misma masa de polvo (5.14 g). Tal cantidad se calculó para la condición más desfavorable (porosidad nula donde la densidad del macizo es de 4.507 g/cm^3) y garantizando una relación altura/diámetro igual a 0.8, lo cual minimiza el efecto de la presión de compactación [5, 6], conforme a lo establecido en la norma ASTM E9-89A para ensayos de compresión uniaxial[7]. El diámetro de la matriz utilizada es de 12.2 mm. Para la medida de la masa de polvo se ha empleado una balanza digital DENVER INSTRUMENT SI-2002 con sensibilidad de 0.01g (Figura 3-11).



Figura 3-11. Balanza digital DENVER INSTRUMENT SI-2002 empleada para medir la masa del polvo de Titanio. El polvo se deposita sobre un vidrio reloj y se protege para evitar su rehidratación.

Antes de realizar el prensado de los compactos, es imprescindible lubricar el dispositivo (matriz y punzón). Para la misma se emplea una suspensión de 10 g de cera (micropolvo CPM para pulvimetalurgia de HOECHST) con 50 ml de acetona. Posteriormente, se deposita la cantidad de polvo requerida en la matriz (5.14 g). El prensado se realiza en una máquina universal INSTRON 5505 (Figura 3-12), la tasa de incremento en cada caso es de 600 kgf/s, una vez alcanzada la correspondiente carga máxima, ésta se mantiene durante dos minutos, a continuación se descarga hasta los 10 kgf en 15 s, permaneciendo 15 s en dicho estadio. Una vez compactado los polvos, se traslada la matriz a una segunda máquina universal de ensayos MALICET ET BLIN U-30 (Figura 3-13) con el fin de retirar el compacto en verde de la matriz.



Figura 3-12. INSTRON 5505, equipamiento empleado para compactar los polvos de Titanio c.p.



Figura 3-13. MALICET ET BLIN U-30, máquina utilizada para extraer los compactos en verde.

3.1.4 Sinterización de los compactos

El proceso de sinterización se llevó a cabo colocando las muestras en una bandeja rectangular de alúmina, en un horno de sinterización con tubo cerámico horizontal CARBOLYTE STF 15/75/450 (Figura 3-14), empleando cuatro temperaturas de sinterización: 1000°C, 1100°C, 1200°C y 1300°C. El proceso se llevó a cabo en alto vacío ($< 0.05 = 5 \times 10^{-4} \text{ mbar}$) durante dos (2) horas. En la Figura 3-15 se muestra el ciclo de sinterización empleado para la programación del horno.

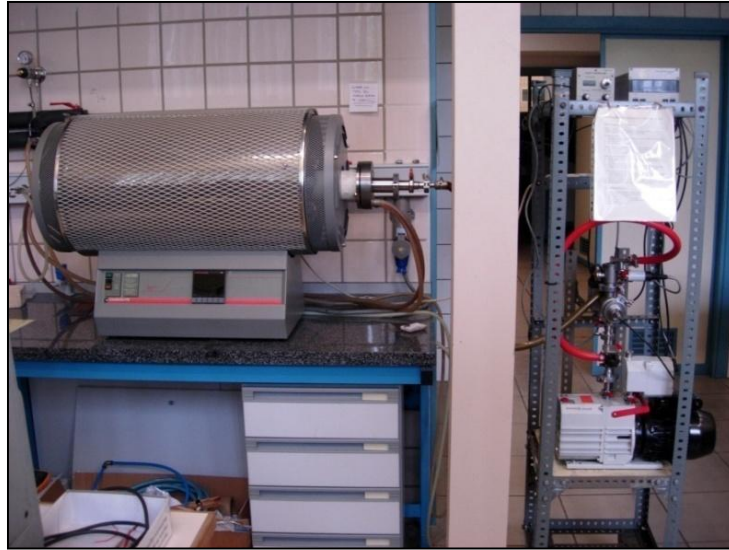


Figura 3-14. Horno de sinterización CARBOLYTE STF con sistema de vacío.

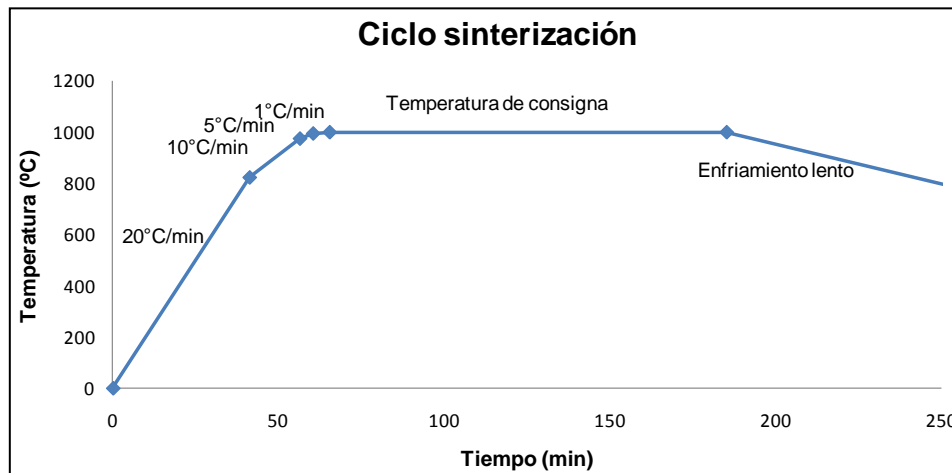


Figura 3-15. Ciclo de sinterización empleado para la programación del horno de sinterización.

3.2 Caracterización microestructural y mecánica de los compactos de titanio poroso.

En este apartado se describen las técnicas de caracterización de los materiales utilizados en esta TESIS DOCTORAL y las condiciones experimentales empleadas en aras de estudiar la influencia de los parámetros inherentes al procesamiento pulvimetalúrgico (presión, temperatura y tiempo) sobre las características microestructurales y el comportamiento mecánico de los compactos de Titanio poroso obtenidos. Para ello se han cortado los compactos sinterizados en tres partes: una superior, una central y una

inferior (Figura 3-16). Inicialmente, este análisis se ha llevado a cabo solo en la zona central de las muestras, debido a que esta presenta una distribución de poros más homogénea. Posteriormente, el mismo análisis se extiende a las otras dos secciones del compacto, con el fin de estudiar posibles gradientes de porosidad producto del efecto de la presión de compactación[8], ver Figura 3-17.



Figura 3-16. Compacto seccionado para estudiar posibles cambios de porosidad en la muestra.

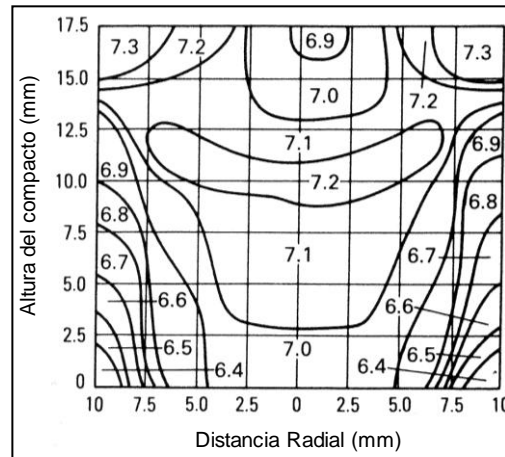


Figura 3-17. Distribución de densidad en un compacto comprimido sólo desde la base superior [8]

3.2.1 Evaluación de las propiedades físicas: densidad, porosidad total e interconectada.

Una vez sinterizados los compactos porosos de titanio, se procede a determinar la densidad ρ y la porosidad interconectada P_i aplicando el método de Arquímedes con impregnación mediante agua destilada, por ser el método más sencillo y fiable desde el punto de vista experimental. Dicho método viene descrito en la normativa ASTM C373-88[9]. El procedimiento a seguir para aplicar el método consiste en los siguientes pasos:

1. Evaluar la masa de la probeta seca. Pesar la probeta en seco, y registrar el valor de la masa (g) de la probeta (M_{seco}).
2. Calentar la probeta en agua destilada durante 5 horas (Figura 3-18).
3. Dejar reposar la probeta en agua destilada durante 24 horas.
4. Pesar la probeta impregnada sumergida en agua. Este valor corresponde a la masa (g) de la probeta sumergida, $M_{sumergida}$ (ver Figura 3-19).
5. Sacar la probeta sumergida y eliminar el exceso de agua con un paño húmedo.

6. Pesar la probeta sin el agua sobrante. Este valor corresponde a la masa (g) de la probeta saturada $M_{saturada}$.

Para la medición de la masa de las probetas se utilizó una balanza digital OHAUS EXPLORER PRO modelo EP114C con una sensibilidad de 0.0001 g (Figura 3-19).

En cada caso se efectuaron tres mediciones tanto de la masa sumergida como de la masa saturada, con el fin de minimizar el error inherente a la medición y porosidad de las muestras.



Figura 3-18. Detalle de las probetas dentro del calentador de agua.



Figura 3-19. Balanza OHAUS EXPLORER PRO, medición de la masa sumergida.

Una vez obtenidos los datos de la masa de cada compacto, se procede a calcular la densidad y el porcentaje de la porosidad interconectada de acuerdo a las siguientes expresiones (3-1), (3-2) y (3-3).

$$\rho = \frac{M_{seco}}{M_{saturada} - M_{sumergida}} \quad (3-1)$$

$$P = 100 \times \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{Ti}}\right) \quad (3-2)$$

$$P_{Interconectada} = \frac{M_{saturada} - M_{seco}}{M_{saturada} - M_{sumergida}} \times 100 \quad (3-3)$$

3.2.2 Caracterización microestructural.

Para llevar a cabo la caracterización microestructural mediante Análisis de Imágenes, las muestras se deben preparar mediante una secuencia de pasos de corte, montaje, desbaste y pulido.

El primer evento es el corte del compacto, el cual se realizó de modo que quedase expuesta una superficie que contenga el eje del cilindro. Debido a la simetría de revolución, cualquier diámetro es adecuado para realizar el corte (Figura 3-20).

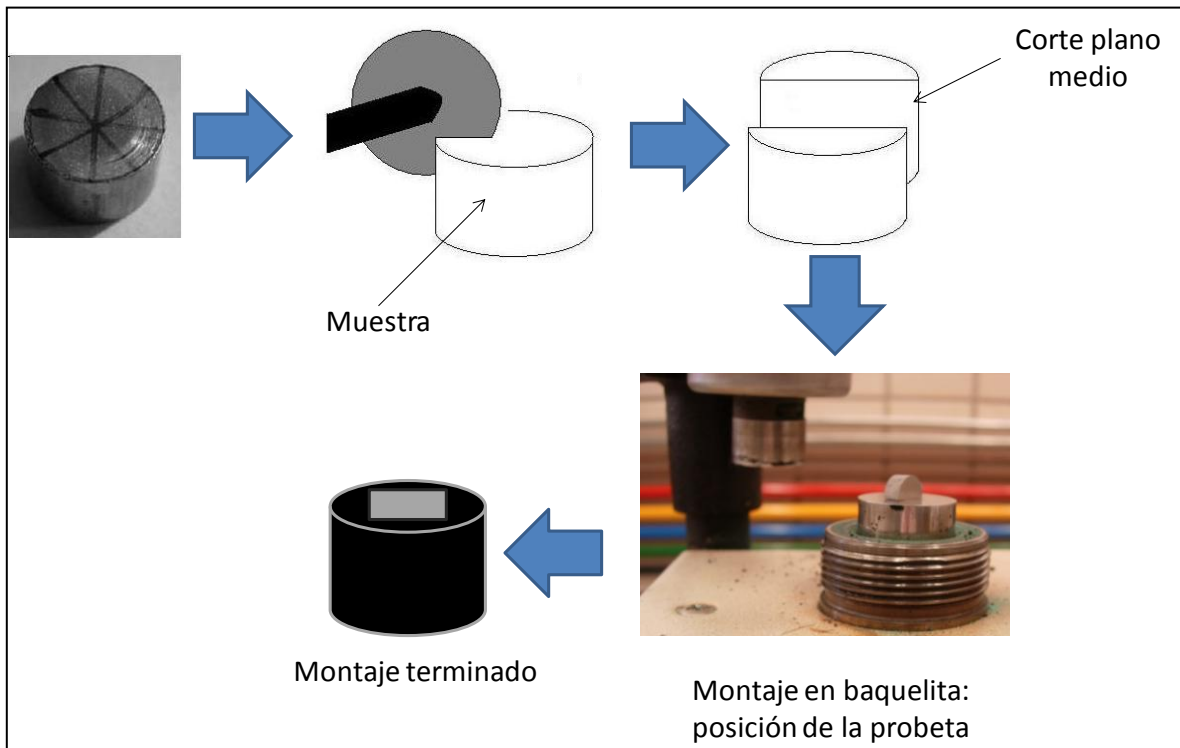


Figura 3-20. Corte y montaje de muestras

Para el corte de las muestras se ha empleado una máquina STRUERS SECOTOM-10 (Figura 3-21). Se ha seleccionado una velocidad de giro del disco de corte de 3000 rpm y una velocidad de avance 0.025 mm/s. Luego, para facilitar la manipulación de la probeta durante las fases posteriores del proceso de preparación metalográfica se realiza un montaje en resina fenólica (baquelita), utilizando una empastilladora BUEHLER/METASERV PNEUMET (Figura 3-22).



Figura 3-21. Cortadora STRUERS SECOTOM-10



Figura 3-22. Empastilladora BUEHLER/METASERV PNEUMET.

La fase de preparación de las muestras se llevó a cabo manualmente, siguiendo los pasos que se resumen en la Tabla 3-5.

Tabla 3-5. Etapas seguidas en la preparación de las muestras para su caracterización microestructural mediante microscopía óptica.

Etapa	Medio	Tiempo (min)	Discos
Etapa 1: desbaste	Agua	Hasta hacer desaparecer las marcas dejadas por el corte mecánico	Papel abrasivo de SiC, 240
Etapa 2: desbaste	Agua	Hasta hacer desaparecer las marcas dejadas por la lija anterior	Papel abrasivo de SiC, 600
Etapa 3: desbaste	Agua	Hasta hacer desaparecer las marcas dejadas por la lija anterior	Papel abrasivo de SiC, 1000
Etapa 4: desbaste	Agua	Hasta hacer desaparecer las marcas dejadas por la lija anterior	Papel abrasivo de SiC, 2400
Etapa 5: pulido	Pasta de diamante de 3 μ m + agua	15 minutos	-
Etapa 6: pulido	MAGOMET + Peróxido de Hidrógeno al 30%	20 minutos para probetas con porosidad baja y elevada (30 \geq %P \leq 60%)- 90 minutos (30%>P<60%)	-

La probeta se preparó mediante pasos convencionales de desbaste mecánico (etapas 1 - 4). Para llevar a cabo estas etapas se hace pasar la muestra por papeles de carburo de silicio (240, 600, 1000 y 2400) los cuales se adaptan a una máquina lijadora orbital STRUERS KNUTH-ROTOR-3 (Figura 3-23). La presión aplicada debe ser uniforme sobre toda la probeta para evitar la formación de planos y/o la deformación plástica excesiva del

material. Luego, se procede al pulido de la probeta (etapa 5), para lo cual se utilizó pasta de diamante Struers DiaDuo con un tamaño de partículas de $3\mu\text{m}$ en una pulidora automática BUEHLER (Figura 3-24).



Figura 3-23. Lijadora STRUERS KNUTH-ROTOR-3.



Figura 3-24. Pulido mecánico con pasta de diamante 3 mm en pulidora automática

Posteriormente, se realizó un pulido mecano-químico (etapa 6) usando una pulidora automática STRUERS LABOPOL-6 con disco de fijación magnética (Figura 3-25), y usando un paño de pulir adecuado con una mezcla de óxido de magnesio (MAGOMET) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%. El pulido se detiene cuando la probeta luce opaca, indicador de que los poros se han revelado completamente. Se debe insistir en revelar la porosidad real de la probeta (evitar los poros tapados) y contrastar con los resultados del método de Arquímedes (sección 3.2.1 del presente documento). El tiempo de pulido puede variar entre 20 minutos para probetas con una porosidad baja y elevada, y hasta 90 minutos para probetas con una porosidad media.

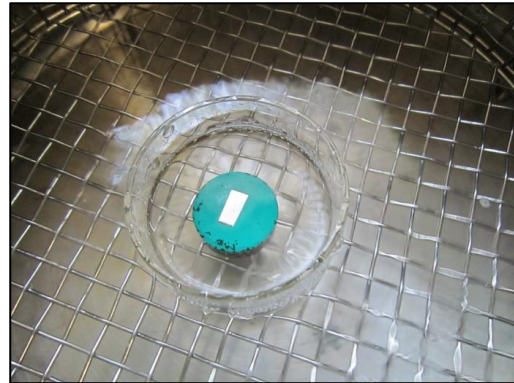


Figura 3-25. Pulido mecano-químico en pulidora orbital automática STRUERS LABOPOL-6.

Finalmente, la muestra superficie de la muestra se limpia con agua a presión y alcohol. Para probetas con porosidad media a elevada (50-70%) la limpieza debe hacerse dentro de un baño ultrasónico en alcohol (Figura 3-26) durante un (1) minuto, para eliminar completamente los residuos de MAGOMET de los poros y luego sacudir para hacer salir el alcohol que ha quedado entre los poros y secar con un algodón presionando la superficie. Una vez preparadas las muestras se procede a realizar el análisis de imágenes.



(a)



(b)

Figura 3-26. Equipo de ultrasonidos ULTRASONOS P-Selecta usado para limpieza de poros.

Para el análisis de imagen se ha empleado un microscopio óptico metalográfico NIKON EPIPHOT, provisto de una cámara JENOPTIK PROGRES C3 acoplada a un ordenador (Figura 3-27) y el programa de análisis IMAGE-PRO PLUS 6.2.

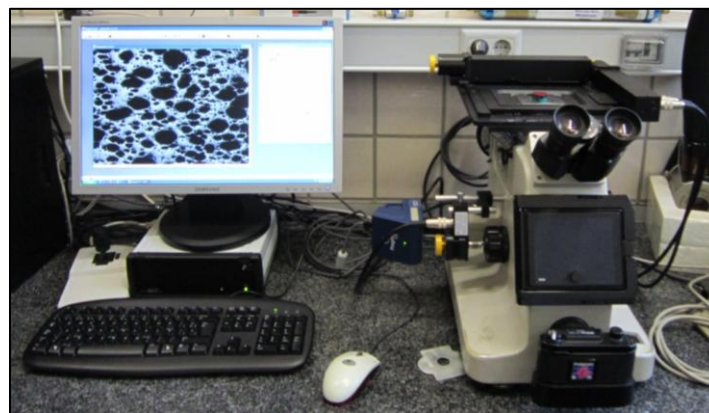


Figura 3-27. Equipo de análisis de imagen.

El objetivo del análisis de imagen es la determinación de la porosidad (P), y de los parámetros parámetros morfológicos de los poros: diámetro equivalente (D_{eq}), factor de forma (F_f), distancia distancia media entre poros (λ), interconectividad entre poros (C_{poro}), convexidad (R) y densidad de densidad de poros (D_p). Los parámetros que facilita directamente el programa de análisis de imagen de imagen son los que se observan en la Figura 3-28. Parámetros obtenidos directamente del programa: (a) área, (b) aspecto, (c) diámetro principal, (d) perímetro, (e) perímetro convexo, (f) redondez. **Figura 3-28.** Para la determinación de dichos parámetros, se analizó la sección transversal de los materiales y se cuantificó la porosidad superficial por reducción de las fotografías a imágenes binarias mediante análisis digital, se han tomado 10 micrografías a 50 aumentos, cubriendo toda la sección del del compacto, calculándose dichos parámetros como el valor medio. A partir de estos se determinan determinan los parámetros morfológicos de los poros ya mencionados, los cuales se resumen en la resumen en la Tabla 3-6. Parámetros morfológicos de los poros determinados mediante el análisis de imagen.

Parámetro	Descripción	Ecuación
El factor de forma (F_f)	Representa una medida de la redondez de los poros y toma valores desde cero, en poros con máxima irregularidad, hasta uno, en poros esféricos (Figura 3-29).	$F_f = \frac{1}{W}$ Donde W : es la redondez
La convexidad (R)	Cuantifica el nivel de tortuosidad (hendiduras) en los bordes de un poro, correspondiendo el valor de uno (1) al caso de un círculo perfecto[10]. Ver Figura 3-30.	$R = \frac{PC}{PE}$
Diámetro equivalente (D_{eq})	Tomado como el valor del diámetro principal.	Ver Figura 3-28
Densidad de poros (D_p)	Cociente entre el número de poros en la imagen y la superficie total de la micrografía	$D_p = \frac{N^\circ \text{ de poros}}{A_{\text{micrografía}}}$
Interconectividad entre poros (C_{poro})	Mide la probabilidad de encontrar cadenas largas de poros conectados. Cuando $C_{poro} = 1$ no existen intercaras poro/matriz, y cuando $C_{poro} = 0$ los poros están completamente aislados	$C_{poro} = \frac{2 \cdot N_{poro/poro}}{2 \cdot N_{poro/poro} + N_{poro/matriz}}$ Donde, $N_{poro/poro}$ y $N_{poro/matriz}$ representan el número de intercaras poro/poro y poro/matriz, respectivamente, interceptadas por unidad de longitud de línea sobre una micrografía.
Distancia media entre poros (λ)	Denominada también como camino libre medio de matriz o tamaño medio de los cuellos entre poros [11]	$\lambda = \frac{1}{1 - C_{poro}} \cdot \frac{100 - P}{P} \cdot D_{eq}$

Porosidad (P)	Porosidad total en función del área de los poros y el área total de la imagen.	$P = 100 \cdot \frac{\sum i A_i}{A_T}$ Siendo, A_i el área del poro i -ésimo de la imagen y A_T el área total de la imagen
----------------------	--	--

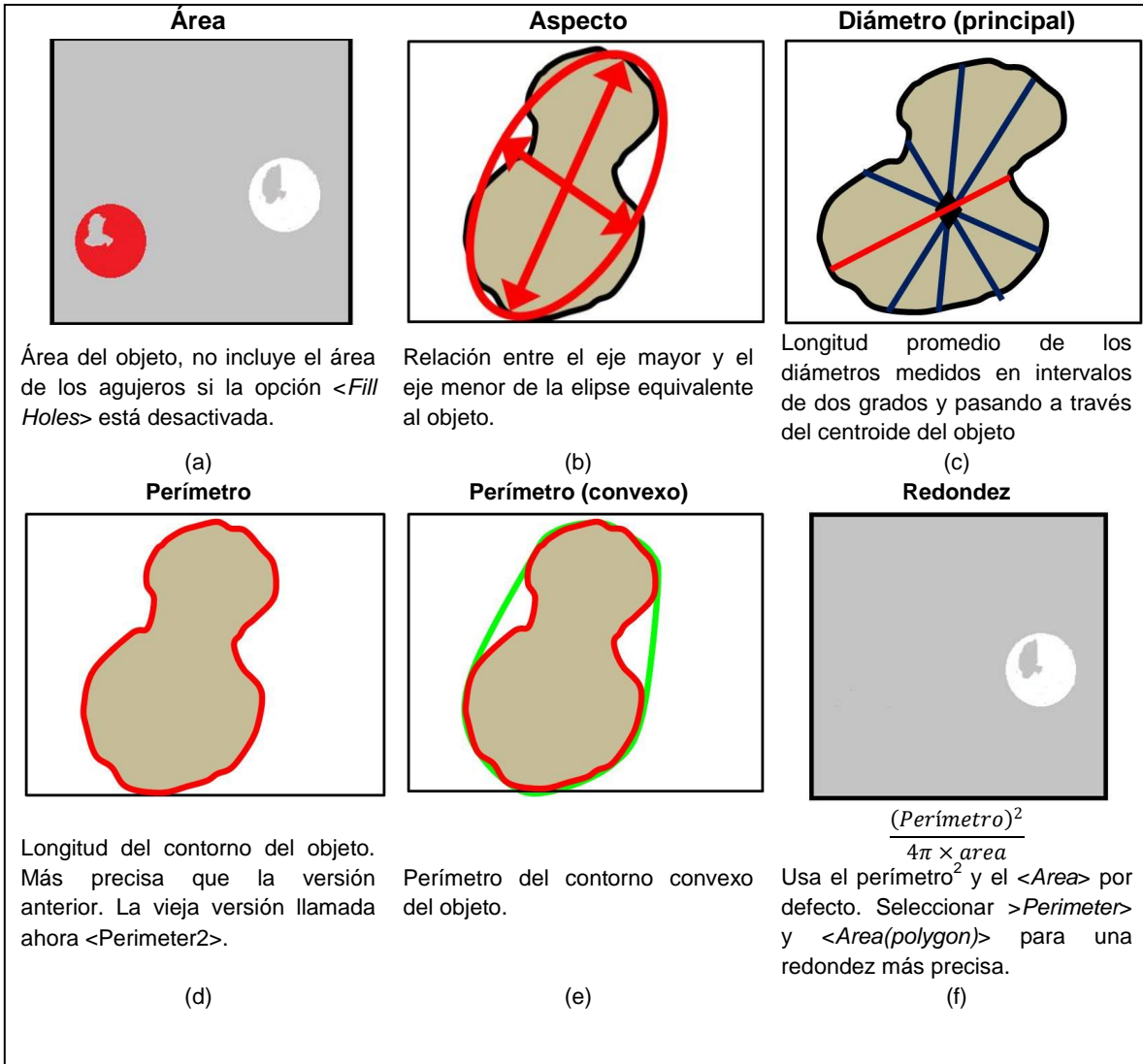


Figura 3-28. Parámetros obtenidos directamente del programa: (a) área, (b) aspecto, (c) diámetro principal, (d) perímetro, (e) perímetro convexo, (f) redondez.

Tabla 3-6. Parámetros morfológicos de los poros determinados mediante el análisis de imagen.

Parámetro	Descripción	Ecuación
-----------	-------------	----------

<p>El factor de forma (F_f)</p>	<p>Representa una medida de la redondez de los poros y toma valores desde cero, en poros con máxima irregularidad, hasta uno, en poros esféricos (Figura 3-29).</p>	$F_f = \frac{1}{W}$ <p>Donde W: es la redondez</p>
<p>La convexidad (R)</p>	<p>Cuantifica el nivel de tortuosidad (hendiduras) en los bordes de un poro, correspondiendo el valor de uno (1) al caso de un círculo perfecto[10]. Ver Figura 3-30.</p>	$R = \frac{PC}{PE}$
<p>Diámetro equivalente (D_{eq})</p>	<p>Tomado como el valor del diámetro principal.</p>	<p>Ver Figura 3-28</p>
<p>Densidad de poros (D_p)</p>	<p>Cociente entre el número de poros en la imagen y la superficie total de la micrografía</p>	$D_p = \frac{N^\circ \text{ de poros}}{A_{\text{micrografía}}}$
<p>Interconectividad entre poros (C_{poro})</p>	<p>Mide la probabilidad de encontrar cadenas largas de poros conectados. Cuando $C_{poro} = 1$ no existen intercaras poro/matriz, y cuando $C_{poro} = 0$ los poros están completamente aislados</p>	$C_{poro} = \frac{2 \cdot N_{poro/poro}}{2 \cdot N_{poro/poro} + N_{poro/matriz}}$ <p>Donde, $N_{poro/poro}$ y $N_{poro/matriz}$ representan el número de intercaras poro/poro y poro/matriz, respectivamente, interceptadas por unidad de longitud de línea sobre una micrografía.</p>
<p>Distancia media entre poros (λ)</p>	<p>Denominada también como camino libre medio de matriz o tamaño medio de los cuellos entre poros [11]</p>	$\lambda = \frac{1}{1 - C_{poro}} \cdot \frac{100 - P}{P} \cdot D_{eq}$
<p>Porosidad (P)</p>	<p>Porosidad total en función del área de los poros y el área total de la imagen.</p>	$P = 100 \cdot \frac{\sum i A_i}{A_T}$ <p>Siendo, A_i el área del poro i-ésimo de la imagen y A_T el área total de la imagen</p>

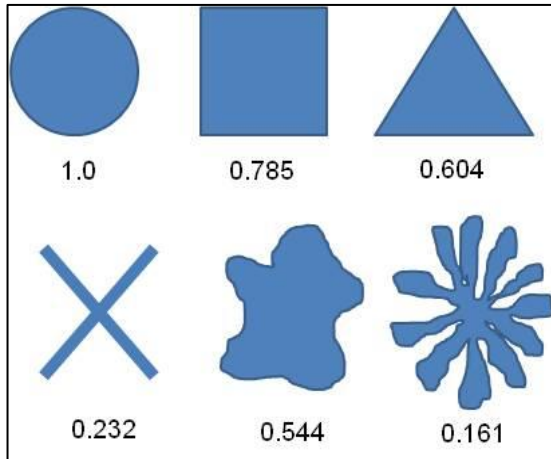


Figura 3-29. Factor de forma de algunas geometrías.

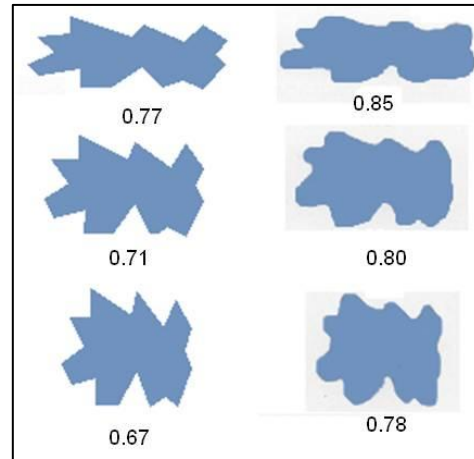


Figura 3-30. Convexidad de algunas geometrías de poros.

Por último, la distancia media entre poros λ (ecuación **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) se ha determinado a partir de cuatro (4) micrografías tomadas a 200 aumentos sobre la sección del compacto. En cada micrografía se han dibujado 10 líneas (cinco (5) en disposición vertical, tres (3) en disposición horizontal y dos (2) en diagonal cubriendo toda la imagen) como se muestra en la Figura 3-31, y se ha determinado el grado de interconectividad (C_{poro}), ecuación **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), como el valor medio \pm dispersión (desviación típica del conjunto de datos de las cuatro (4) micrografías).

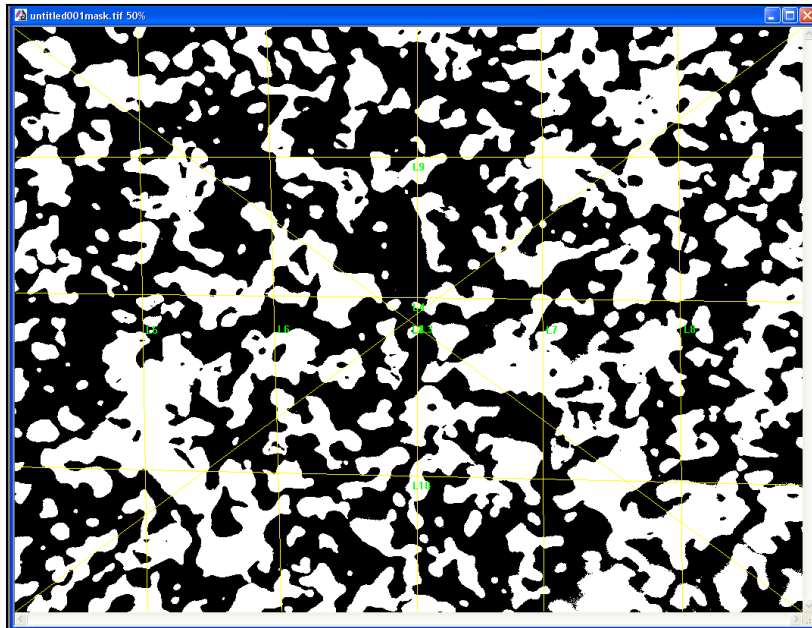


Figura 3-31. Ejemplo del trazado de las líneas (en amarillo) de mapeo para el análisis de contigüidad poro/poro y poro/matriz a 200X.

3.3 Ensayos mecánicos

En apartados previos se ha establecido claramente que uno de los objetivos fundamentales de este trabajo es la caracterización del comportamiento mecánico de los compactos. Con la caracterización de las propiedades mecánicas se busca encontrar la influencia de las variables de procesamiento sobre el comportamiento mecánico de los compactos. La caracterización de propiedades mecánicas incluye la evaluación del Módulo de Young y la resistencia a la fluencia mediante ensayos de compresión uniaxial, y la determinación del Módulo de Young dinámico mediante la técnica de ultrasonidos.

3.3.1 Evaluación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión uniaxial.

La preparación de las probetas consiste en mecanizar y/o cortar los compactos para conseguir una relación altura/diámetro de 0.8, tal como lo indica la norma ASTM E9-89A para ensayos de compresión[7]. Luego del corte, se realiza un proceso de desbaste para obtener bases plano-paralelas, necesarias en este ensayo. Antes de ubicar la probeta en la máquina se limpian extremos de la misma y las bases de los soportes de carga con un desgrasante, por ejemplo acetona, con el fin de eliminar grasa o suciedad y para disminuir la fricción (lubricar) se recubre la muestra con teflón. Una vez se han realizado estos pasos el compacto se coloca en el centro del plato de la máquina universal de ensayos de manera en aras de garantizar la concentricidad de la carga. Para el ensayo de compresión se emplea una máquina de ensayos universal marca INSTRON 5505 Figura 3-32.



Figura 3-32. Instron 5505, equipamiento empleado para realizar los ensayos de compresión uniaxial.

El control del ensayo se ha realizado de dos maneras:

- Control de desplazamiento: Se ha utilizado este procedimiento para los compuestos de menor resistencia. La velocidad del ensayo depende de la altura de la probeta y es de 0.005 multiplicada por la altura inicial de la probeta en mm (mm/minuto), de manera que el ensayo finaliza cuando la probeta se ha deformado, reduciendo su altura un 50%.
- Control en carga: La máquina universal utilizada para los ensayos tiene un límite superior de carga de 9000 kg, de manera que para los compactos de mayor resistencia (mayor temperatura de sinterización), la carga alcanza este valor sin haberse deformado el 50% de la altura del mismo. Por ello el ensayo se realiza, al igual que en el caso anterior, imponiendo una velocidad de ensayo, pero se dará como finalizado cuando la carga llegue a los 9000 kg.

En general, las curvas de compresión típicas de las espumas metálicas (materiales metálicos porosos) muestran el siguiente comportamiento: una primera zona de deformación elástica, seguido de una segunda zona, donde ocurre la compresión y distorsión de los poros lo cual se ve relacionado con un cambio en el módulo de *Young*, y finalmente, la densificación y el cambio de comportamiento de compresión del material, mostrado en la gráfica como un incremento brusco del flujo de esfuerzo. En la Figura 3-33 se observa un ejemplo de curva de tensión-deformación de compresión para el titanio con diferentes porosidades[12].

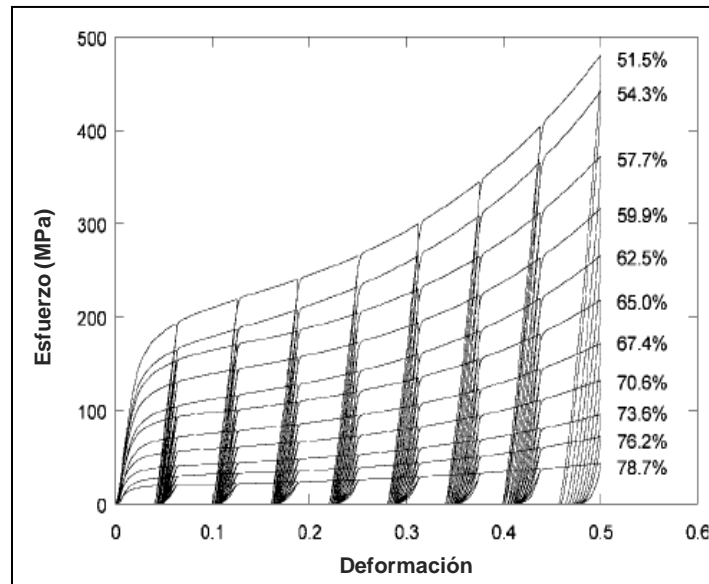


Figura 3-33. Ejemplos de curvas esfuerzo-deformación obtenidas mediante ensayos de compresión estática de muestras de Titanio ($\phi: 16\text{mm}, h = 16\text{mm}$) con diferentes porosidades. Con desplazamientos desde 1 hasta 7mm. Los cilindros deformados plásticamente son descargados y recargados (ensayo tipo histéresis). Las muestras han sido orientadas perpendicularmente a la dirección de compactación[12].

A partir de la curva esfuerzo-deformación obtenida del ensayo de compresión se determinan tanto el módulo de *Young* como el límite elástico para cada compacto. Se han eliminado los tramos iniciales, no lineales, de las curvas obtenidas del ensayo, correspondientes a la deformación del teflón utilizado como lubricante, obteniéndose las curvas con un origen común. El módulo de Young se determina como la pendiente de la recta tangente a la curva esfuerzo-deformación en la zona elástica. Este valor se corrige teniendo en cuenta la rigidez de la máquina de ensayo, Instron 5505, cuyo valor es de 87.895 kN/mm. Introduciendo esta corrección se obtiene el módulo de *Young* del ensayo de compresión E_c . Luego, para determinar el límite elástico (σ_y), se traza una recta paralela al tramo lineal de la curva partiendo de una deformación del 0,2% (0,002 de deformación unitaria). El punto de corte con la curva determina el valor del límite elástico.

3.3.2 Determinación del módulo de Young a partir de la porosidad y el factor de forma.

El módulo de Young de un compacto poroso E_p , puede calcularse a partir de la porosidad y del factor de forma de los poros mediante la relación de Nielsen[13], la cual se muestra en la ecuación (3-4),

$$E_p = E_{Ti} \left[\frac{\left(1 - \frac{P}{100}\right)^2}{1 + \left(\frac{1}{F_f} - 1\right) \frac{P}{100}} \right] \quad (3-4)$$

Donde, E_{Ti} es el módulo de Young del Titanio completamente libre de poros (110 GPa), P es la porosidad del compacto y F_f es el factor de forma de los poros del compacto. Los resultados del Módulo de Young estimados mediante la relación de Nielsen son comparados con los resultados del ensayo de compresión.

3.3.3 Evaluación del módulo de Young dinámico por ultrasonidos

Para la evaluación del módulo de Young dinámico mediante ultrasonidos se ha empleado un equipo Krautkramer USM 35 (Figura 3-34), el cual fue usado para estimar las velocidades de propagación de las ondas acústicas, tanto longitudinales como transversales.



Figura 3-34. Equipo de ultrasonidos KRAUTKRAMER USM 35.

Con el fin de evaluar las ondas longitudinales se ha empleado un palpador Panametric S-NDT PF4R-10 de 4 MHz de 10mm (Figura 3-35(a)) y un fluido de acople para ultrasonidos (Sonotrace grade 30). Por otra parte, para la medición de las ondas transversales se ha usado un palpador Panametric S-V153 de 1.0 MHz/.5" (Figura 3-35(b)) y un acople de ondas de corte (Panametric S-NDT). Para muestras de Titanio c.p no poroso, los valores de las velocidades de propagación de las ondas longitudinales V_L y transversales V_T son

61 km/s y 3.12 km/s, respectivamente [14] y el valor del módulo elástico es de 100 – 110 GPa[15].

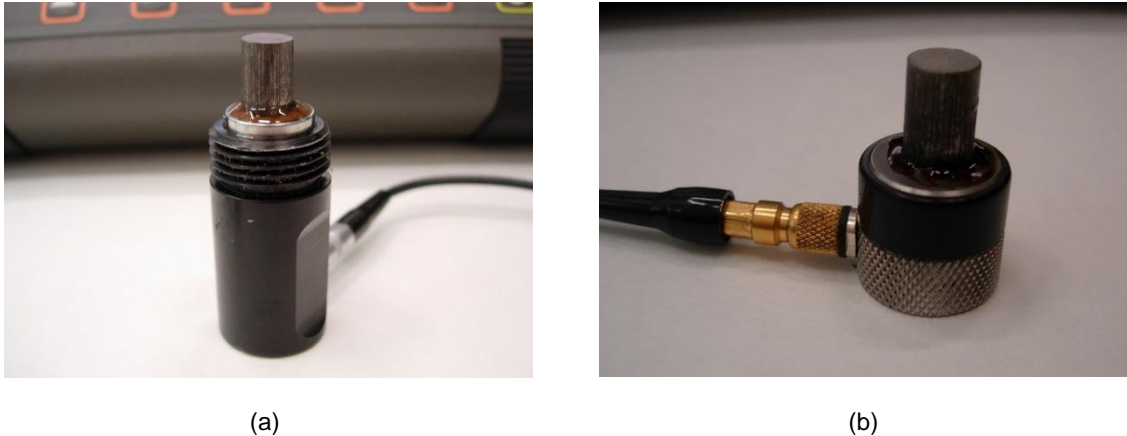


Figura 3-35. (a) Palpador PANAMERIC S-NDT PF4R-10; (b) Palpador PANAMETRIC S V153.

Una vez se ha determinado la velocidad de propagación de las ondas acústicas longitudinales $V_L(km/s)$ y la velocidad de propagación de las ondas acústicas transversales $V_T(km/s)$, el valor del módulo de Young dinámico $E_d(GPa)$ se obtiene según la ecuación (3-5) [16, 17].

$$E_d = \rho \left[\frac{v_T^2(3v_L^2 - 4v_T^2)}{v_L^2 - v_T^2} \right] \quad (3-5)$$

Donde ρ es la densidad del material en (g/cm^3) .

Para detalles relacionados con la preparación de las muestras para el ensayo ver sección 0 del presente documento.

3.4 Límites de la pulvimetalurgia convencional (bajas presiones de compactación y *Loose Sintering*).

El siguiente paso después de la fabricación de las probetas mediante pulvimetalurgia convencional es conseguir probetas con la máxima porosidad permitida por esta técnica, llegando a los límites de la pulvimetalurgia de polvos convencional y garantizando el equilibrio mecánico y biofuncional. Por lo tanto, se fabricaron nuevas probetas a bajas presiones de compactación (13MPa y 38.5MPa) y sin compactación previa (0MPa) aplicando la técnica de *loose sintering*. Con el fin de disminuir la oxidación y mejorar la

calidad de los cuellos de sinterización en las probetas se mejoró el vacío en la sinterización y se trabajó con temperaturas de sinterización de 1000, 1100, 1200 y 1300°C. En la Figura 3-36 se muestra la ruta de procesamiento de las muestras mediante PM convencional sin aplicación de presión de compactación.

Objetivo general: obtener estructuras de Ti poroso que permitan lograr un balance entre el comportamiento mecánico (resistencia mecánica) y biofuncional de los implantes (apantallamiento de tensiones y *bone-ingrowth*).

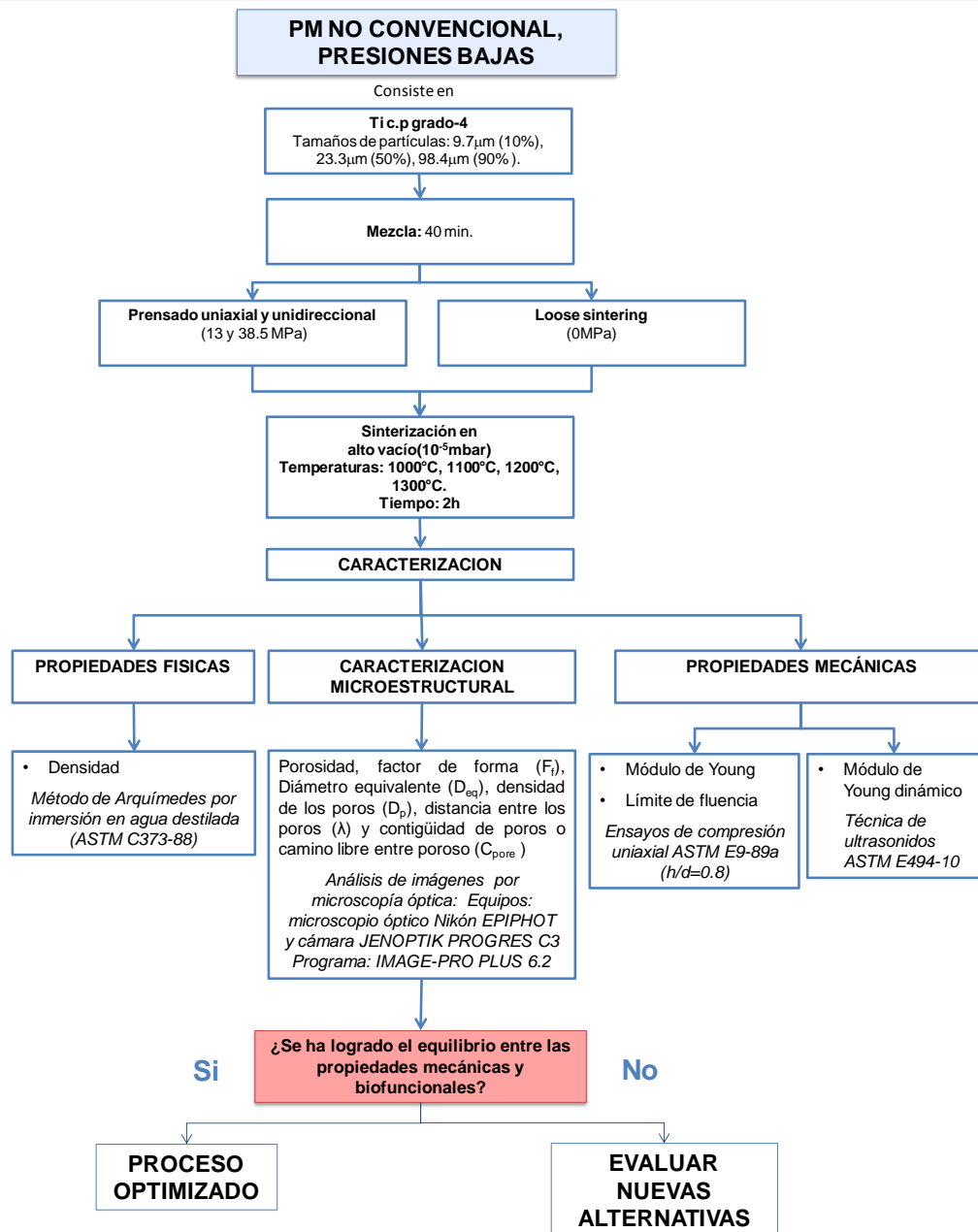


Figura 3-36. Esquema del proceso de fabricación de titanio poroso mediante metalurgia de polvos convencional. Se resalta la ruta empleada en este apartado.

3.4.1 Mezcla

El proceso de mezcla de los polvos se realiza tal como se describe en la sección 3.1.2.

3.4.2 Etapa de prensado de los polvos

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los objetivos de la presente TESIS DOCTORAL es evaluar el efecto de la presión de compactación en la porosidad y las propiedades mecánicas de los compactos porosos. En esta sección, el rango de porosidad y la elección de las presiones de compactación se han seleccionado de acuerdo a las cotas reportadas en la literatura ($\geq 30\%vol.$, permiten solventar el temido apantallamiento de tensiones), utilizando la curva de compresibilidad del polvo e Ti c.p grado 4 (Figura 3-37), seleccionando los rangos de presión que conlleven a obtener la máxima porosidad permisible en función de los resultados del proceso de PM Convencional discutido en el apartado 3.1, y considerando la pérdida de porosidad inherente a la etapa de sinterización. En este sentido los valores de las presiones de compactación seleccionados han sido 13; 38.5 y 0 MPa (este último implementando la técnica de “*Loose sintering*” *sinterizar sin compactación previa*). Se realizaron dos experiencias para condición, usando la misma masa de polvo (5.14g). Tal cantidad fue calculada teniendo en cuenta la condición más desfavorable (porosidad nula), donde la densidad corresponde al Ti macizo ($4.507g/cm^3$) y garantizando una relación altura diámetro igual a 0.8, requerimiento establecido por la norma ASTM E9-89A para ensayos de compresión uniaxial [7].

CURVA DE COMPRESIBILIDAD DEL POLVO DE TITANIO

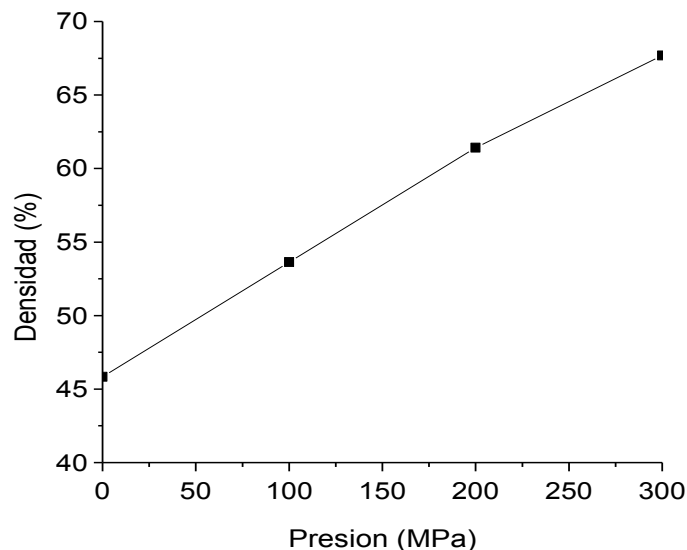


Figura 3-37. Curva de compresibilidad del polvo de Titanio c.p grado-4.

Fabricación de Titanio poroso usando bajas presiones de compactación. Para la fabricación de los compactos que precisan de compactación previa (13 y 38.5MPa) el diámetro de la matriz empleada es de 12.2mm. Para la medida de la masa de polvo se ha empleado una balanza digital DENVER INSTRUMENTS SI-2002 con sensibilidad 0.01g (Figura 3-38).



Figura 3-38. Balanza digital DENVER INSTRUMENT SI-2002 con precisión 0.01g.

Antes de realizar el prensado el juego matriz y punzón se lubrican con una suspensión compuesta de 10 g de cera (micropolvo CPM para pulvimetalurgia de HOECHST) por cada 50 ml de acetona. Luego, se deposita la cantidad requerida de polvo en la matriz (5.14g) y se vibra la máquina VIBROMET POLISHER (Figura 3-39) durante 2 minutos. Una vez finalizado el proceso de vibración, necesario para que el polvo quede repartido de manera homogénea, se coloca la sufridera superior y por último el punzón.

El prensado de los compactos se realiza en una máquina universal INSTRON 5505 (Figura 3-40), iniciando con una tasa de incremento en cada caso es de 60 kgf/s, hasta alcanzar 120 kg, luego se aplica una velocidad de 600kgf/min y una vez alcanzada la correspondiente carga máxima (es decir, la carga correspondiente a la presión de compactación de 13 o 38.5MPa), ésta se mantiene durante dos (2) minutos, a continuación se descarga hasta los 10 kgf en 15 s, permaneciendo 15 s en dicho estadio (Figura 3-42). Una vez compactado los polvos, se traslada la matriz a una segunda máquina universal de ensayos MALICET ET BLIN U-30 (Figura 3-41) con el fin de retirar el compacto en verde de la matriz.



Figura 3-39. (a) Vibradora VIBROMET POLISHER usada para el vibrado de los polvos de Titanio; (b) Matriz y juego de punzones.



Figura 3-40. INSTRON 5505, equipamiento empleado para compactar los polvos de Titanio c.p.



Figura 3-41. MALICET ET BLIN U-30, máquina utilizada para extraer los compactos en verde.

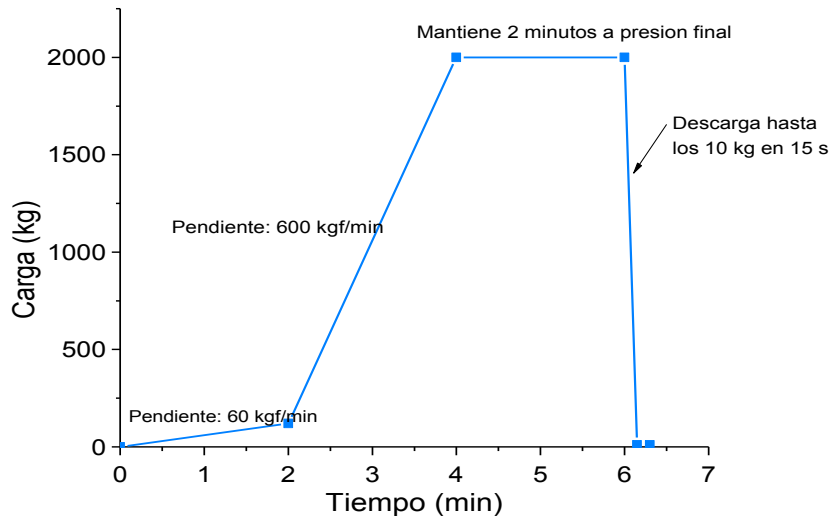


Figura 3-42. Rampa de prensado empleada para la fabricación de los compactos.

Fabricación de Titanio poroso sin compactación previa (“loose sintering”). El objetivo de la técnica *Loose Sintering* es lograr la máxima porosidad admisible en la técnica de PM convencional, mediante la ausencia de aplicación de presión de compactación. Se han obtenido dos tipos de compactos: de densidad aparente y de densidad de golpeo.

En los compactos denominados de **densidad aparente** el polvo se vierte en un molde de alúmina, y cuya densidad del polvo es medida en el *fluidímetro de Hall*, donde se deja caer polvo en una cubeta con dimensiones determinadas a una altura de 25 mm y posteriormente se realiza el sinterizado. Con estos compactos se conoce que se podría alcanzar una porosidad máxima del 63% aunque esto no se consigue debido al efecto de la sinterización.

En los compactos denominados de **densidad de golpeo** una vez introducido el polvo (previamente pesado en la balanza) con la ayuda de un pincel, se hace vibrar 2 minutos en una máquina de vibración VIBROMET POLISHER (Figura 3-39(a)).

Para las dos primeras series (1000°C y 1100°C) se fabricaron dos probetas, una probeta de 3 g y otra de 5 g. Esta medida se definió debido a que en ensayos precedentes se comprobó que las probetas tendían a pandearse, debido a su elevada altura, por lo cual se hizo una corrección de la altura para corroborar si el hecho de introducir una menor cantidad de polvo, podría disminuir ese efecto. Conforme se iban obteniendo las probetas sinterizadas, se comprobó que dicha tendencia al pandeo, era muy leve, y sin embargo la esbeltez de los compactos de 3g era despreciable. Por ello, las siguientes dos series (1200°C y 1300°C) ambas probetas de LS son de 5,14 g.

3.4.3 Sinterización

El proceso de sinterización se llevó a cabo colocando las muestras fabricadas con presiones de compactación de 13 y 38.5 MPa y las probetas fabricadas por “*loose sintering*” en una bandeja rectangular de alúmina, en un horno de sinterización con tubo cerámico horizontal (CARBOLYTE STF 15/75/450) mostrado en la Figura 3-43, empleando cuatro temperaturas de sinterización: 1000°C, 1100°C, 1200°C y 1300°C. La sinterización se ha llevado a cabo en alto vacío ($< 0.05 Pa = 5 \times 10^{-4} mbar$) durante dos (2) horas. En la Figura 3-44 se muestra el ciclo de sinterización empleado para la programación del horno de sinterización.



Figura 3-43. Horno de Sinterización CARBOLYTE STF 15/75/450.

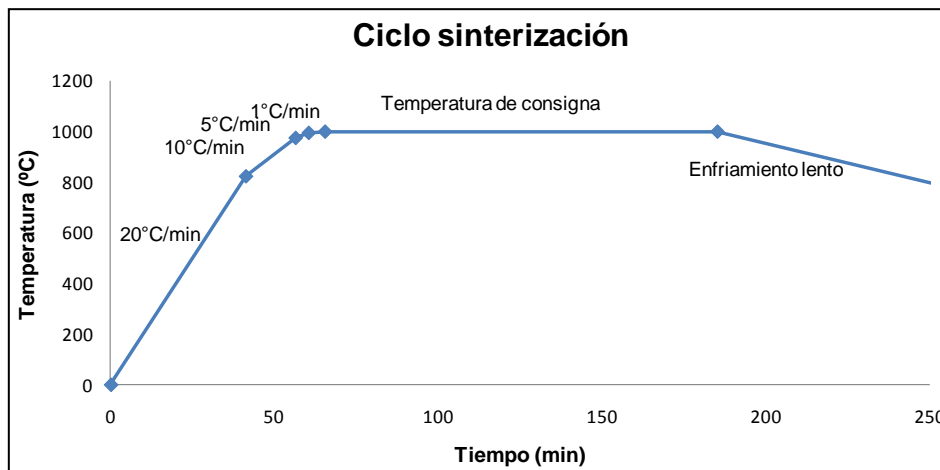


Figura 3-44. Ciclo de sinterización empleado para la programación del horno de sinterización.

3.4.4 Caracterización de los materiales.

Para la caracterización de los materiales obtenidos mediante este proceso se emplearon las metodologías y técnicas experimentales descritas en la sección 3.2.

3.4.5 Ensayos mecánicos.

Los ensayos mecánicos realizados a estos materiales, conducentes a estudiar el efecto de los parámetros del proceso aplicado se describieron previamente en la sección 3.3.

3.5 Fabricación de probetas mediante la técnica de espaciadores “*Space Holder Technique*”.

En aras de alcanzar una mayor porosidad y controlar la cantidad, distribución y forma de los poros en los compactos de Ti c.p grado-IV, se implementa la técnica de espaciadores usando cloruro de sodio como espaciador con porcentajes entre 30 y 70% en volumen. A continuación, se describen los protocolos y actividades experimentales conducentes a obtener y caracterizar los compactos, evaluando la influencia de los parámetros de procesamiento sobre la porosidad, conducentes a lograr un equilibrio de las propiedades mecánicas y biofuncionales y reducir el temido apantallamiento de tensiones. Muy importante es resaltar la descripción de los protocolos de eliminación del espaciador y la influencia de los parámetros del proceso de eliminación de este sobre la integridad estructural de los compactos.

En la Figura 3-45 se muestra un esquema de la fabricación de las probetas mediante esta técnica. Y a continuación se describe cada una de las etapas del proceso.

Objetivo general: obtener estructuras de Ti poroso que permitan lograr un balance entre el comportamiento mecánico (resistencia mecánica) y biofuncional de los implantes (apantallamiento de tensiones y *bone-ingrowth*).

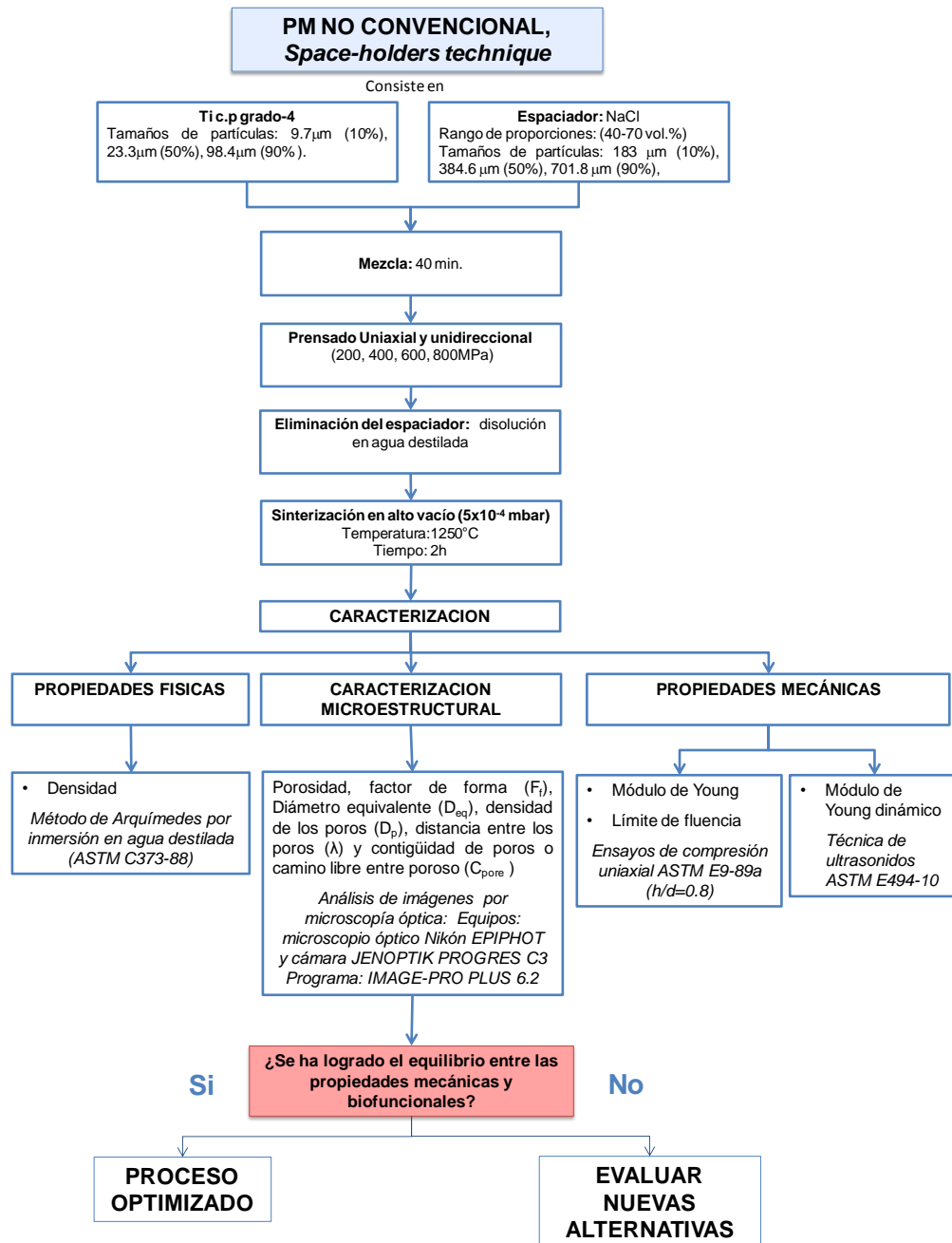


Figura 3-45. Esquema del proceso de fabricación de titanio poroso mediante la técnica de espaciadores (*Space-holders Technique*). Se resalta la ruta empleada en este apartado.

3.5.1 Espaciador (*Space Holder*)

El material seleccionado como espaciador para el estudio es Cloruro de sodio (NaCl), comercializado por *Panreac Quimica Sau*, con una pureza >99.5% y distribución de tamaño de partículas menor que 183 μ m (10%), 384 μ m (50%) y 701 μ m (90%), con una morfología equiaxial. La Tabla 3-7 [18] muestra la composición química del espaciador, así como su pureza y propiedades físicas. La Figura 3-46 muestra la distribución del tamaño de partículas del espaciador empleado en este estudio.

Tabla 3-7. Composición y propiedades físicas del polvo de NaCl empleado como espaciador(%p/p).

PUREZA NaCl	LÍMITES MÁXIMOS DE IMPUREZAS	
>99.5	Insolubilidad en H ₂ O	0.005
	Pérdida por desecación a 105 °C	0.2
	N	0.001
	Br	0.01
	NO ₃	0.003
	Fe(CN) ₃	0.0001
	PO ₄	0,0005
	SO ₄	0.001
	I	0,002
	Metales Pesados	0.0005
PROPIEDADES FÍSICAS	Solubilidad en Agua a 20°C g/l	360
	Densidad g/cm ³	2.17
	Punto de Fusión °C	804
	Punto de Ebullición °C	1413

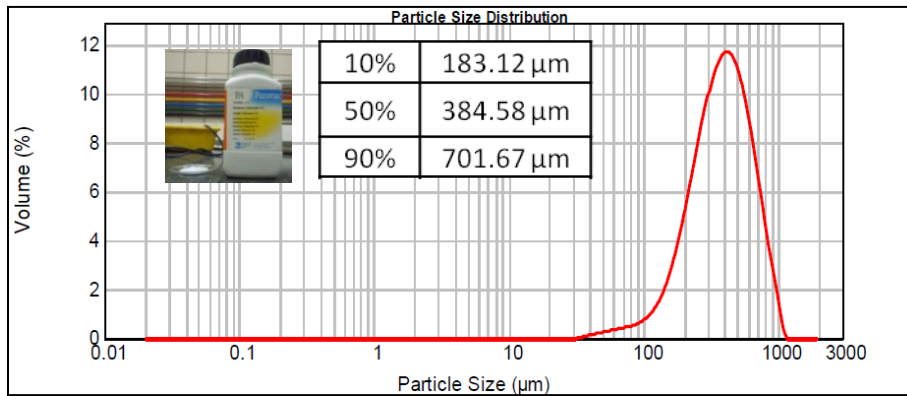


Figura 3-46. Distribución de tamaño de partículas de los polvos de NaCl empleados como espaciador.

3.5.2 Mezcla.

Los polvos de Ti c.p se mezclan con las proporciones en volumen de cristales de sal (NaCl) necesarias para obtener las porosidades correspondientes al rango que se plantea estudiar (30-70 % vol.). El cálculo de las proporciones de Ti y NaCl se llevó a cabo siguiendo la regla de mezclas (Tabla 3-8). Teniendo en cuenta que la densidad de cada elemento: 4.51 g/cm³ para el Ti y 2.17 g/cm³ para el NaCl.

Tabla 3-8. Masa de Ti y NaCl según sus porcentajes.

Proporciones (% en Volumen)	Masa Ti (g)	Masa NaCl (g)
70(Ti) / 30(NaCl)	31,75	6,51
60(Ti) / 40(NaCl)	27,06	8,68
50(Ti) / 50(NaCl)	22,55	10,85
40(Ti) / 60(NaCl)	18,04	13,02
30(Ti) / 70(NaCl)	13,53	15,19

Las proporciones calculadas en cada caso, se mezclan durante 40 *minutos* en una **TURBULA T2C** (Figura 3-47) con el fin de asegurar una buena homogeneidad de la mezcla de Ti y NaCl. Este proceso se repite antes de prensar cada lote de probetas evitando de esta forma la influencia de los efectos de la segregación de partículas (pérdida de homogeneidad), fenómeno que depende el tiempo.

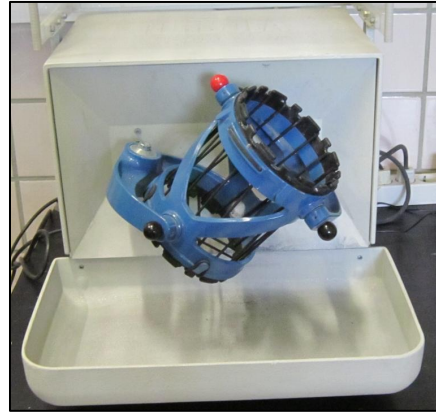


Figura 3-47. Túrbula T2C, dispositivo empleado para homogenizar las mezclas de los polvos de Titanio y sal, con el fin de evitar problemas de segregación de las partículas de sal y titanio de mayor tamaño.

3.5.3 Etapa de prensado de los polvos.

Como se ha mencionado anteriormente, en este proyecto se evalúa la influencia de la presión de compactación en el proceso de eliminación del espaciador, así como en la resistencia mecánica y la rigidez de los compactos porosos obtenidos. Considerando los rangos de presión que figuran en la literatura (400 a 500 MPa)[19], [20], así como las curvas de compresibilidad del polvo de Titanio y de las respectivas mezclas (Tabla 3-9; Figura 3-48 y Figura 3-49), se han establecido cuatro valores de presión de compactación a saber: 200, 400, 600 y 800 MPa.

Tabla 3-9. Densidad relativa y porosidad en verde estimada a partir de las curvas de compresibilidad de Ti+NaCl.

% NaCl	Densidad Relativa (%)				Porosidad maxima (%)			
	200 (MPa)	400 (MPa)	600 (MPa)	800 (MPa)	200 (MPa)	400 (MPa)	600 (MPa)	800 (MPa)
0	61,42	73,96	81,25	84,79	-	-	-	-
30	63,48	72,13	77,02	80,68	67	58	53	49
40	66,11	75,48	80,52	84,24	74	65	60	56
50	68,71	77,32	82,05	85,43	81	73	68	65
60	71,84	79,30	83,14	85,91	88	81	77	74
70	74,67	85,14	85,39	87,03	95	88	85	80

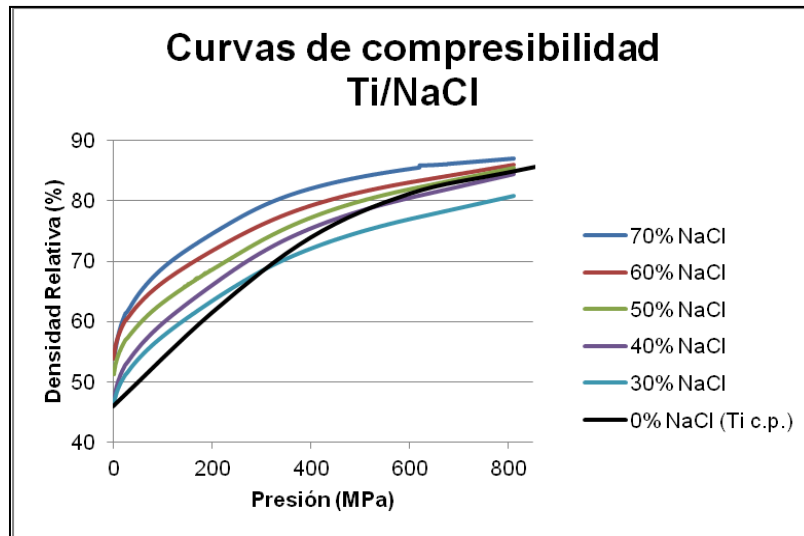


Figura 3-48. Curvas de compresibilidad. Variación de la densidad relativa con la presión y % de espaciador.

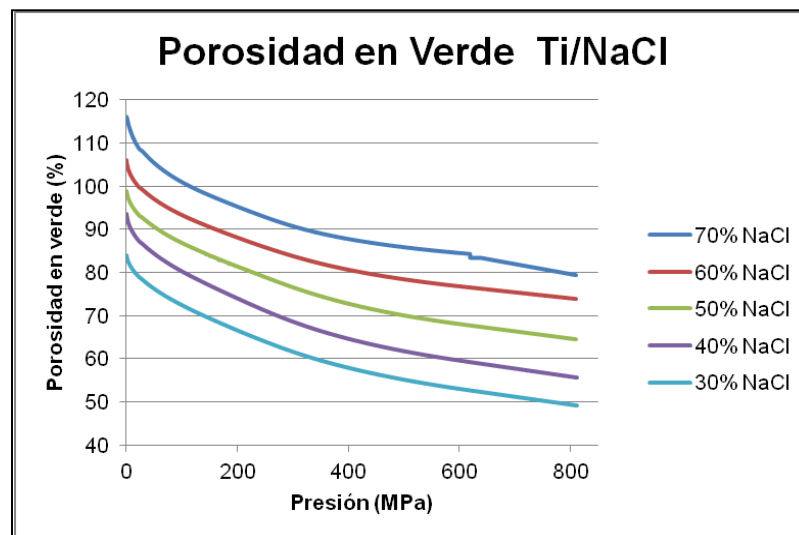


Figura 3-49. Variación de la porosidad en verde con la presión y % de espaciador.

Por otro lado, para el cálculo de la masa de polvo, debe tenerse en cuenta que después de la sinterización, la relación altura/diámetro de la probeta debe ser igual a 0.8; conforme a lo establecido en la norma ASTM E9-89a para ensayos de compresión [7] y que la altura debe ser mínima (para garantizar la homogeneidad y evitar el pandeo) y uniforme para todos los compactos. El diámetro de la matriz utilizada es de 8 mm, por lo cual, la altura de las probetas se fijó en 12 mm. Una vez calculado el volumen del cilindro, y a partir de las densidades de las respectivas mezclas, podemos estimar la masa necesaria en cada caso (Tabla 3-10).

Tabla 3-10. Masa de la mezcla usada para cada presión de compactación de acuerdo al porcentaje de espaciador.

Proporción de NaCl	Masa de la Mezcla			
	200 (MPa)	400 (MPa)	600 (MPa)	800 (MPa)
30	0.97	1.10	1.18	1.24
40	0.95	1.08	1.16	1.21
50	0.92	1.04	1.10	1.15
60	0.90	0.99	1.04	1.07
70	0.86	0.95	0.99	1.04

Para la medida de la masa de polvo se ha empleado una balanza digital DENVER INSTRUMENT SI-2002 con sensibilidad de 0.01 g (Figura 3-50). Antes de realizar el prensado de los compactos, es imprescindible lubricar el dispositivo (matriz y punzón). Para la misma se usa una suspensión de 10 g de cera (micropolvo CPM para pulvimetalurgia de HOECHST) con 50 ml de acetona. Luego, se pesa la cantidad correspondiente de polvo (de acuerdo a la presión de compactación y el porcentaje de NaCl, ver Tabla 3-10) y se vierte dicha cantidad en el interior de la matriz[21].



Figura 3-50. Balanza digital DENVER INSTRUMENT SI-2002 empleada para medir la masa del polvo de Titanio. El polvo se deposita sobre un vidrio reloj y se protege para evitar su rehidratación.

El prensado se realiza en la máquina universal INSTRON 5505 (Figura 3-51). Inicialmente se aplican 120 kgf a una velocidad de 1 kgf/s, a continuación se continúa aplicando carga hasta alcanzar los valores correspondientes a cada condición (200, 400, 600 y 800 MPa), a razón de 10 kgf/s. Una vez alcanzada la correspondiente carga máxima, esta se mantiene durante 2 minutos. Finalmente, se realiza la descarga total en un tiempo constante de 15 s. Una vez compactados los polvos, se traslada la matriz a una segunda máquina universal de ensayos MALICET ET BLIN U-30 (Figura 3-52; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) con el fin de retirar el compacto en verde de la matriz.



Figura 3-51. INSTRON 5505, equipamiento empleado para compactar los polvos de Titanio c.p.



Figura 3-52. MALICET ET BLIN U-30, máquina utilizada para extraer los compactos en verde.

3.5.4 Eliminación del espaciador

Con el fin de estudiar los factores más importantes involucrados en el proceso de eliminación del espaciador (repetitividad y viabilidad del procedimiento, integridad estructural de los compactos porosos, porosidad y módulo de Young deseado), en esta sección se plantea un sencillo diseño de experimentos, ilustrado en la Figura 3-53.

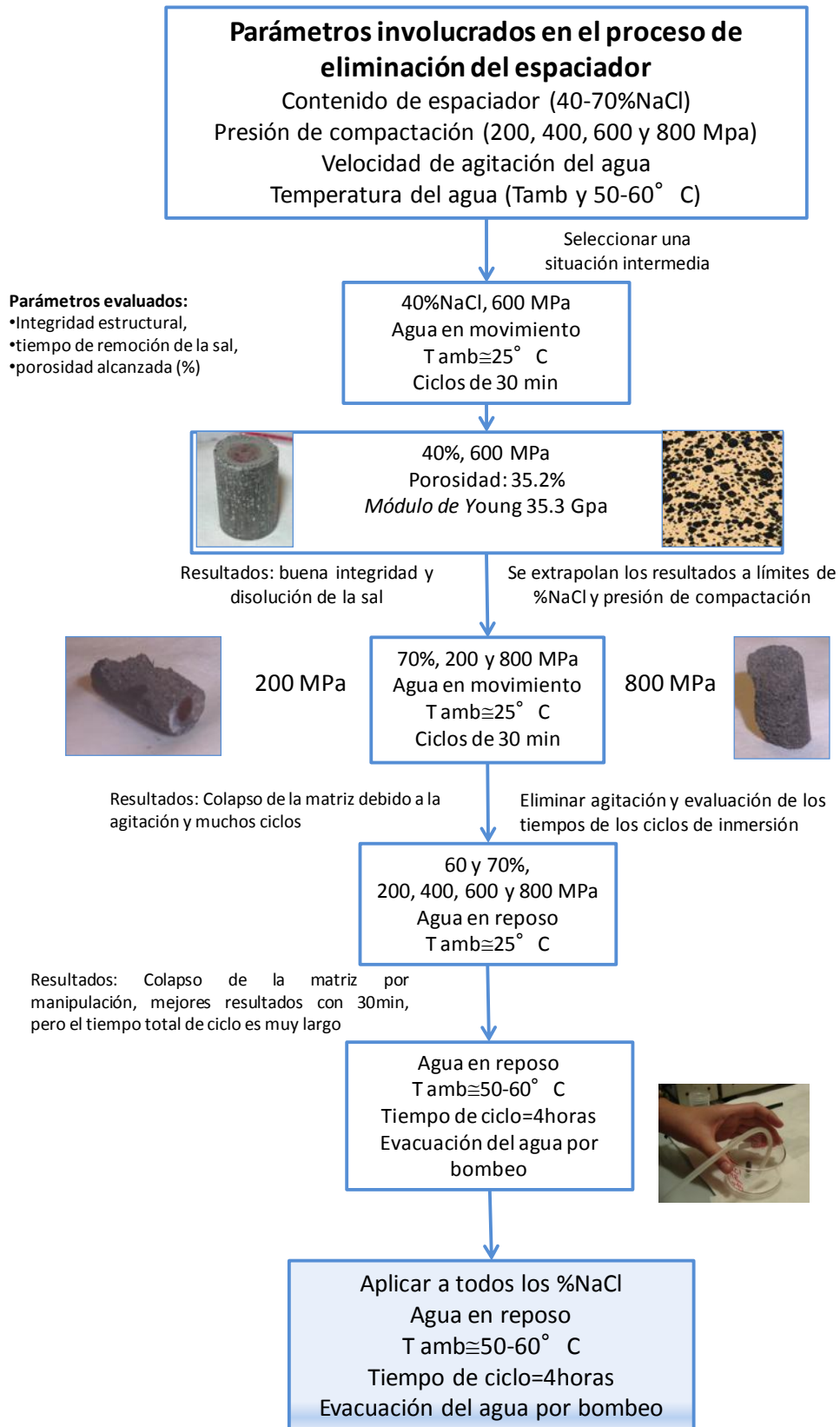


Figura 3-53. Diagrama de flujo del proceso de eliminación de la sal.

La Tabla 3-11 resume los parámetros del proceso que se han de tener en cuenta en el estudio y los rangos de cada variable

Tabla 3-11. Variables del proceso y rangos de experimentación.

Factores	Rango estudiado
Proporción en volumen de NaCl (%)	40, 50, 60 y 70
Temperatura del agua °C	20-26 y 50-60
Estado del agua destilada	Reposo y agitación
Tiempo de disolución (h)	0.5, 2 y 4
Presión de compactación (MPa)	200, 400, 600 y 800

Inicialmente, se ha evaluado una combinación de parámetros “intermedia”: 40% en volumen de NaCl y una presión de compactación de 600 MPa. Para esta etapa, las condiciones de disolución son agua destilada a temperatura ambiente (RT~25°C) y varios ciclos de inmersión de 0.5 h en agua agitada. Con el fin de evitar la saturación, y por lo tanto, tiempos de disolución más prolongados se debe cambiar el agua destilada cada dos horas (2 h). Después de cada ciclo, las muestras son secadas a 110°C durante 0.5 h, en una estufa CARBOLITE (Figura 3-54) y luego pesadas en una balanza digital OHAUS EXPLORER PRO modelo EP114C con una sensibilidad de 0.0001 g (Figura 3-55), para evaluar la cantidad de Ti c.p presente en la muestra.



Figura 3-54. Estufa CARBOLITE empleada para el secado de las muestras después de los ciclos de eliminación del espaciador.

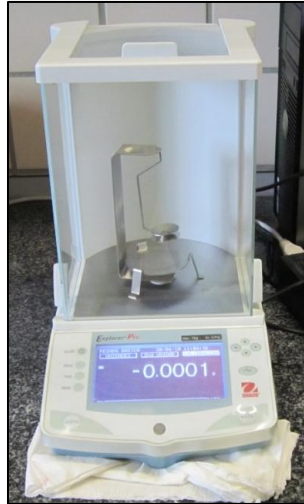


Figura 3-55. Balanza OHAUS EXPLORER PRO, medición de la masa sumergida.

A partir de estos primeros resultados, se procede a aplicar los mismos parámetros, para las condiciones extremas (70% en vol. NaCl, y presiones de 200 y 800 MPa), obteniendo pobre integridad estructural en las muestras, resultado no deseado (ver capítulo Resultados y Discusión). En consecuencia, se decide eliminar el estado de agitación del agua del protocolo de eliminación de sal.

Ahora se evalúa la influencia de los tiempos de ciclos de inmersión (0.5, 2 y 4 h) para las muestras de 60 y 70% NaCl y bajo todas las presiones de compactación (200, 400, 600 y 800 MPa). Sin embargo, el número de ciclos de inmersión para completar la disolución del NaCl sigue siendo extenso, dando como resultado una pobre integridad estructural. Por lo tanto, con el fin de mejorar los resultados, el agua es evacuada por succión (Figura 3-56) para evitar la manipulación excesiva de las muestras y la temperatura del agua será mayor que la ambiente (50-60°C), evitando generar turbulencias perjudiciales para la integridad de los compactos. Para calentar el agua destilada se ha empleado un baño de arena Recisplac P-SELECTA (Figura 3-57), ajustando la temperatura mediante el accionamiento de un reóstato. En este sentido se ha utilizado un termómetro para medir la temperatura del agua y mantenerla entre 50 y 60 °C.

Finalmente, el protocolo planteado y optimizado fue aplicado al resto de porcentajes en volumen de espaciador (30%, 40%, 50%), para todas las presiones evaluadas (200, 400, 600 y 800 MPa).

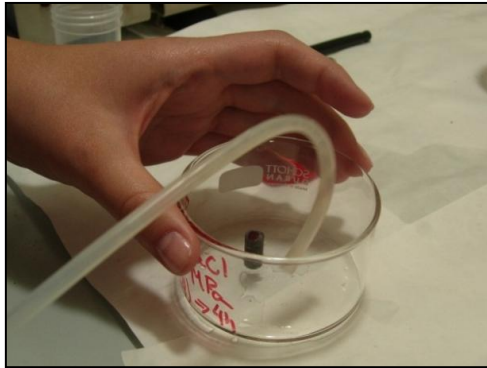


Figura 3-56. a) Extracción del agua destilada y b) muestra final en verde



Figura 3-57. Baño de arena Recisplac P-SELECTA empleado para mantener la temperatura del agua destilada.

3.5.5 Sinterización de los compactos

El proceso de sinterización se llevó a cabo colocando las muestras en una bandeja rectangular de alúmina, en un horno de sinterización con tubo cerámico horizontal CARBOLYTE STF 15/75/450 (Figura 3-58), a una temperatura de 1250°C, durante un tiempo de dos (2) horas. El proceso se llevó a cabo en alto vacío ($\sim 5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$). En la Figura 3-59 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta de forma esquemática la rampa de temperatura empleada.



Figura 3-58. Horno de Sinterización CARBOLYTE STF 15/75/450 empleado para la sinterización de los compactos porosos.

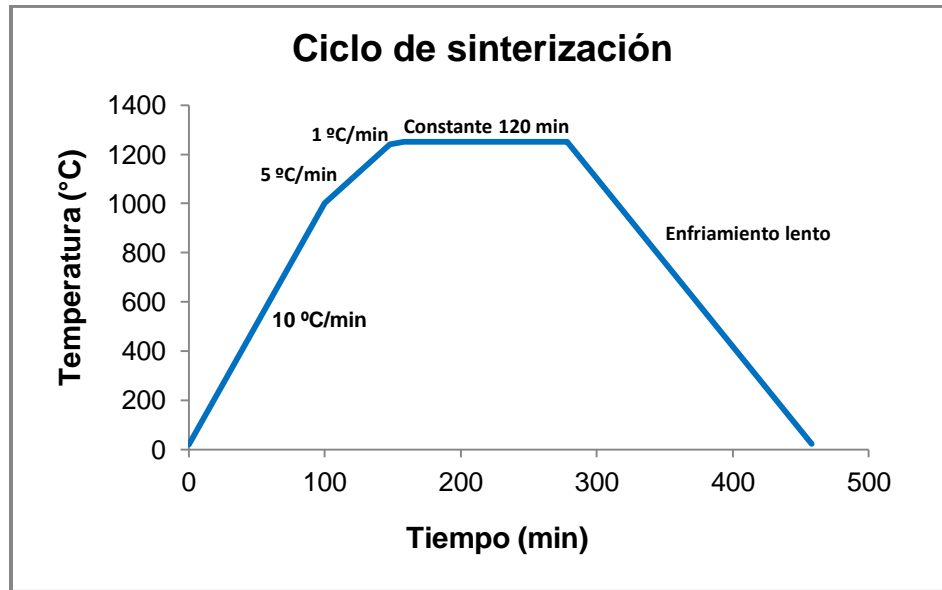


Figura 3-59. Rampa de calentamiento empleada en el proceso de sinterización de los compactos porosos fabricados mediante la técnica de espaciadores.

3.5.6 Caracterización de los materiales.

Para la caracterización de los materiales obtenidos mediante este proceso se emplearon las metodologías y técnicas experimentales descritas en la sección 3.2.

3.5.7 Ensayos mecánicos.

Los ensayos mecánicos realizados a estos materiales, conducentes a estudiar el efecto de los parámetros del proceso aplicado se describieron previamente en la sección 3.3.

Bibliografía

- [1] ASTM, "ASTM F67-00. Standard specification for unalloyed titanium for surgical implant applications," 2002.
- [2] *ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams*, 2007.
- [3] O. D. Neikov, *et al.*, "Powder Characterization and Testing," in *Handbook of non-ferrous metal powders: Technologies and Applications*, O. D. Neikov, *et al.*, Eds., ed Oxford: Elsevier, 2009, pp. 10-43.
- [4] "ASTM B 212-89: Annual Book of ASTM Standards," Philadelphia 1989.
- [5] G. C. Kuczynski and I. Zuplatinsky, *Trans. AIME*, vol. 206, p. 215, 1956.
- [6] Y. Torres, *et al.*, "Conventional Powder Metallurgy Process of Porous Titanium for Biomedical Applications," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 42B, pp. 891-900, 2011.
- [7] "ASTM E9-89a. Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature," 2000.
- [8] ASM, "Metals Handbook," vol. 7, p. 301.
- [9] "ASTM C373-88. Standard Test Method for Water Absorption Bulk Density, Apparent porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products," 1999.
- [10] J. L. Bris Cabrera, "Comportamiento mecánico de aceros sinterizados de alta densidad," in *Tesis doctoral*, ed. Barcelona, SN, 2006, pp. 40-41.
- [11] Y. Torres Hernández, "Comportamiento a fractura y atiga de carburos cementados WC-Co," in *Tesis doctoral*, ed. Barcelona, 2002, pp. 21-24.
- [12] T. Imwinkelried, "Mechanical properties of open-pore titanium foam," *Biomaterials R&D*, vol. 81, pp. 964-970, 2007.
- [13] B. Vamsi Krishna, *et al.*, "Low stiffness porous Ti structures for load-bearing implants," *Acta Biomaterialia*, vol. 3, pp. 997-1006, 2007.
- [14] "Nondestructive Evaluation and Quality Control," in *ASM Metals Handbook*. vol. 17, ed, 1985, p. 235.
- [15] "The physical Metallurgy of Titanium Alloys," in *1st International Conference on Austempered Ductile Iron: your means to improved performance, productivity, and cost*, Ohio, 1984, p. 0871701979
- [16] M. Kikuchi, *et al.*, "Elastic moduli of cast Ti-Au, Ti-Ag, and Ti-Cu alloys," *Dental Materials*, vol. 22, pp. 641-646, 2006.
- [17] H. W. Mullner, *et al.*, "Acoustical and Poromechanical Characterisation of Titanium Scaffolds for Biomedical Applications," *STRAIN*, vol. 44, pp. 153-163, 2008.
- [18] PANREAC. Available: www.panreac.es/spanish/catalogo/fichastec/131659ES.HTM
- [19] M. M. Dewidar, "Properties of solid core and porous surface Ti-6Al-4V implants manufactured by powder metallurgy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 454, pp. 442-446, 2008.
- [20] G. Kotan and A. S. Bor, "Production and Characterization of High Porosity Ti-6Al-4V Foam by Space Holder Technique in Powder Metallurgy," *Journal of environmental science and engineering*, vol. 31, pp. 149-156, 2007.

[21] M. F. Chaves, "Manual de Laboratorio. Proyecto fin de carrera," 2000.

Capítulo IV. Resultados y discusión

Contenido

4	Resultados y Discusión.....	218
4.1	Implementación de la PM convencional para obtener compactos porosos.	219
4.1.1	Propiedades físicas: densidad, porosidad total e interconectada	219
4.1.2	Caracterización microestructural mediante análisis de imagen	223
4.1.3	Evaluación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión uniaxial. 232	
4.1.4	Cálculo del módulo de Young obtenido a partir de la porosidad y el factor de forma. 236	
4.1.5	Evaluación del módulo de Young dinámico por ultrasonidos.	237
4.1.6	Comparación de los resultados del módulo de Young con el módulo de Young calculado por la relación de Nielsen.	240
4.1.7	Resumen de los resultados	242
4.2	Límites de la pulvimetalurgia convencional (bajas presiones de compactación y <i>loose sintering</i>).....	244
4.2.1	Resultados de la evaluación de las propiedades físicas: densidad, porosidad total e interconectada.....	244
4.2.2	Caracterización microestructural mediante análisis de imagen	247
4.2.3	Evaluación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión uniaxial. 260	
4.2.4	Cálculo del módulo de Young obtenido a partir de la porosidad y el factor de forma. 264	
4.2.5	Evaluación del módulo de Young dinámico por ultrasonidos.	265
4.2.6	Comparación de los resultados del módulo de Young con el módulo de Young calculado por la relación de Nielsen.	267
4.2.7	Comparación de los valores del Módulo de Young dinámico obtenidos mediante la pulvimetalurgia convencional.....	268
4.2.8	Resumen de los resultados	269
4.3	Aplicación de la técnica de espaciadores “ <i>Space-Holder Technique</i> ” en la fabricación de Titanio poroso.	270
4.3.1	Evaluación preliminar de la eliminación del espaciador	270
4.3.2	Optimización del proceso de eliminación del espaciador	271
4.3.3	Caracterización microestructural mediante análisis de imagen	281

4.3.4	Evaluación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión uniaxial.	287
4.3.5	Evaluación del módulo de Young dinámico por ultrasonidos.	293
4.3.6	Cálculo del módulo de Young obtenido a partir de la porosidad y el factor de forma.	295
4.3.7	Comparación del módulo de Young dinámico y el módulo de Young calculado por Nielsen para las técnicas de pulvimetalurgia convencional y no convencional mediante el uso de espaciadores.	296
4.3.8	Comparación de las técnicas de pulvimetalurgia convencional y no convencional mediante el uso de espaciadores.	299
4.3.9	Resumen de los resultados	301
4.4	Influencia de la densidad en las propiedades mecánicas.	302
	Bibliografía	307

Lista de figuras

Figura 4-1. (a) Influencia de la temperatura de sinterización (para varios niveles de presión de compactación) sobre la porosidad total e interconectada; (b) Influencia de la presión de compactación sobre la porosidad total e interconectada para todas las temperaturas estudiadas	220
Figura 4-2. (a) Influencia de la temperatura de sinterización (para varios niveles de presión de compactación) sobre la porosidad total; (b) Influencia de la presión de compactación sobre la porosidad total para todas las temperaturas estudiadas.....	220
Figura 4-3. Influencia de la temperatura sobre la relación porosidad total/presión de compactación.....	221
Figura 4-4. Influencia de la temperatura de sinterización	222
Figura 4-5. Micrografías tomadas a 50X para los compactos sinterizados a 1000°C Y 1100°C.....	224
Figura 4-6. Micrografías tomadas a 5X para los compactos sinterizados a 1200°C Y 1300°C.....	225
Figura 4-7. Micrografías tomadas a 20X para los compactos obtenidos con una presión de compactación de 38.5 MPa y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d) 1300°C.....	226
Figura 4-8. Micrografías tomadas a 20X para los compactos obtenidos con una temperatura de sinterización de 1100°C y diferentes presiones de compactación (a) 38.5 MPa; (b) 89.7 MPa; (c) 147.4 MPa; (d) 211.5 MPa.	226
Figura 4-9. Micrografías tomadas a 20X para los compactos obtenidos bajo las condiciones extremas de presión de compactación (38.5 MPa y 211.5 MPa) y temperatura de sinterización (1000°C y 1300°C).	226
Figura 4-10. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas con una presión de compactación de 38.5 MPa y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C y (d) 1300°C.....	228
Figura 4-11. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas con una presión de compactación de 89.7 MPa y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1200°C.	228
Figura 4-12. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas con una presión de compactación de 147.4 MPa y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C y (d) 1300°C.....	229

Figura 4-13. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas con una presión de compactación de 211.5 MPa y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C y (d) 1300°C. 229

Figura 4-14. Distribución normal del tamaño de los poros (μm), para las muestras obtenidas con los valores extremos de temperatura y presión de compactación empleados en este apartado. 230

Figura 4-15. Influencia de la Temperatura de sinterización en la distribución y morfología de la porosidad para distintas presiones de compactación representada por los parámetros morfológicos: (a) diámetro equivalente; (b) factor de forma; (c) distancia entre poros y (d) grado de interconectividad de los poros. 231

Figura 4-16. Curvas esfuerzo vs deformación en función de la temperatura para las presiones de compactación estudiadas (a) 38.5 MPa, (b) 211.5 MPa. 233

Figura 4-17. Influencia de la temperatura de sinterización en el comportamiento mecánico de los compactos. 234

Figura 4-18. Influencia de la porosidad total en el comportamiento mecánico de los compactos. 234

Figura 4-19. Influencia de la porosidad sobre la resistencia a la fluencia y la rigidez de los compactos. 235

Figura 4-20. Módulo de Young calculado mediante la relación de Nielsen frente a la porosidad. 237

Figura 4-21. Influencia de la temperatura de sinterización en el comportamiento mecánico de los compactos representado por la Resistencia a la fluencia y el módulo de Young dinámico obtenido por ultrasonidos. 238

Figura 4-22. Influencia de la porosidad total en el comportamiento mecánico de los compactos representado por la resistencia a la fluencia y el módulo de Young dinámico medido por ultrasonidos. 239

Figura 4-23. Variación de la resistencia a la fluencia (MPa) y del módulo de Young dinámico (GPa) con la densidad. 239

Figura 4-24. Relación entre el módulo de Young estimado a partir del ensayo de compresión y el Módulo de Young calculado a través de la relación de Nielsen. 241

Figura 4-25. Relación entre el módulo de Young dinámico y el Módulo de Young calculado a través de la relación de Nielsen. 241

Figura 4-26. Influencia de la presión de compactación (MPa) sobre la porosidad total e interconectada de los compactos, medida mediante el método de Arquímedes. 245

Figura 4-27. Comparación cualitativa entre probetas *LS* y *LSSV* (de izquierda a derecha).
 246

Figura 4-28. Influencia de la Temperatura de sinterización en la porosidad de los compactos. 246

Figura 4-29. Micrografías tomadas a 5X para los compactos sinterizados a 1000°C Y 1100°C..... 248

Figura 4-30. Micrografías tomadas a 5X para los compactos sinterizados a 1200°C Y 1300°C..... 249

Figura 4-31. Micrografías tomadas a 20 aumentos para los compactos sinterizados a 1000°C Y 1100°C..... 251

Figura 4-32. Micrografías tomadas a 20 aumentos para los compactos sinterizados a 1200°C Y 1300°C..... 252

Figura 4-33. Micrografías tomadas a 20X para los compactos obtenidos con una presión de compactación de 0 MPa y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d) 1300°C..... 252

Figura 4-34. Micrografías tomadas a 20X para los compactos obtenidos con una temperatura de sinterización de 1000°C y diferentes presiones de compactación (a) 0 MPa (*LSSV*); (b) 0 MPa (*LS*); (c) 13 MPa; (d) 38.5 MPa. 253

Figura 4-35. Micrografías tomadas a 20X para los compactos obtenidos con presiones de compactación de 0 MPa, 13 MPa y 38.5 y diferentes temperaturas de sinterización (a), (d) y (h) 1000°C; (b), (e) y (i) 1100°C; (c), (f) y (j) 1200°C; (d), (g) y (k) 1300°C. 253

Figura 4-36. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas sin compactación previa (0 MPa *LS*) y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C y (d) 1300°C..... 254

Figura 4-37. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas sin compactación previa (0 MPa *LSSV*) y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C. 255

Figura 4-38. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas a bajas presiones de compactación (13 MPa) y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C y (d) 1300°C..... 255

Figura 4-39. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas a bajas presiones de compactación (38.5 MPa) y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C y (d) 1300°C..... 256

Figura 4-40. Distribución normal del tamaño de los poros (μm), para las muestras obtenidas con los valores extremos de temperatura y presión de compactación empleados en este apartado.....	257
Figura 4-41. Influencia de la Temperatura de sinterización en la distribución y morfología de la porosidad para distintas presiones de compactación representada por los parámetros morfológicos: (a) Diámetro equivalente; (b) Factor de forma (c) distancia entre poros y (d) grado de interconectividad de los poros.....	259
Figura 4-42. Curvas esfuerzo vs deformación en función de la temperatura para las presiones de compactación estudiadas: (a) 0 MPa LS (b)0 MPa LSSV, (c) 13 MPa y (d) 38.5 MPa.....	261
Figura 4-43. Influencia de la porosidad total en el comportamiento mecánico de los compactos.....	262
Figura 4-44. Resistencia a la fluencia vs porosidad total obtenida por el método de Arquímedes.....	262
Figura 4-45. Módulo de Young calculado mediante la relación de Nielsen frente porosidad total.....	264
Figura 4-46. Influencia de la porosidad total en la rigidez de los compactos.....	266
Figura 4-47. Comparación entre la relación entre el módulo de Young obtenido mediante el ensayo de compresión y el calculado mediante la relación de Nielsen para las muestras.....	267
Figura 4-48. Comparación entre el módulo de Young obtenido mediante ultrasonidos y el módulo de Young calculado mediante la relación de Nielsen.....	268
Figura 4-49. Comparación de los módulos de Young frente a la porosidad total calculada por Arquímedes de las muestras obtenidas mediante PM convencional y no convencional (uso de espaciadores).....	268
Figura 4-50. Muestra con 40% en vol. de NaCl, compactada a 600 MPa: (a) tasa de disolución; (b) aspecto de la muestra en verde después del proceso de disolución, se observa una buena integridad estructural; (c) microscopía óptica de la sección transversal de la muestra mostrando la porosidad obtenida después del sinterizado.....	271
Figura 4-51. Muestras en verde con una pobre integridad estructural después del proceso de eliminación de la sal (70% en vol. de NaCl), compactadas a: (a) 200 MPa; (b) 800 MPa.....	271
Figura 4-52. Velocidad de disolución de las muestras (70 % vol. NaCl), compactadas de 200 – 800 MPa, para diferentes tiempos de inmersión por ciclo sin agitación: (a) $\frac{1}{2}$ h; (b) 2 h; y (c) 4 h.....	273

Figura 4-53. Velocidad de disolución de las muestras (60 % vol. NaCl), compactadas de 200 – 800 MPa, para diferentes tiempos de inmersión por ciclo sin agitación: (a) ½ h; (b) 2 h; y (c) 4 h..... 274

Figura 4-54. Porosidad de las muestras con dos diferentes % de NaCl (60% y 70% vol.) sumergidas en agua a temperatura ambiente sin agitación, en términos de (a) y (b) presión de compactación y (c) y (d) tiempo de ciclos de inmersión..... 276

Figura 4-55. Disolución del NaCl vs. Tiempo (h) para las muestras de 70% vol. de NaCl, compactadas a 600 y 800 MPa: (a) ciclos de inmersión de ½ h en agua a temperatura ambiente y 50–60 °C; (b) ciclos de inmersión de ½ h y 4 h en agua a 50-60°C. 277

Figura 4-56. Porosidad total e interconectada vs. Presión de compactación, después del proceso de eliminación de la sal: (a) 70% vol. de NaCl, ciclo de inmersión de 4 h, y agua a temperatura ambiente y agua caliente (50-60°C); (b) ciclos de inmersión de 4 h, agua caliente (50-60 °C), y 40-70% vol. de NaCl..... 278

Figura 4-57. Porosidad total vs porosidad para distintos porcentajes de espaciador, para las muestras obtenidas por disolución del espaciador en agua caliente (50-60°C). 279

Figura 4-58. Inspección visual durante (izquierda) y después (centro) del proceso de disolución de la sal en agua caliente en ciclos de 4 h, y después de la sinterización (derecha). Todas las muestras fueron compactadas a 800 MPa. Note que las burbujas de gas son más grandes cuando la porosidad es menor (bajo contenido de NaCl). 280

Figura 4-59. Composición micrográfica de los compactos sinterizados fabricados con diferentes porcentajes de espaciador: a) 40 % vol., b) 50 % vol., c) 60 % vol. y d) 70% vol; (e) Microtomografía de un hueso humano [11]...... 282

Figura 4-60. Distribución normal del tamaño de los poros de los compactos sinterizados fabricados con diferentes porcentajes de espaciador a) 40 % vol., b) 50 % vol., c) 60 % vol. y 200 MPa, d) 60 % vol. y 800 MPa y e) 70% vol. y 200 MPa, f) 60 % vol. y 800 MPa 284

Figura 4-61. Influencia del porcentaje de espaciador en la distribución y morfología de la porosidad para distintas presiones de compactación representada por los parámetros morfológicos: (a) Diámetro equivalente; (b) Factor de forma (c) distancia entre poros y (d) grado de interconectividad de los poros..... 286

Figura 4-62. Curvas esfuerzo vs deformación para las muestras obtenidas a bajas presiones de compactación y con porcentajes de espaciador de 60 y 70 % NaCl, eliminado en agua a temperatura ambiente. 288

Figura 4-63. Curvas esfuerzo vs deformación en función del contenido de NaCl eliminado en agua fría para las diferentes presiones de compactación empleadas. 288

Figura 4-64. Curvas esfuerzo vs deformación para las muestras con (a) 60% y (b) 70% de espaciador, variación con la presión de compactación y variación con el porcentaje de espaciador (c) para 600 MPa y (d) 800 MPa..... 289

Figura 4-65. Curvas esfuerzo vs deformación en función de la presión de compactación para probetas con 60% de espaciador variando la temperatura del agua en la etapa de eliminación del espaciador..... 290

Figura 4-66. Módulo de *Young* frente a la porosidad total calculada por Arquímedes de las muestras con NaCl como espaciador eliminado en agua a 50-60°C..... 290

Figura 4-67. Módulo de *Young* frente a la porosidad total calculada por Arquímedes de las muestras con NaCl como espaciador eliminado en agua a temperatura ambiente y a 50-60°C. 291

Figura 4-68. Resistencia a la fluencia en función de la porosidad total calculada por Arquímedes de las muestras con NaCl como espaciador eliminado en agua a 50-60 °C. 292

Figura 4-71. Influencia de la porosidad sobre el módulo de *Young* dinámico para las muestras obtenidas mediante la técnica de espaciadores, usando NaCl como espaciador, cuya eliminación se ha realizado en agua caliente, para diferentes presiones de compactación y porcentajes de espaciador..... 294

Figura 4-70. Relación entre el modulo de *Young* obtenido del ensayo de compresión y el calculado mediante la relación de Nielsen de las muestras con NaCl como espaciador eliminado en agua a 50-60°C..... 296

Figura 4-71. Relación entre el modulo de *Young* dinámico y el calculado mediante la relación de Nielsen de las muestras con NaCl como espaciador eliminado en agua a 50-60°C. 296

Figura 4-72. Relación entre el módulo de *Young* obtenido mediante el ensayo de compresión y el calculado mediante la ecuación de Nielsen para las muestras obtenidas usando la técnica de espaciadores y por metalurgia convencional. 297

Figura 4-73. Relación entre el módulo de *Young* dinámico y el calculado mediante la ecuación de Nielsen para las muestras obtenidas usando la técnica de espaciadores y por metalurgia convencional. 298

Figura 4-74. Relación entre el modulo de *Young* obtenido experimentalmente dentro de esta tesis doctoral y otros autores y el módulo de *Young* calculado mediante la relación de Nielsen..... 298

Figura 4-75. Comparación de los valores del módulo de *Young* obtenidos mediante las técnicas pulvimetalúrgicas convencionales y no convencionales mediante el uso de espaciadores utilizadas en la presente TESIS DOCTORAL..... 299

Figura 4-76. Comparación de los valores de módulo de *Young* obtenidos mediante técnicas pulvimetalúrgicas convencionales y no convencionales mediante el uso de espaciadores incluyendo además, modelos matemáticos que relacionan el módulo de *Young* con la porosidad total..... 300

Figura 4-77. Variación de la resistencia de materiales porosos con la densidad según diversos modelos teóricos..... 303

Figura 4-78. Resistencia a la fluencia frente a la porosidad interconectada para las muestras obtenidas con NaCl como espaciador y las obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional, incluidas las muestras obtenidas en los límites de presión y temperatura (*loose sintering* y bajas presiones)..... 303

Figura 4-79. Resistencia relativa frente a la densidad para las muestras obtenidas con NaCl como espaciador y las obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional, incluidas las muestras obtenidas en los límites de presión y temperatura (*loose sintering* y bajas presiones)..... 304

Figura 4-80. Resistencia relativa frente a la porosidad relativa para las muestras obtenidas con NaCl como espaciador y las obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional, incluidas las muestras obtenidas en los límites de presión y temperatura (*loose sintering* y bajas presiones). 305

Lista de Tablas

Tabla 4-1. Variación de la densidad y la porosidad con la temperatura y la presión de compactación.....	219
Tabla 4-2. Análisis de correlación entre las variables temperatura de sinterización (°C), presión de compactación (MPa) y porosidad total (%).	221
Tabla 4-3. Resumen de los parámetros morfológicos de los poros obtenidos mediante análisis de imagen. Se compara la porosidad obtenida por el método de Arquímedes con la porosidad obtenida mediante el análisis de imagen.	232
Tabla 4-4. Módulo de Young y resistencia a la fluencia estimados a partir del ensayo de compresión para cada temperatura de sinterización y presión de compactación.	235
Tabla 4-6. Módulo de Young de los compactos porosos obtenido mediante la relación de Nielsen (E_p).....	236
Tabla 4-7. Módulo de Young dinámico para cada presión de compactación y temperatura de sinterización.....	240
Tabla 4-8. Variación de la densidad y la porosidad con la temperatura y la presión de compactación.....	244
Tabla 4-9. Resumen de los parámetros morfológicos de los poros obtenidos mediante análisis de imagen. Se compara la porosidad obtenida por el método de Arquímedes con la porosidad obtenida mediante el análisis de imagen.	260
Tabla 4-10. Módulo de Young del ensayo de compresión y límite elástico para cada temperatura de sinterización.....	263
Tabla 4-11. Módulo de Young de los compactos porosos obtenido mediante la relación de Nielsen (E_p).....	265
Tabla 4-12. Módulo de Young dinámico para cada presión de compactación y temperatura de sinterización.....	266
Tabla 4-13. Porosidad total, interconectada y densidad de los compactos con NaCl como espaciador eliminado en agua caliente (50-60°C).....	281
Tabla 4-14. Porosidad total, interconectada y densidad de los compactos con NaCl como espaciador eliminado en agua fría	281
Tabla 4-15. Resumen de los parámetros morfológicos de los poros obtenidos mediante análisis de imagen. Se compara la porosidad obtenida por el método de Arquímedes con la porosidad obtenida mediante el análisis de imagen.	287

Tabla 4-16. Porosidad total, módulo de Young y resistencia a la cedencia para las muestras con NaCl como espaciador eliminado a 50-60°C..... 291

Tabla 4-17. Porosidad total, módulo de Young y resistencia a la cedencia para las muestras con NaCl como espaciador eliminado a temperatura ambiente. 292

Tabla 4-18. Porosidad total, módulo de Young y resistencia a la fluencia para las muestras con NaCl como espaciador eliminado a 50-60°C..... 293

Tabla 4-19. Módulo de Young dinámico y porosidad total para las muestra con NaCl como espaciador eliminado a 50-60°C. 294

Tabla 4-20. Módulo de Young dinámico y porosidad total para las muestra con NaCl como espaciador eliminado a temperatura ambiente..... 295

Tabla 4-21. Modelos matemáticos que relacionan el módulo de Young con la porosidad. 300

Capítulo IV.

Resultados y discusión

En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos en la presente TESIS DOCTORAL. Se estudia la influencia de las variables de procesamiento (presión de compactación, temperatura de sinterización, porcentaje de espaciador) sobre el comportamiento microestructural y mecánico de las muestras de titanio poroso comercialmente puro obtenidas mediante metalurgia de polvos convencional (llegando a los límites de esta técnica: *loose sintering*) y la técnica de espaciadores (*Space-holders technique*). Asimismo, se ha analizado la influencia de usar cloruro de sodio (NaCl) como espaciador para fabricar muestras de titanio poroso. Un paso muy importante fue la optimización del proceso de eliminación del cloruro de sodio, evaluando ésta en función de la integridad estructural de las muestras al final del proceso de eliminación, antes del paso de sinterización, así como en función de los valores de porosidad y módulo de Young buscados, de acuerdo a la aplicación en estudio (reemplazo del hueso cortical).

Para la fabricación de las probetas se hizo un análisis de la influencia de las variables de procesamiento sobre las propiedades finales del compacto. Primero, se fabricaron muestras mediante metalurgia de polvos convencional. Las variables estudiadas fueron presión de compactación y temperatura de sinterización. Se consiguieron muestras con rigidez cercana a la del hueso cortical con las menores presiones de prensado y bajas temperaturas, pero con poca porosidad, pobre resistencia, y baja calidad de cuellos de sinterización. El siguiente paso fue tomar dos caminos para lograr el objetivo: 1) la fabricación de las probetas a bajas presiones de compactación y el uso de la técnica de *loose sintering* (sinterización de muestras sin la aplicación de presión) y 2) la fabricación de muestras mediante la técnica de espaciadores, usando cloruro de sodio como espaciador, el cual fue eliminado por disolución en agua destilada. Los principales logros con este estudio fueron: (i) se determinaron los parámetros óptimos de procesamiento para las distintas rutas de fabricación mencionadas; (ii) se obtuvo un alto desempeño mecánico con la técnica de espaciadores; (iii) la obtención de poros más esféricos a altas temperaturas al emplear la técnica de *loose sintering* o al disminuir la cantidad de NaCl en la técnica de espaciadores; y (iv) la obtención de resultados del módulo de Young más confiables usando la técnica de ultrasonidos en comparación a los conseguidos mediante ensayos de compresión uniaxial.

4.1 Implementación de la PM convencional para obtener compactos porosos.

4.1.1 Propiedades físicas: densidad, porosidad total e interconectada

La densidad, porosidad total e interconectada se obtuvieron aplicando el método de Arquímedes con impregnación mediante agua destilada, descrito en la normativa ASTM C373-88[1]. En la Tabla 4-1 se muestran las porosidades y densidades de los diferentes compactos obtenidos en función de la presión de compactación.

Tabla 4-1. Variación de la densidad y la porosidad con la temperatura y la presión de compactación.

Temperatura de sinterización (°C)	Presión de compactación (MPa)	Densidad (g/cm ³)	Porosidad total	Porosidad interconectada
1000	38.5	2.6460	39.3	33.6
	89.7	2.9000	33.1	29.1
	147.4	3.5020	24.3	20.5
	211.5	3.7410	18.7	15.1
1100	38.5	2.5130	40.4	32.7
	89.7	3.2261	29.2	28.9
	147.4	3.5576	23.0	22.2
	211.5	3.8470	16.4	12.7
1200	38.5	3.1310	30.3	30
	89.7	3.7163	18.5	16.2
	147.4	4.0389	12.9	7.4
	211.5	4.1660	9.0	3.5
1300	38.5	3.6820	20.4	17.9
	89.7	4.0470	12.6	7.6
	147.4	4.1880	9.1	3.5
	211.5	4.2540	7.2	1.8

La Figura 4-1 muestra la dependencia de la porosidad total e interconectada en términos de la temperatura de sinterización y la presión de compactación. Se observa que la porosidad disminuye a medida que incrementa la temperatura de sinterización y la presión de compactación; debido a que un aumento en la presión de compactación induce tensiones residuales entre las partículas de polvo como resultado de la deformación plástica localizada, produciendo una unión mecánica más fuerte entre las partículas, luego al aumentar la temperatura de sinterización se incrementa la difusión entre las partículas, reduciéndose el espacio entre estas, por lo cual se produce una mayor densificación, y por ende una reducción de la porosidad. Como era de esperarse, los valores más bajos de la porosidad total, y las densidades más altas, fueron obtenidos para las mayores temperaturas de sinterización y presiones de compactación.

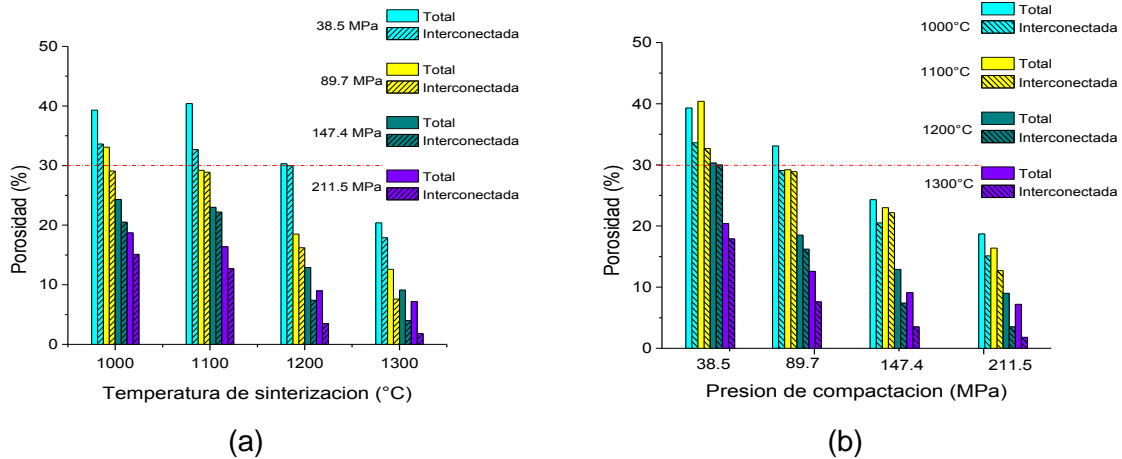


Figura 4-1. (a) Influencia de la temperatura de sinterización (para varios niveles de presión de compactación) sobre la porosidad total e interconectada; (b) Influencia de la presión de compactación sobre la porosidad total e interconectada para todas las temperaturas estudiadas

Los resultados muestran en general que la temperatura y la presión tienen el mismo efecto sobre la porosidad. Si observamos la Figura 4-3 podemos inferir que la temperatura y la presión de compactación tienen el mismo efecto que es reducir la porosidad. Realizando un análisis de correlación entre las variables temperatura de sinterización, presión de compactación y porosidad podemos encontrar que el coeficiente de correlación entre las variables de proceso (presión de compactación y temperatura) y la porosidad es de 0.70 aproximadamente (Tabla 4-2), lo cual quiere decir que tanto la temperatura de sinterización como la presión tienen la misma influencia sobre la porosidad.

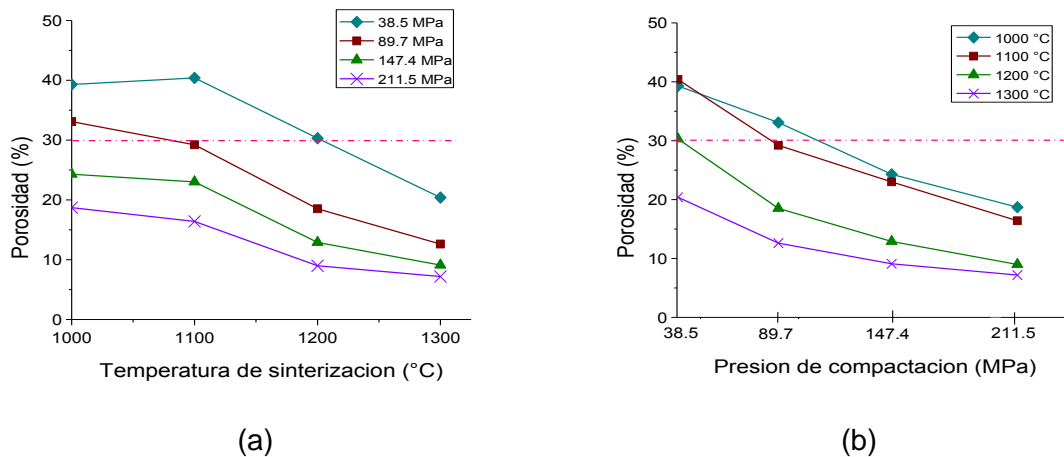


Figura 4-2. (a) Influencia de la temperatura de sinterización (para varios niveles de presión de compactación) sobre la porosidad total; (b) Influencia de la presión de compactación sobre la porosidad total para todas las temperaturas estudiadas

Tabla 4-2. Análisis de correlación entre las variables temperatura de sinterización (°C), presión de compactación (MPa) y porosidad total (%).

	<i>Temperatura de sinterización (°C)</i>	<i>Presión de compactación (MPa)</i>	<i>Porosidad (%)</i>
Temperatura de sinterización (°C)	1		
Presión de compactación (MPa)	1.5751×10^{-7}	1	
Porosidad (%)	-0.647861852	-0.709061192	1

Sin embargo, si graficamos porosidad total/presión contra la temperatura de sinterización (Figura 4-3) es posible observar que la temperatura tiene una mayor influencia en la porosidad total cuando la presión de compactación es baja y a medida que la presión de compactación aumenta, la porosidad es menos sensible al cambio de la temperatura de sinterización. Esto responde al hecho de que la densificación es más alta en la etapa de compactación, cuando se emplean altas presiones, pues la deformación plástica de las partículas llena los espacios entre ellas, por lo cual en la etapa de sinterización la difusión es menor y la densificación se debe en gran parte a la etapa de compactación. Por el contrario, cuando se utilizan bajas presiones de compactación, hay más espacio entre las partículas, y la difusión atómica se incrementa, por ende la reducción de la porosidad depende fuertemente de la temperatura de sinterización.

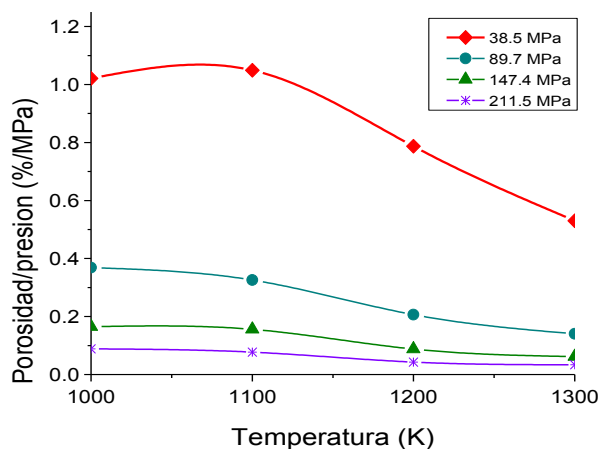


Figura 4-3. Influencia de la temperatura sobre la relación porosidad total/presión de compactación.

La Figura 4-4 muestra la influencia de la temperatura sobre la tasa de cambio de la porosidad con respecto a la presión de compactación. Se observa que las curvas tienen

una misma tendencia, esto es que la variación de la porosidad es mayor cuando incrementa la temperatura y a bajas presiones de compactación. Esta curva ilustra que dentro de un intervalo de presiones de compactación de 38.5MPa a 89.7 MPa, se observa un mayor rango de porosidades, al variar la temperatura, que cuando se emplean presiones de compactación más elevadas. Se observa que para este rango de presiones la reducción de la porosidad para 1000°C y 1300°C es 16% y 68% respectivamente, es decir un 52% de reducción global de la porosidad, mientras que para estas mismas temperaturas en un rango entre 38.5 y 211.5 MPa, la reducción es de un 52% y 82%, lo cual implica una mayor reducción de la porosidad con respecto a la inicial y un menor rango de porosidades con respecto al conseguido a bajas presiones. No obstante, a pesar de que la reducción global es mayor a bajas presiones, los valores de porosidad dentro de este rango (38.5-89.7 MPa) son mayores y por ende conviene trabajar a bajas presiones y bajas temperaturas para conseguir la rigidez deseada.

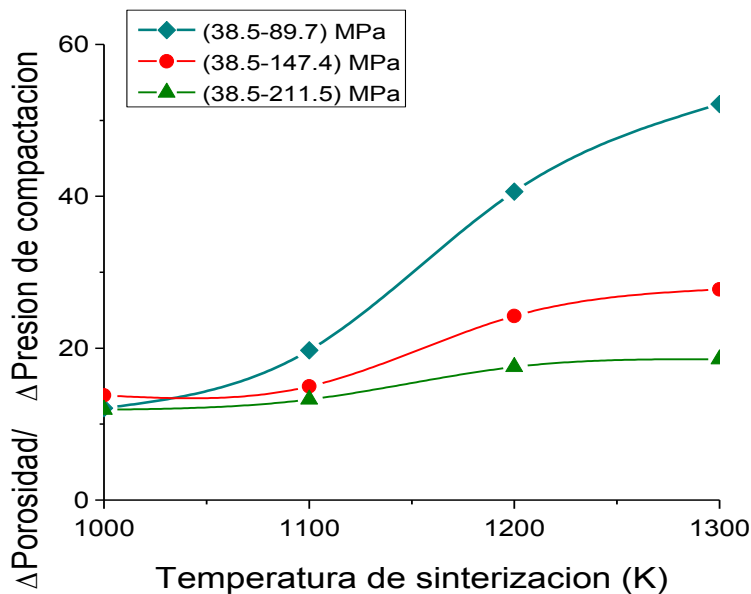


Figura 4-4. Influencia de la temperatura de sinterización

Lo anterior respalda lo ilustrado en las Figura 4-1 y Figura 4-2, donde se observa que el rango de porosidad conducente a obtener la rigidez deseada, (30% y 50%) de acuerdo a trabajos previos, se obtiene para valores de la presión de compactación entre 38.5 MPa y 89.7 MPa y temperaturas de sinterización entre 1000°C y 1200°C. Asimismo, la Figura 4-3 muestra que los mayores valores de porosidad total obtenidos mediante esta técnica están entre 30% a 40%, los cuales corresponden a los valores más bajos de presión de compactación y temperatura de sinterización[2].

4.1.2 Caracterización microestructural mediante análisis de imagen

Las imágenes de microscopía óptica a 50x de la zona central de las muestras obtenidas, debido a que en esta zona la porosidad es más uniforme[2]. En general es posible observar que la porosidad se reduce y es más homogénea a medida que aumentan la temperatura y la presión de compactación. A bajas temperaturas y presiones, la porosidad es más de tipo interconectada, pero a medida que incrementa la temperatura, se observan poros pequeños, aislados y redondeados, y algunos poros grandes (Figura 4-7). La presión también tiene un efecto importante; nótese que al aumentar la presión también hay una reducción en la porosidad (Figura 4-8). Sin embargo, al comparar el efecto de la temperatura de sinterización con el efecto de la presión de compactación, se observa que la temperatura tiene una mayor influencia en la reducción de la porosidad, así como en la morfología y distribución de los poros. Es notable que a bajas temperaturas y presiones la porosidad es más del tipo interconectada, sin embargo, al aumentar la temperatura los poros son más esféricos, lo cual no sucede al aumentar la presión de compactación (Figura 4-8). Esto último es importante desde el punto de vista del comportamiento a fatiga del material.

La Figura 4-9 confirma este hecho. Al analizar el efecto de la presión de compactación a una misma temperatura de sinterización, se observa una reducción de la porosidad, siendo más aislada a elevadas presiones, con poros irregulares. No obstante, al mantener fija la presión y modificar la temperatura (1100 y 1300 °C) se observa en ambos casos (38.5 y 211.5 MPa) que el aumento de la temperatura reduce sustancialmente la porosidad, mucho más que al incrementar la presión. Asimismo se consiguen poros más redondeados y aislados, lo cual es consistente con la reducción de la porosidad interconectada observada en el apartado anterior. Asimismo, se observa que al variar tanto presión como temperatura, el cambio en la forma y distribución de la porosidad es bastante grande, comparados con los cambios de cada variable por separado, lo cual se observa en las Figura 4-9 (a) y (d).

Los resultados anteriormente discutidos muestran que en general, la porosidad es mayor a bajas temperaturas y presiones de compactación, con excepción de los compactos obtenidos a 1100°C los cuales tienen una mayor porosidad que aquellos obtenidos a 1000°C, esto puede ser producto de los vacíos alcanzados dentro del horno de sinterización.

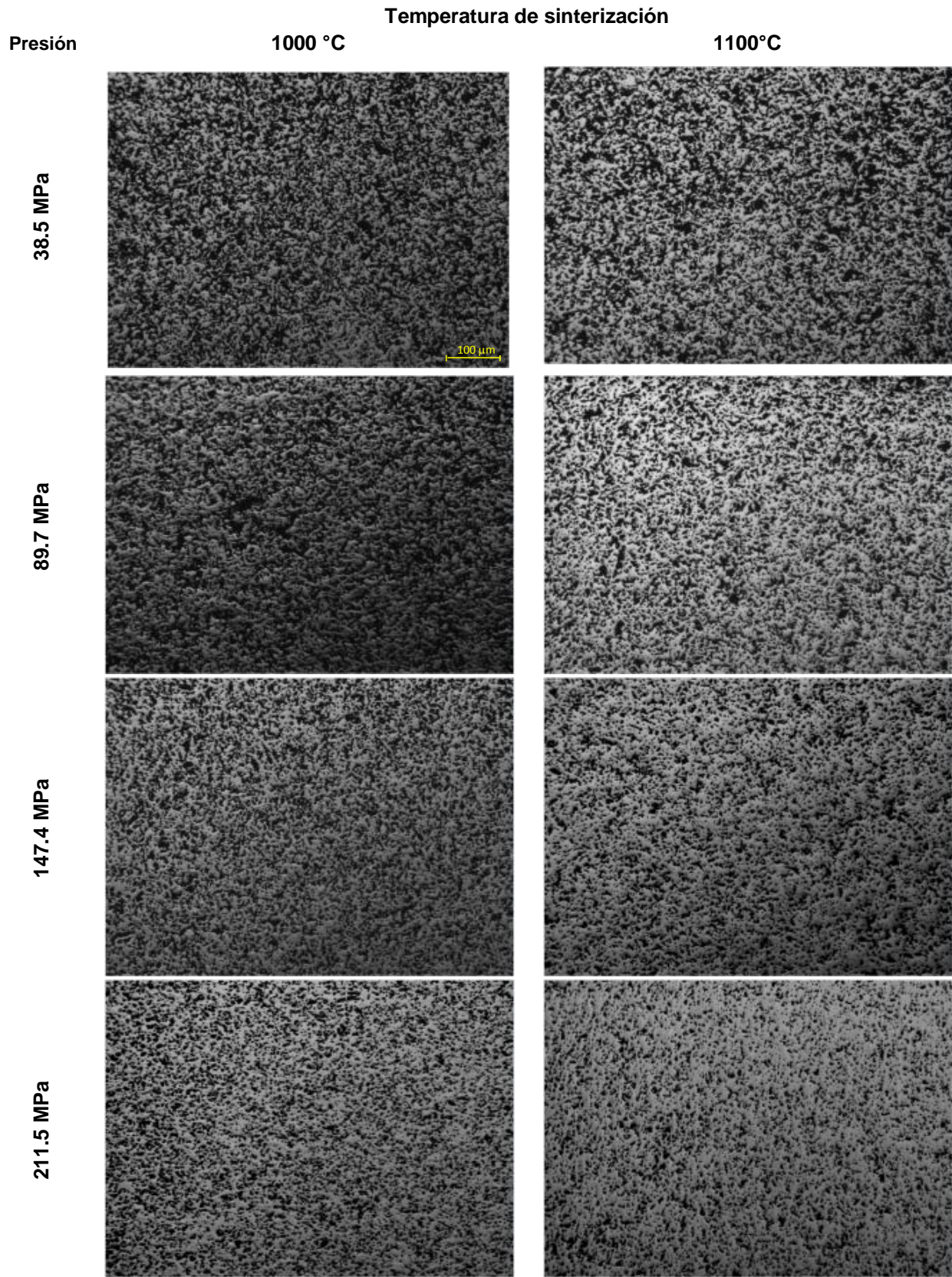


Figura 4-5. Micrografías tomadas a 50X para los compactos sinterizados a 1000°C Y 1100°C.

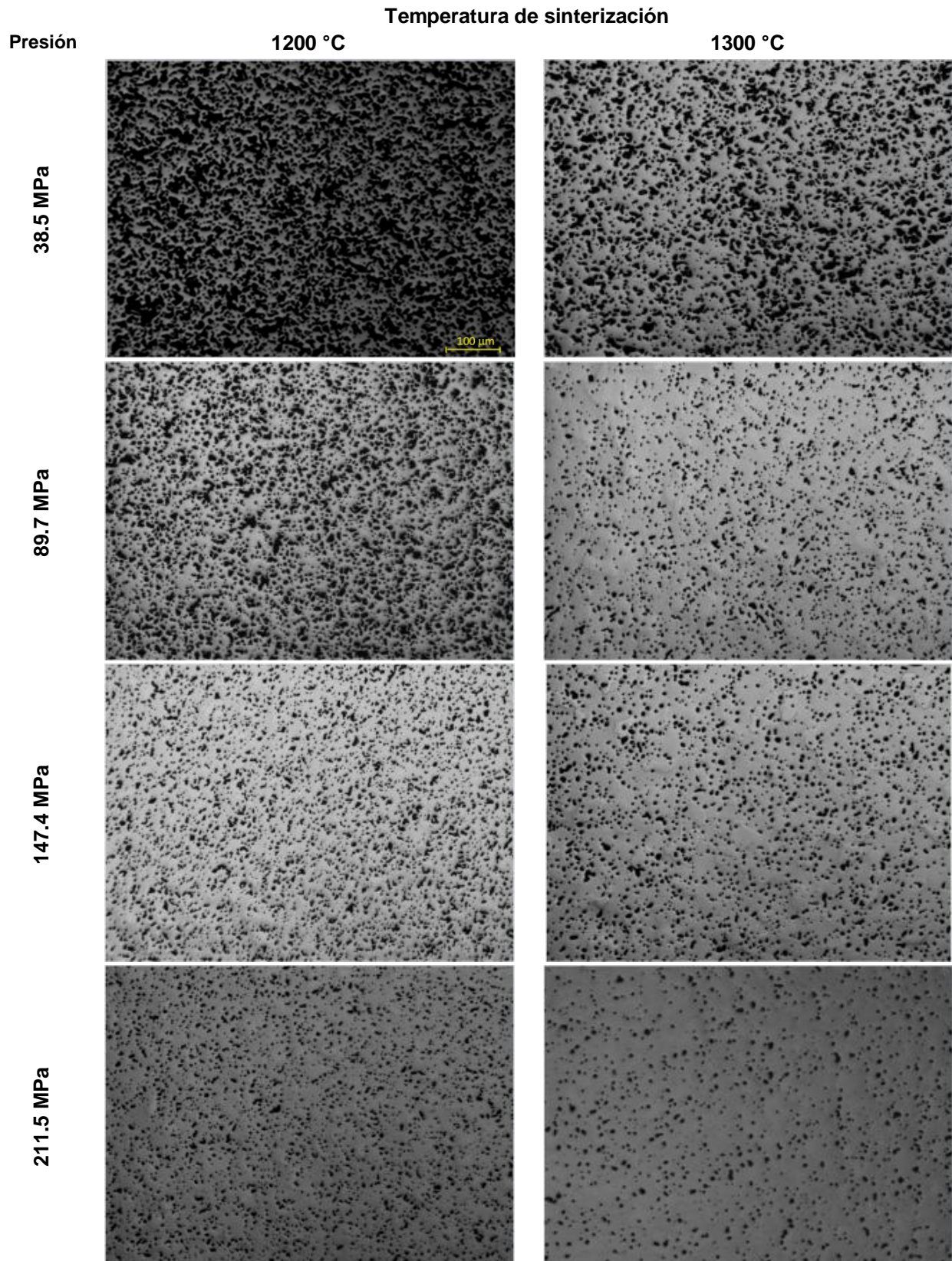


Figura 4-6. Micrografías tomadas a 5X para los compactos sinterizados a 1200°C Y 1300°C

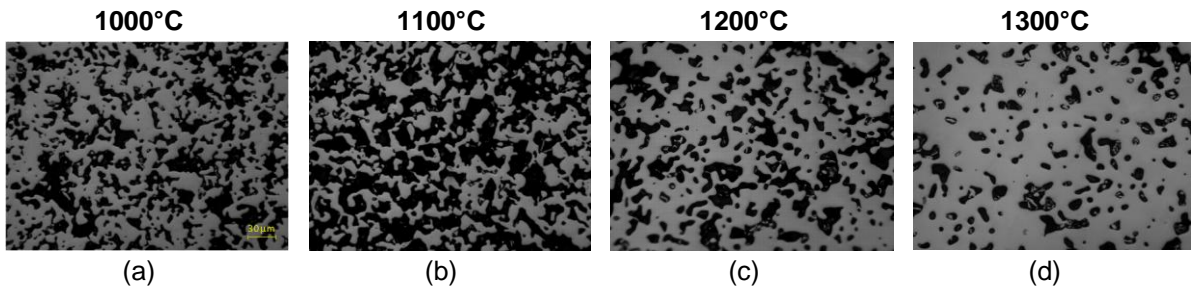


Figura 4-7. Micrografías tomadas a 20X para los compactos obtenidos con una presión de compactación de 38.5 MPa y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d) 1300°C.

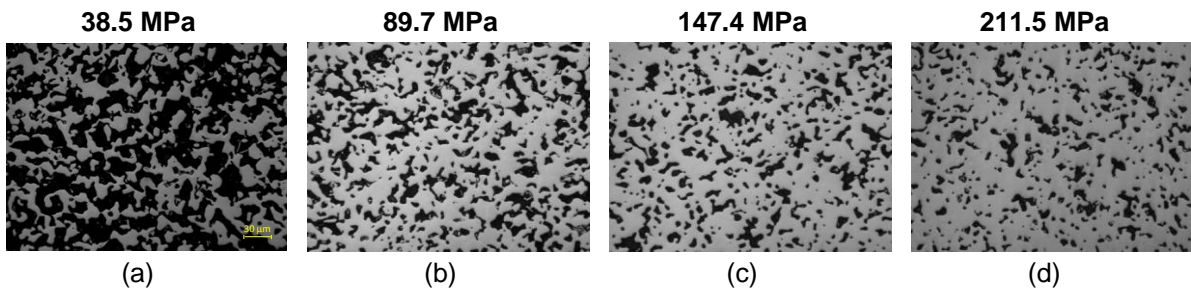


Figura 4-8. Micrografías tomadas a 20X para los compactos obtenidos con una temperatura de sinterización de 1100°C y diferentes presiones de compactación (a) 38.5 MPa; (b) 89.7 MPa; (c) 147.4 MPa; (d) 211.5 MPa.

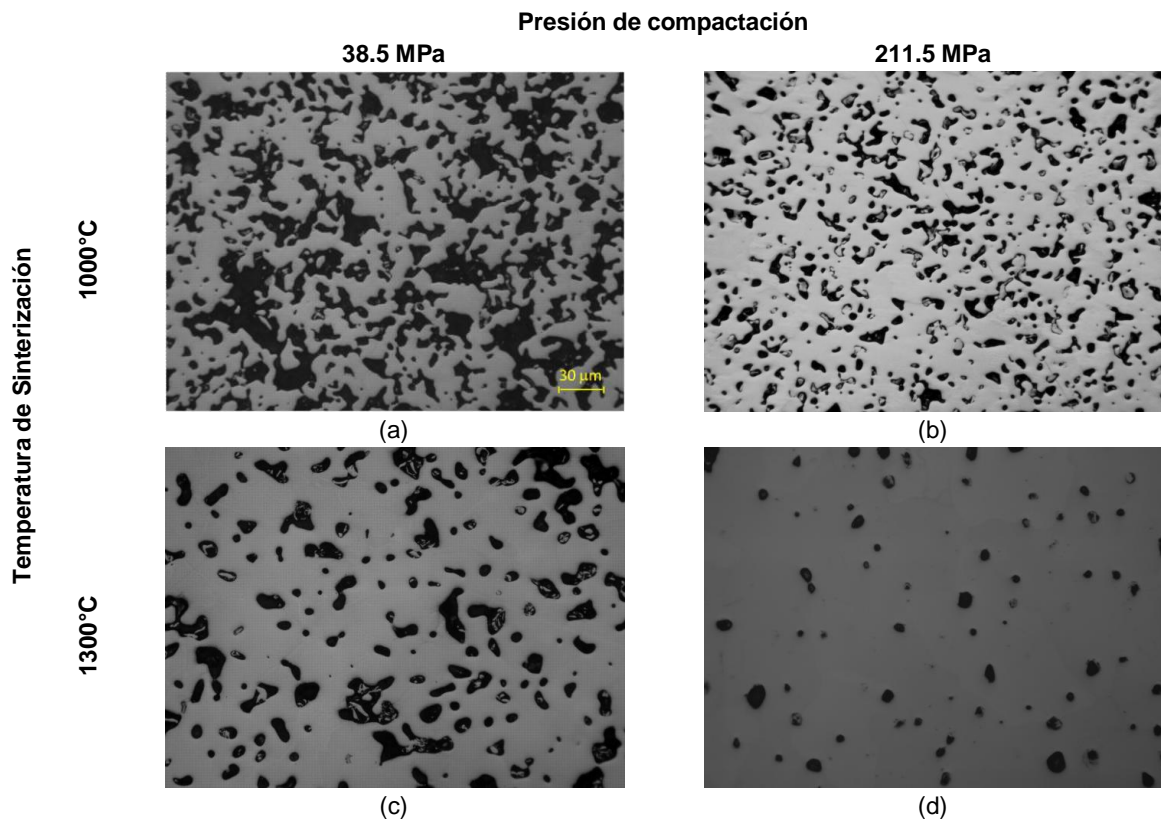


Figura 4-9. Micrografías tomadas a 20X para los compactos obtenidos bajo las condiciones extremas de presión de compactación (38.5 MPa y 211.5 MPa) y temperatura de sinterización (1000°C y 1300°C).

Las Figura 4-10, Figura 4-11, Figura 4-12 y Figura 4-13, muestran los resultados del análisis estadístico de la distribución normal del tamaño de los poros (D_{eq}) para todas las presiones de compactación y temperaturas de sinterización. Asimismo, se resumen en cada figura la información correspondiente a: la porosidad obtenida mediante el ensayo de Arquímedes ($Parq$) y los parámetros morfológicos de los poros obtenidos mediante el análisis de imagen: porosidad (PAI), diámetro equivalente (D_{eq}), factor de forma (F_f), distancia entre poros (λ) y grado de interconectividad entre poros (C_{poro}). En general, se observa una tendencia decreciente de la porosidad y el tamaño de los poros a medida que aumentan la presión de compactación y la temperatura de sinterización. Asimismo, es notable que al aumentar la temperatura, la porosidad es más homogénea, lo cual se refleja en la reducción del ancho y altura de la campana de Gauss. Por ejemplo, las muestras obtenidas a 1000°C y 38.5 MPa, Figura 4-10 (a), muestran una distribución del tamaño de poros menos homogénea, es decir, la altura y ancho de la campana de Gauss es mayor. Conforme incrementa la temperatura, 1300°C y 38.5 MPa [Figura 4-10 (d)], la distribución normal del diámetro equivalente es más homogénea. Al observar la curva de frecuencias acumuladas, se observa nuevamente que la distribución es menos heterogénea para la temperatura de 1300°C.

El comportamiento del diámetro equivalente, antes mencionado, se repite para todas las presiones de compactación; esto es, que la distribución del tamaño de los poros es más homogénea en tanto incrementa la temperatura. Sin embargo, se observa que cuando la presión aumenta, la distribución del tamaño de los poros también se hace menos heterogénea, siendo mucho más marcado este hecho para la presión de 211.5 MPa (Figura 4-13). No obstante, la temperatura de sinterización tiene un efecto más significativo, es decir, hay mayor homogeneidad al aumentar la temperatura para una misma presión de compactación, que con aumentos de la presión para una misma temperatura como se muestra en la Figura 4-14. Estos resultados respaldan lo observado en las micrografías y en las Figura 4-3 y Figura 4-4, donde se mostraba una mayor diferencia de porosidades y una mayor influencia de la temperatura a bajas presiones.

Las gráficas mostradas en las Figura 4-10, Figura 4-11, Figura 4-12 y Figura 4-13, muestran un resumen de los resultados de la porosidad y los parámetros morfológicos de los poros obtenidos del análisis de imagen. Se observa que la porosidad obtenida mediante el método de Arquímedes es similar a la obtenida mediante el análisis de imagen. Asimismo, es posible establecer que el tamaño promedio de los poros oscila entre 19 μm y 10 μm , siendo mayor para las muestras obtenidas a bajas presiones de compactación y bajas temperaturas. Cabe resaltar que aunque para todas las muestras la moda estadística, es decir, el valor del D_{eq} que se repite con mayor frecuencia es de 10 μm , el tamaño promedio de los poros supera este valor. Al observar la distribución normal del D_{eq} es posible observar que en general pueden conseguirse poros hasta de 55 μm , y solo es posible obtener poros con un tamaño mayor de 100 μm para las muestras de 38.5 MPa, y sinterizadas a temperaturas de 1000°C, 1100°C y 1200°C. Esto último es importante para posibilitar el crecimiento del hueso al interior del implante (*bone-ingrowth*).

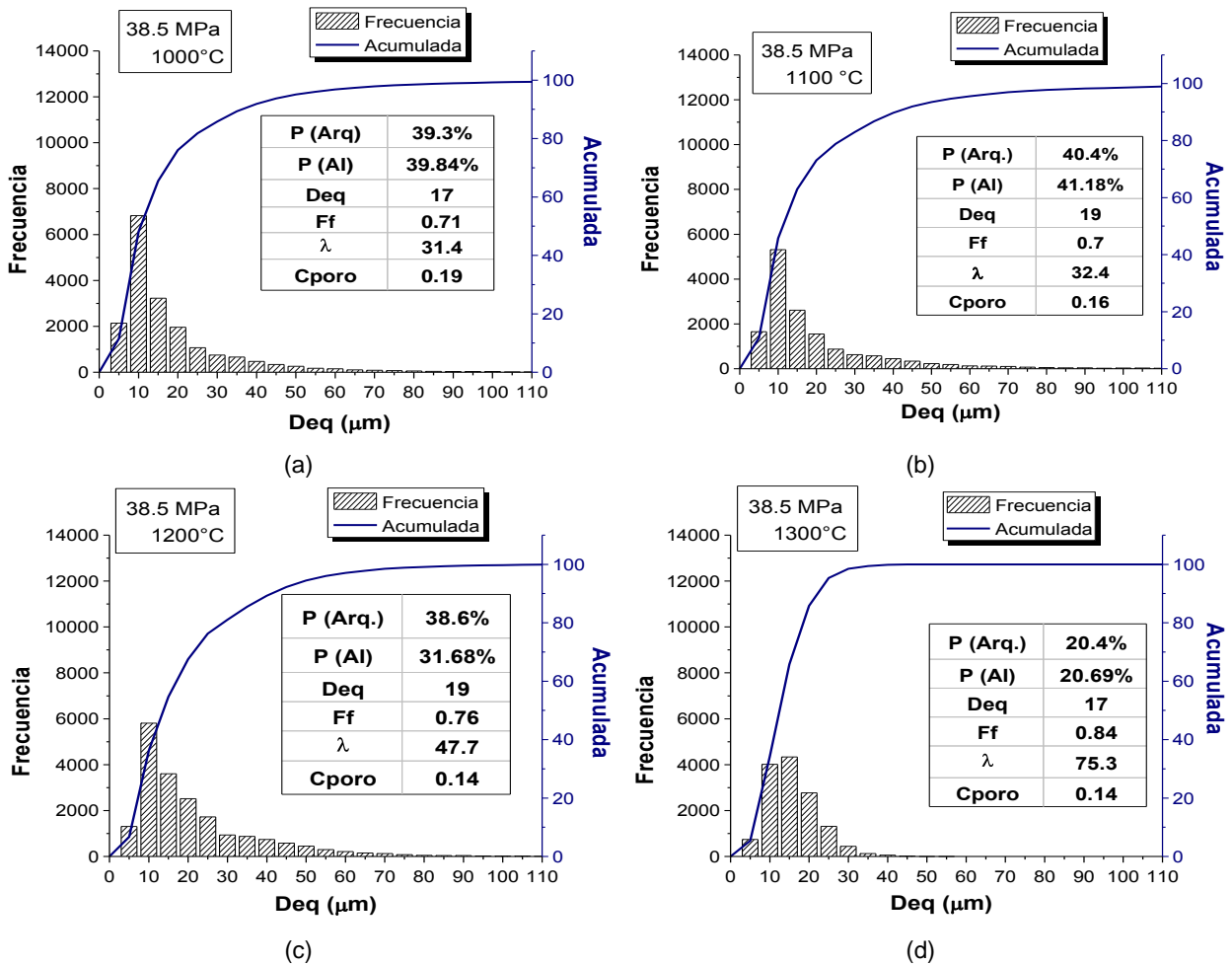


Figura 4-10. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas con una presión de compactación de 38.5 MPa y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C y (d) 1300°C.

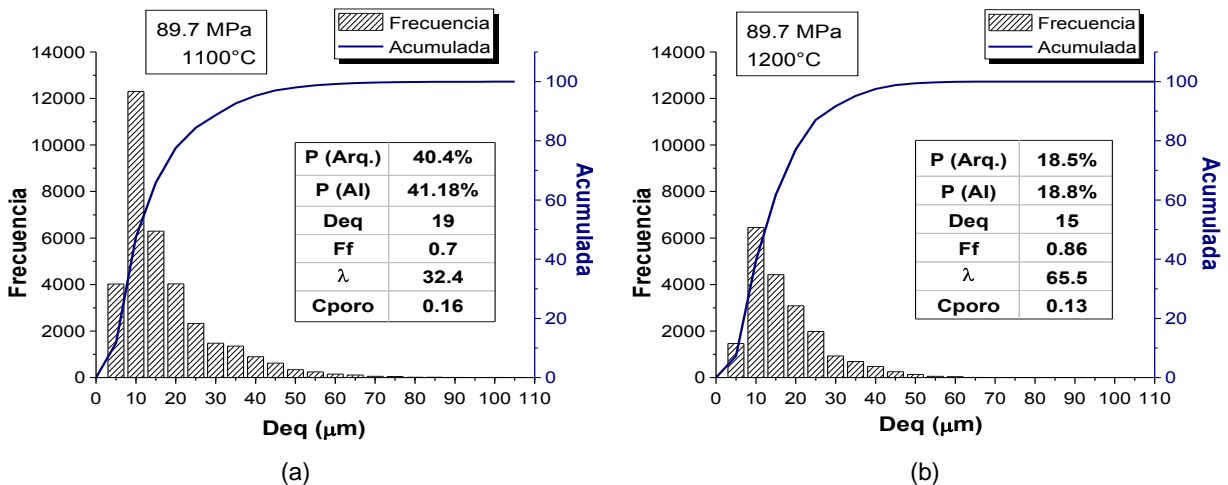


Figura 4-11. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas con una presión de compactación de 89.7 MPa y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1100°C, (b) 1200°C.

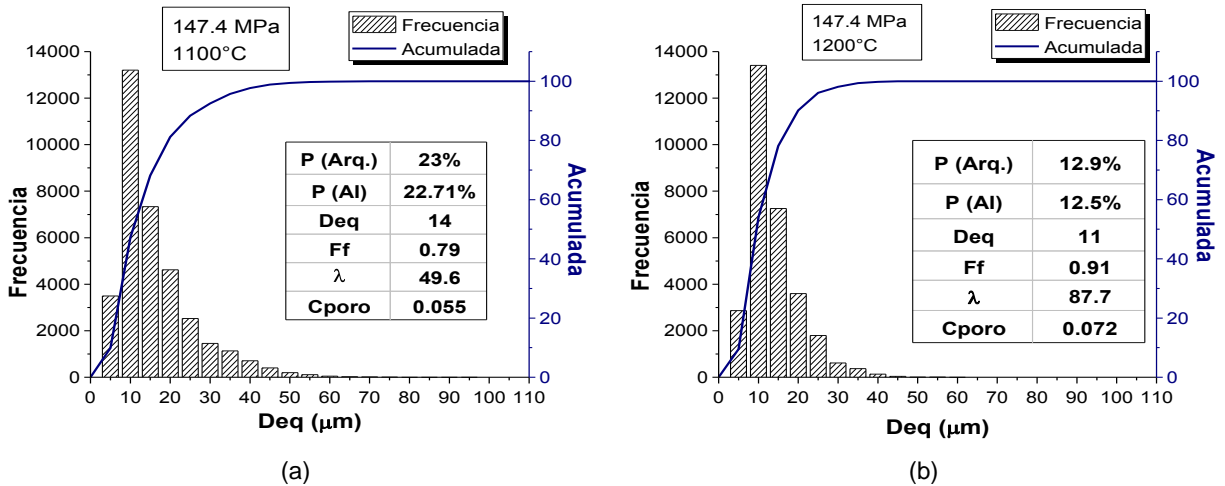


Figura 4-12. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas con una presión de compactación de 147.4 MPa y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C y (d) 1300°C.

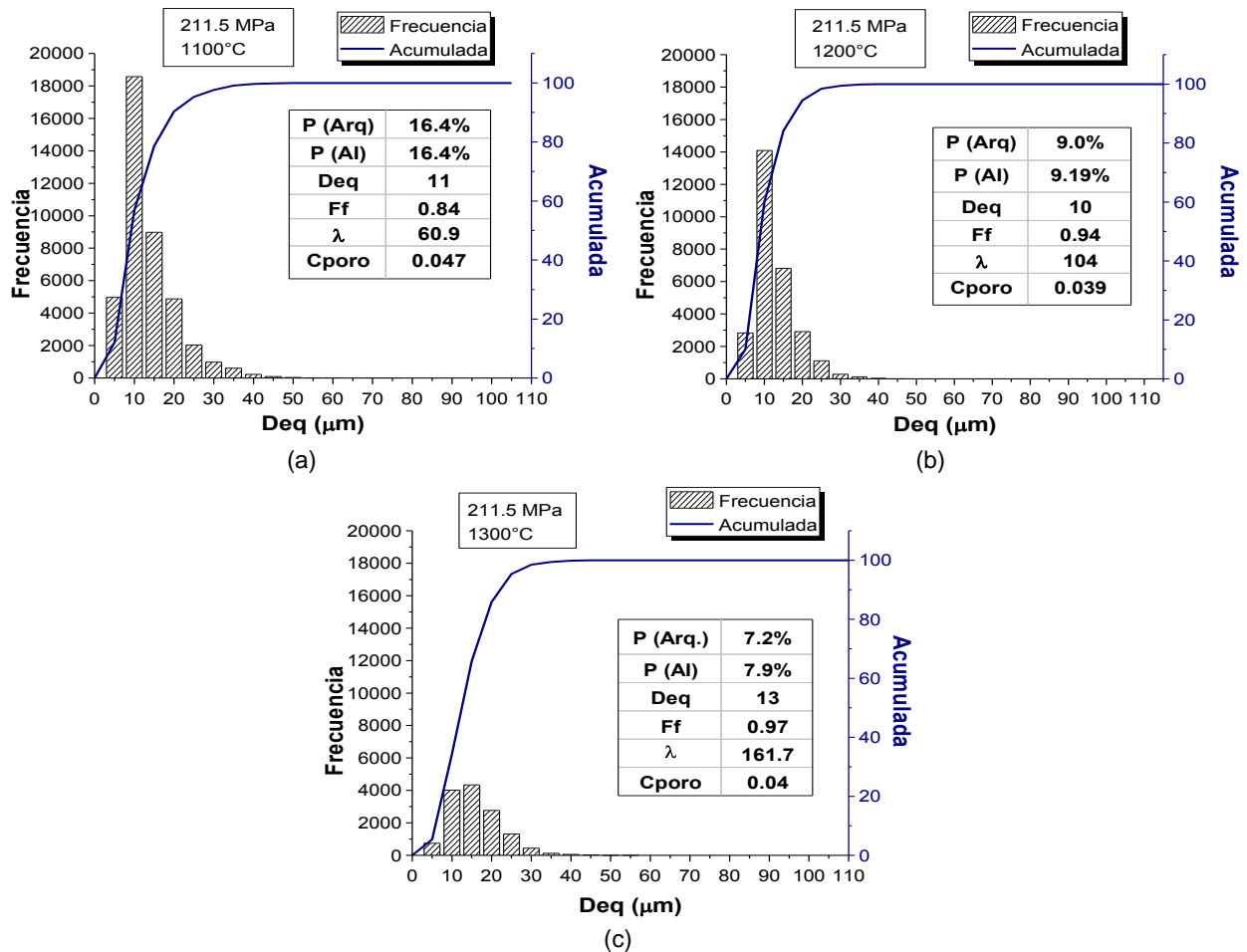


Figura 4-13. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas con una presión de compactación de 211.5 MPa y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C y (d) 1300°C.

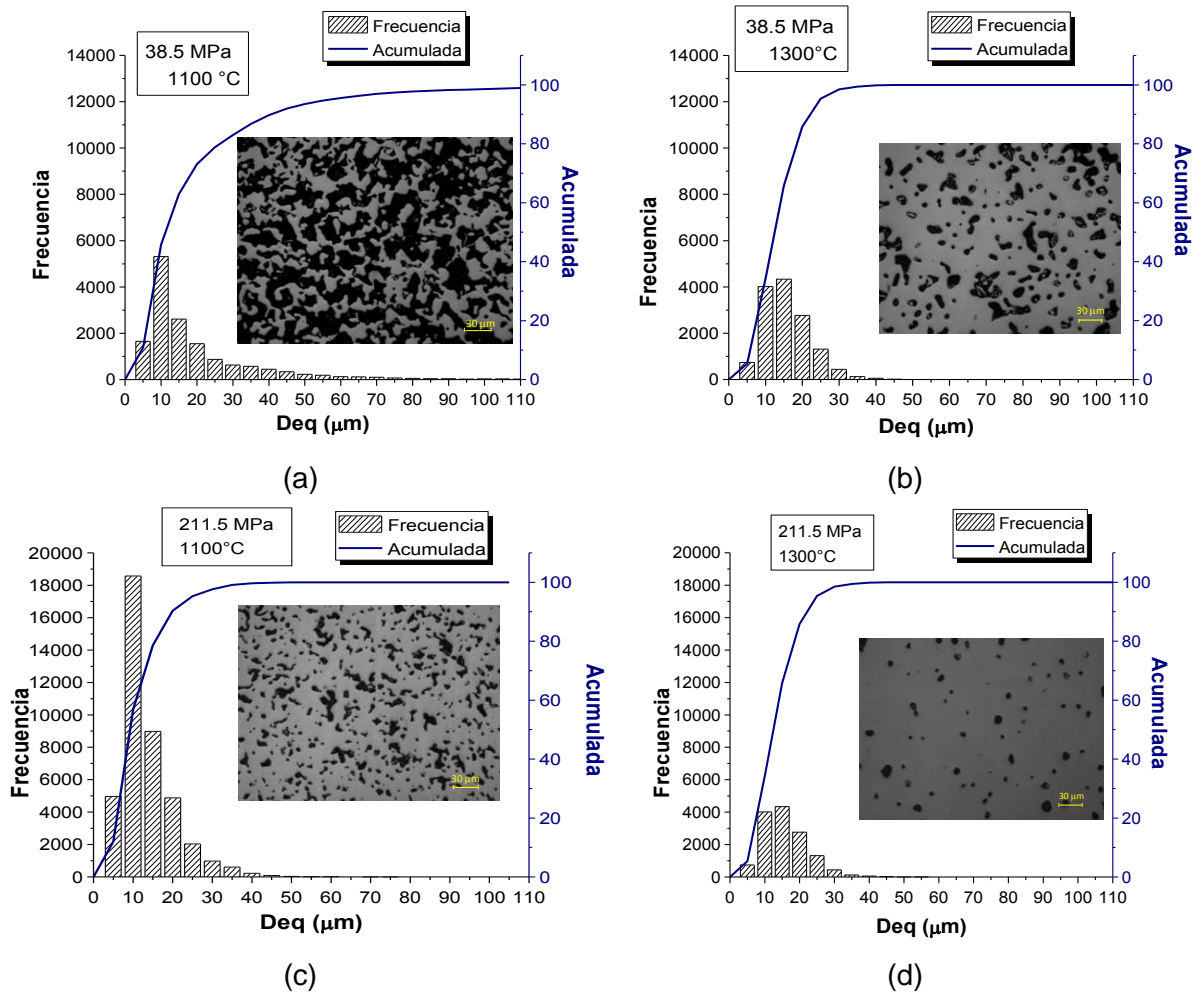


Figura 4-14. Distribución normal del tamaño de los poros (μm), para las muestras obtenidas con los valores extremos de temperatura y presión de compactación empleados en este apartado.

La Figura 4-14 también resalta un aspecto importante. El factor de forma (F_f) y la distancia entre poros (λ) aumenta a medida que se incrementa la temperatura de sinterización y la presión de compactación. En las Figura 4-10, Figura 4-11, Figura 4-12 y Figura 4-13, se observa que el factor de forma se acerca más a la unidad (poros más redondos) conforme incrementan la temperatura y la presión, mientras que la distancia entre poros se hace mayor y por ende existe una menor interconectividad entre poros. Esto corrobora lo encontrado en las micrografías donde se observan poros más redondos y aislados a medida que aumenta la temperatura de sinterización y la presión de compactación. Estos parámetros son analizados a continuación.

La Figura 4-15 representa el comportamiento de los parámetros morfológicos de los poros en términos de la temperatura de sinterización y la presión de compactación. Como era de esperarse, el factor de forma (F_f) y la distancia entre poros (λ), aumentan para los valores más altos de la presión de compactación y la temperatura, mientras que el diámetro

equivalente (D_{eq}) y grado de interconectividad de los poros (C_{poro}) se reduce. Como consecuencia, la porosidad se reduce (mayor rigidez) especialmente por efecto de la presión de compactación. Sin embargo, la característica más importante del comportamiento de la morfología de los poros es que al fijar un valor bajo de la presión de compactación (38.5 MPa) cualquier incremento en la temperatura tiene una mayor influencia en la morfología y distribución de los poros, que al emplear un valor alto de la presión de compactación (211.5 MPa).

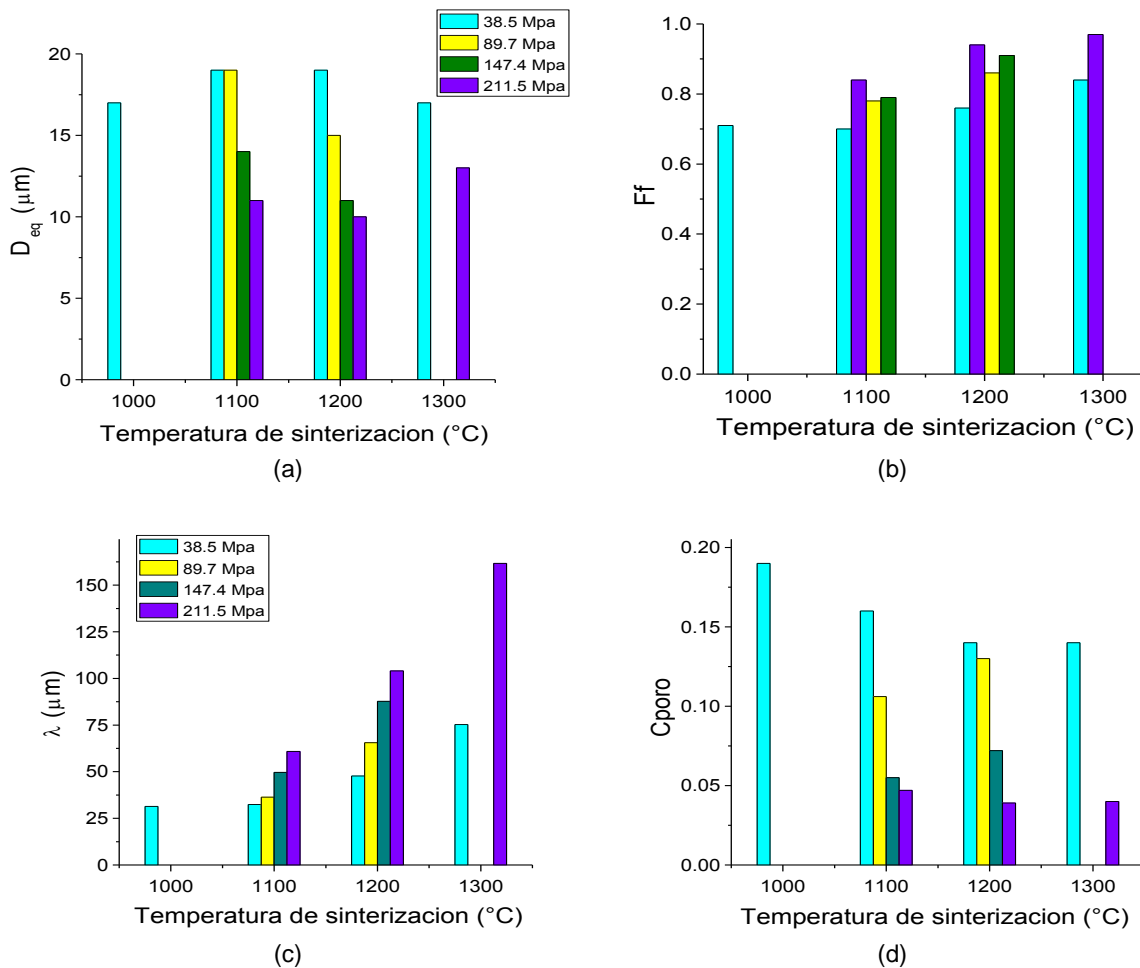


Figura 4-15. Influencia de la Temperatura de sinterización en la distribución y morfología de la porosidad para distintas presiones de compactación representada por los parámetros morfológicos: (a) diámetro equivalente; (b) factor de forma; (c) distancia entre poros y (d) grado de interconectividad de los poros.

Lo anterior permite concluir que, con el fin de mejorar el comportamiento mecánico de los compactos en términos de la resistencia mecánica y a la fatiga con un menor efecto en la porosidad deseada (rigidez), resulta conveniente trabajar con pequeños incrementos en la temperatura de sinterización para los valores más bajos de la presión de compactación, lo

cual es consistente con los resultados mencionados anteriormente. Cabe resaltar que incrementos en la temperatura de sinterización para valores altos de la presión de compactación producen poros más grandes y redondeados debido a la coalescencia de los poros más pequeños presentes a bajas temperaturas.

La Tabla 4-3, resume los parámetros morfológicos de los poros de las muestras obtenidas mediante la técnica de PM convencional. Se observa en general, que la porosidad es mayor a bajas temperaturas y presiones de compactación. En este caso la presión de compactación cumple un papel muy importante en conseguir los valores de porosidad deseados para la utilización de este material en la fabricación de implantes para la sustitución del hueso cortical. Por lo cual, para alcanzar una mayor porosidad la tendencia es reducir la presión de compactación.

Tabla 4-3. Resumen de los parámetros morfológicos de los poros obtenidos mediante análisis de imagen. Se compara la porosidad obtenida por el método de Arquímedes con la porosidad obtenida mediante el análisis de imagen.

Temperatura de sinterización (°C)	Presión de compactación (MPa)	P arq (%)	P Al (%)	Ff	R	Deq (µm)	Dp (poros/µm ²)	λ (µm)	C _{poro}
1000	38.5	39.3	39.8	0.71	0.93	17	699	31.4	0.19
1100	38.5	40.4	41.2	0.70	0.93	19	489	32.4	0.16
	89.7	29.2	30.7	0.78	0.95	14.0	1071	36.4	0.106
	147.4	23.0	22.7	0.79	0.95	14.0	1100	49.6	0.055
	211.5	16.4	16.4	0.84	0.96	11	1291	60.9	0.047
1200	38.5	30.3	31.7	0.76	0.95	19	611	47.7	0.14
	89.7	18.5	18.8	0.86	0.97	15.0	779	65.5	0.13
	147.4	12.9	12.5	0.91	0.98	11.0	938	87.7	0.072
	211.5	9.0	9.19	0.94	0.98	10	879	104.0	0.039
1300	38.5	20.4	20.7	0.84	0.96	17	642	75.3	0.14
	211.5	7.2	7.9	0.97	0.98	13	431	161.7	0.04

4.1.3 Evaluación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión uniaxial.

La Figura 4-16 muestra las curvas de resistencia a la compresión-deformación obtenidas para la zona central de los compactos ensayados. Se observa que existe una tendencia creciente tanto del módulo de Young (E) como de la resistencia a la cedencia (σ_y) con respecto a la temperatura de sinterización, para un valor fijo de la presión de compactación. Sin embargo, es importante notar que la sensibilidad de las propiedades mecánicas ante incrementos en la temperatura de sinterización dependen del nivel de la presión de compactación: es claro que para bajas presiones de compactación, Figura 4-16(a), la temperatura de sinterización tiene un mayor efecto tanto en E como en σ_y , que al aplicar presiones de compactación elevadas, lo cual es consistente con la alta

sensibilidad ante cambios de temperatura observados previamente en los parámetros morfológicos de los poros y la porosidad. Este resultado indica que dichos factores (D_{eq} , F_f , λ , C_{pore}) no solo podrían afectar las propiedades plásticas (resistencia a la fluencia, resistencia mecánica y resistencia a la fatiga) sino también las propiedades elásticas de las muestras de Ti poroso.

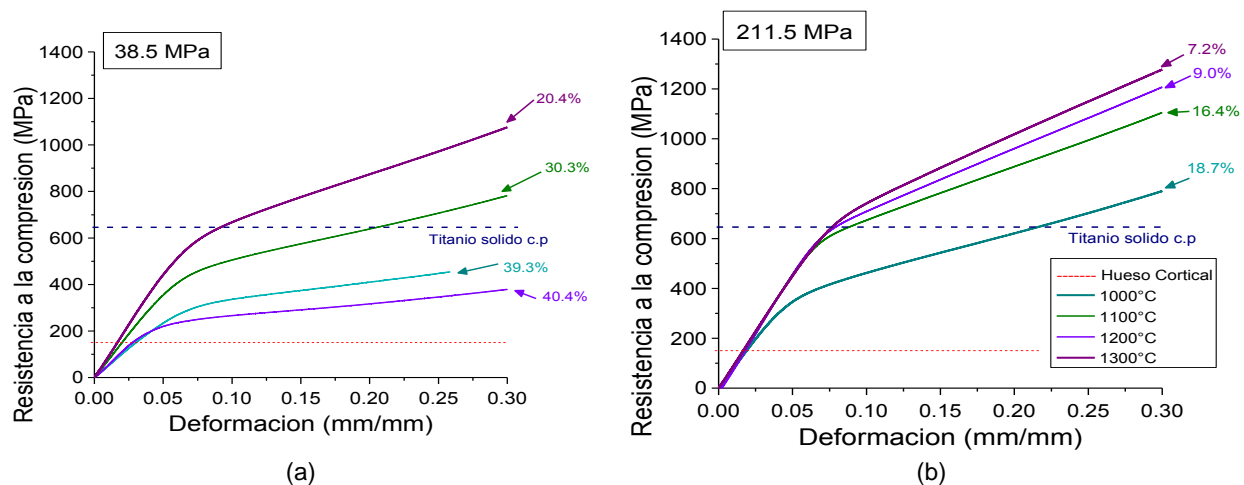


Figura 4-16. Curvas esfuerzo vs deformación en función de la temperatura para las presiones de compactación estudiadas (a) 38.5 MPa, (b) 211.5 MPa.

La Figura 4-17 muestra la influencia de la temperatura de sinterización sobre las propiedades mecánicas de los compactos, teniendo en cuenta la presión de compactación. Se observa que a diferencia del caso anterior, la presión de compactación tiene el mismo efecto sobre las propiedades mecánicas de los compactos (E y σ_y), independientemente de la temperatura. Sin embargo, se observa que hay una mayor sensibilidad a cambios en la presión de compactación a bajas temperaturas de sinterización. En general, los valores de la resistencia a la cedencia son menores que los del Titanio sólido (~600 MPa), excepto para las muestras obtenidas a 1300 °C. Sin embargo, es importante resaltar que estos valores de resistencia a la fluencia distan en gran manera de los requerimientos impuestos por la aplicación del reemplazo del hueso cortical (~150 MPa), incluyendo la condición de menor presión de compactación y la temperatura de sinterización más baja (38.5 MPa y 1000°C), la cual corresponde a resultados de rigidez cercanos a los del hueso cortical humano (~20 GPa).

La Figura 4-18 muestra la variación de la resistencia a la fluencia y el módulo de Young con la porosidad. Se observa, que la resistencia a la cedencia y el módulo disminuyen a medida que se incrementa la porosidad, es decir, a medida que disminuyen la presión de compactación y la temperatura de sinterización. Se observa que es posible obtener resultados del módulo de Young conducentes a lograr una rigidez cercana a la del hueso cortical humano (20 GPa), los cuales fueron obtenidos cuando la presión de compactación

es menor que 89.7 MPa, con una temperatura de sinterización de 1000-1100°C, correspondientes a la mayor porosidad (~33%). Bajo estas condiciones de presión de compactación y temperatura se obtuvo un valor de rigidez de 20.5 GPa. Sin embargo, aunque fue posible reducir sustancialmente la resistencia a la fluencia, los valores aun están por encima de la resistencia a la cedencia del hueso cortical.

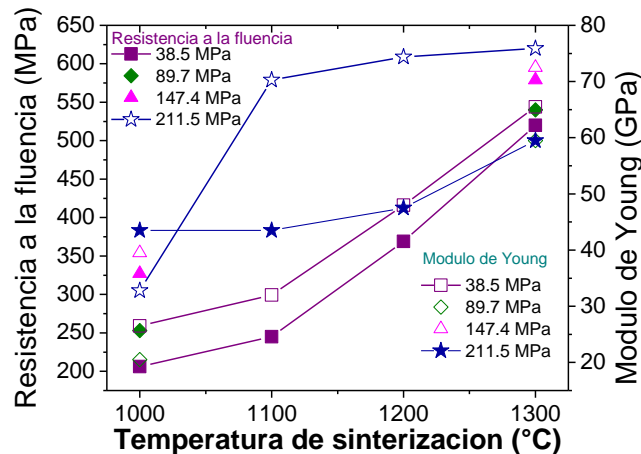


Figura 4-17. Influencia de la temperatura de sinterización en el comportamiento mecánico de los compactos.

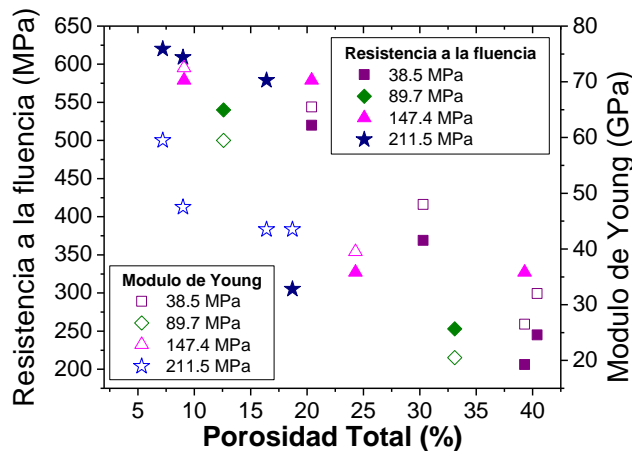


Figura 4-18. Influencia de la porosidad total en el comportamiento mecánico de los compactos.

La Figura 4-19 ilustra el comportamiento de las propiedades mecánicas, resistencia a la fluencia y módulo de Young, frente a la porosidad total, teniendo en cuenta la temperatura de sinterización, para las probetas fabricadas con una presión de compactación de 38.5 MPa y 211.5 MPa. Se observa nuevamente una tendencia decreciente tanto del módulo de Young como de la resistencia a la cedencia con el aumento de la porosidad, siendo más marcado el efecto en las probetas obtenidas a bajas presiones.

La Tabla 4-4 muestra en resumen los resultados del módulo de Young (E_c) y la resistencia a la fluencia (σ_y), calculada al 0.2% de la deformación.

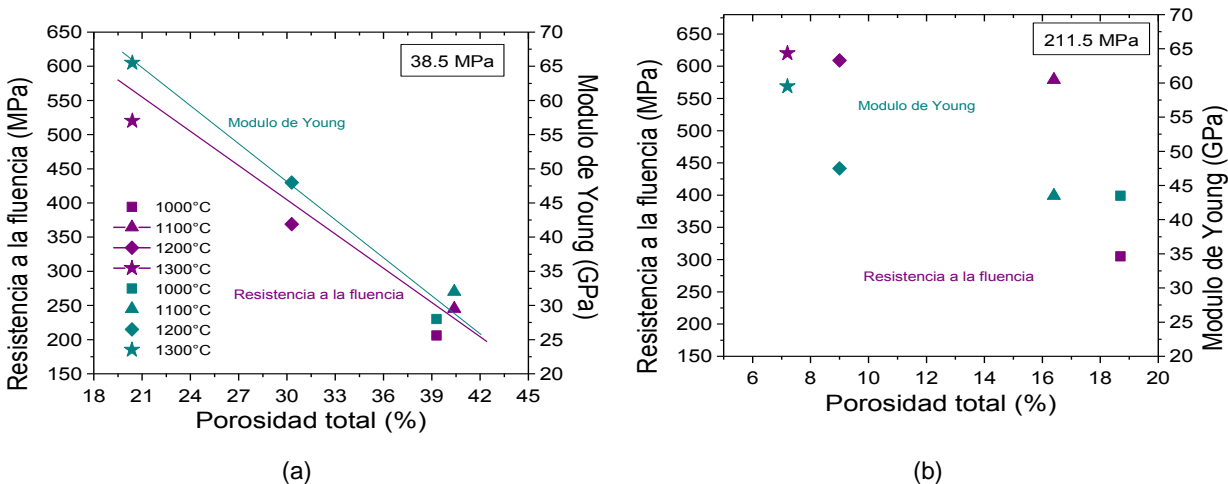


Figura 4-19. Influencia de la porosidad sobre la resistencia a la fluencia y la rigidez de los compactos.

Tabla 4-4. Módulo de Young y resistencia a la fluencia estimados a partir del ensayo de compresión para cada temperatura de sinterización y presión de compactación.

Temperatura de sinterización (°C)	Presión de compactación (MPa)	Porosidad (%)	E_c (GPa)	σ_y (MPa)
1000	38.5	41.3	26.5	245
	89.7	35.6	20.5	253
	147.4	22.3	39.5	327
	211.5	17.0	43.5	305
1100	38.5	44.2	32.0	206
	211.5	14.6	43.5	579
1200	38.5	30.5	29.0	369
	211.5	7.60	47.5	609
1300	38.5	18.3	65.5	520
	89.7	10.2	59.5	540
	147.4	7.10	72.5	579
	211.5	5.60	59.5	620

4.1.4 Cálculo del módulo de Young obtenido a partir de la porosidad y el factor de forma.

El módulo de *Young* de un compacto poroso $E_{Nielsen}$ viene dado por la relación de Nielsen[3]:

$$E_{Nielsen} = E_{Ti} \cdot \frac{\left(1 - \frac{P}{100}\right)^2}{1 + \left(\frac{1}{F_f} - 1\right) \cdot \frac{P}{100}} \quad (4-1)$$

Siendo:

E_{Ti} : Módulo de *Young* de titanio completamente libre de poros (110 GPa)

P: Porosidad del compacto

F_f : Factor de forma de los poros del compacto.

La Tabla 4-5 muestra los valores del módulo de Young del compacto poroso calculado a partir de la cuenta la relación de Nielsen, usando los valores experimentales de la porosidad obtenidos mediante el ensayo de Arquímedes. La Figura 4-20 muestra gráficamente los resultados de la porosidad contra el módulo de Young calculado mediante la relación de Nielsen, para los distintos valores de la temperatura de sinterización y la presión de compactación empleados.

Tabla 4-5. Módulo de Young de los compactos porosos obtenido mediante la relación de Nielsen (E_p).

Temperatura de sinterización (°C)	Presión de compactación (MPa)	Factor de forma F_f	Porosidad P (%)	E_p (GPa)
1000	38.5	0.81	41.3	34.56
	89.7	0.84	35.6	42.66
	147.4	0.95	22.3	65.64
	211.5	0.96	17.0	75.25
1100	38.5	0.80	44.2	30.84
	211.5	0.96	14.6	79.74
1200	38.5	0.85	30.5	50.42
	211.5	0.97	7.60	93.70
1300	38.5	0.91	18.3	72.12
	89.7	0.93	10.2	88.03
	147.4	0.96	7.10	94.65
	211.5	0.97	5.60	97.86

La Figura 4-20 muestra una tendencia decreciente del módulo de Young de los compactos porosos, obtenido mediante la relación de Nielsen, con el aumento de la porosidad. Se observa que los valores más bajos del módulo de Young se obtienen para

las probetas con mayor porosidad, esto es, las muestras obtenidas a temperaturas de 1000-1100°C y bajas presiones, mientras que los valores más altos se obtienen para las muestras con temperaturas de sinterización de 1200 °C y 1300°C y presiones de compactación entre 89.7 MPa y 211.5 MPa. Por ejemplo, las muestras obtenidas a presiones de 211.5 MPa, las cuales exhiben una baja porosidad, tienen un alto módulo de Young. Se observa que el valor más bajo del módulo de Young (30.84 GPa) se obtuvo para la condición de 1100°C y 38.5 MPa. Lo anterior sustenta lo encontrado en el apartado anterior.

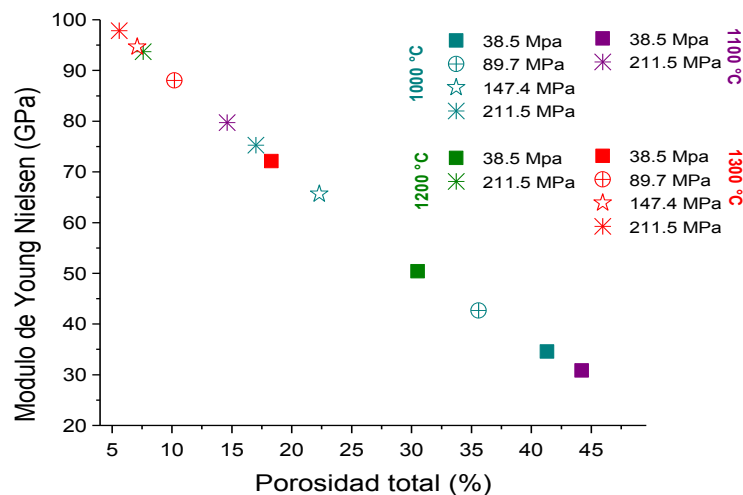


Figura 4-20. Módulo de Young calculado mediante la relación de Nielsen frente a la porosidad

4.1.5 Evaluación del módulo de Young dinámico por ultrasonidos.

La medición del módulo de Young dinámico mediante la técnica de ultrasonidos se realizó en la zona central de las probetas, pues estas proporcionan resultados más confiables debido a que la porosidad en esta zona es más homogénea.

La Figura 4-21 muestra el comportamiento del módulo de Young dinámico en términos de la temperatura de sinterización para los distintos valores de presión de compactación evaluados. Se observa que tanto la resistencia a la cedencia como el módulo de Young aumentan al incrementarse la temperatura de sinterización. Cabe resaltar que a bajas temperaturas existe una mayor diferencia en los resultados de rigidez, en comparación con lo encontrado a temperaturas elevadas, donde se observa una menor distancia entre los resultados. Esto último podría estar relacionado con el hecho de que a mayor temperatura los poros son más esféricos y la distribución de la porosidad es más homogénea.

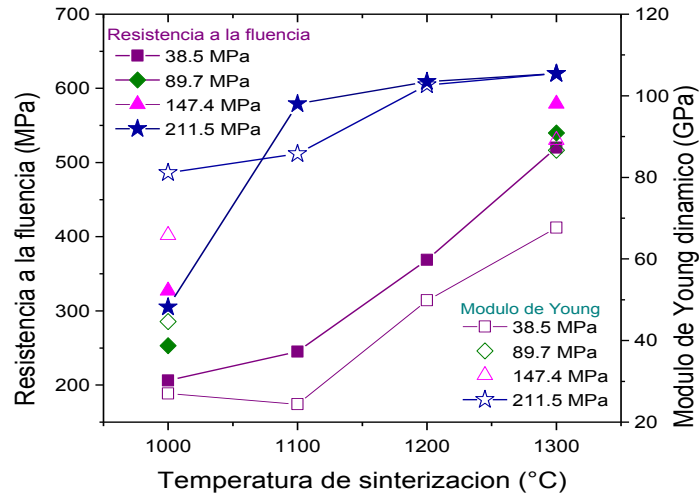


Figura 4-21. Influencia de la temperatura de sinterización en el comportamiento mecánico de los compactos representado por la Resistencia a la fluencia y el módulo de Young dinámico obtenido por ultrasonidos.

Los mejores resultados de rigidez, desde el punto de vista del reemplazo del hueso cortical, corresponden a la menor presión de compactación y la temperatura de sinterización más baja (38.5 MPa y 1000 °C- 1100 °C) con una porosidad cercana al 40%. Este resultado coincide con los valores estimados a partir de los resultados del ensayo de compresión. Nótese que la relación entre las mediciones realizadas, mediante los ensayos de compresión y ultrasonido, y la porosidad entran en conformidad con resultados anteriormente reportados [4-6]: es decir se consiguen valores de rigidez en dentro del rango comprendido entre 20 GPa – 25 GPa para valores de porosidad cercanos al 50%. Sin embargo, los valores de la resistencia están por encima de los valores requeridos para dicha aplicación.

La relación que más interesa en la presente TESIS DOCTORAL es la existente entre el módulo de Young dinámico E_d y la porosidad P (medida por el método de Arquímedes). En la Figura 4-22 se muestra el efecto de la porosidad sobre la resistencia a la cedencia y la rigidez de los compactos. Se observa una tendencia lineal del módulo de Young dinámico (E_d) con la porosidad (P), de forma que al aumentar la porosidad se reduce el módulo de Young. Nótese que es posible lograr valores cercanos al módulo de Young del hueso cortical cuando la porosidad es mayor del 37%. Por consiguiente, tanto el módulo de Young como el límite elástico tienden a disminuir conforme aumenta la porosidad, es decir, las propiedades mecánicas del compacto disminuyen al aumentar la porosidad. Sin embargo, los valores de la resistencia aun están por encima de los valores requeridos para la aplicación del hueso cortical humano.

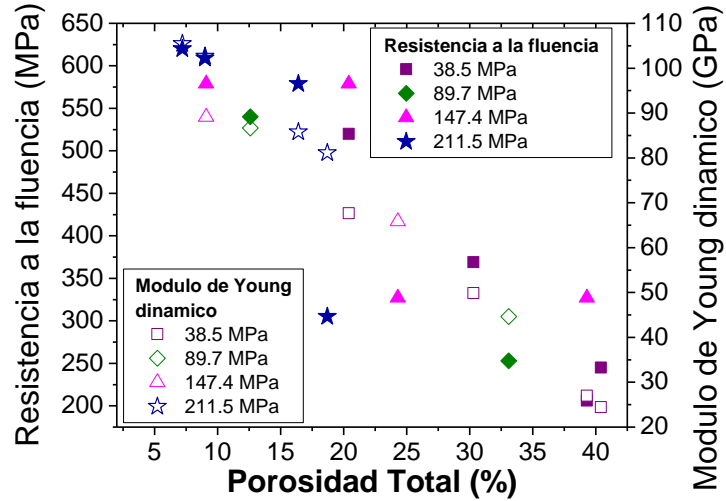


Figura 4-22. Influencia de la porosidad total en el comportamiento mecánico de los compactos representado por la resistencia a la fluencia y el módulo de Young dinámico medido por ultrasonidos.

La Figura 4-23 ilustra el comportamiento mecánico medido en términos de la resistencia a la fluencia y del módulo de Young con respecto a la densidad. Se observa que al incrementar la densidad del compacto, tanto la resistencia a la fluencia como el módulo de Young aumentan, de manera lineal. Esto se debe a que al disminuir la porosidad, se incrementa la densidad de los compactos y por ende la resistencia y la rigidez de los mismos.

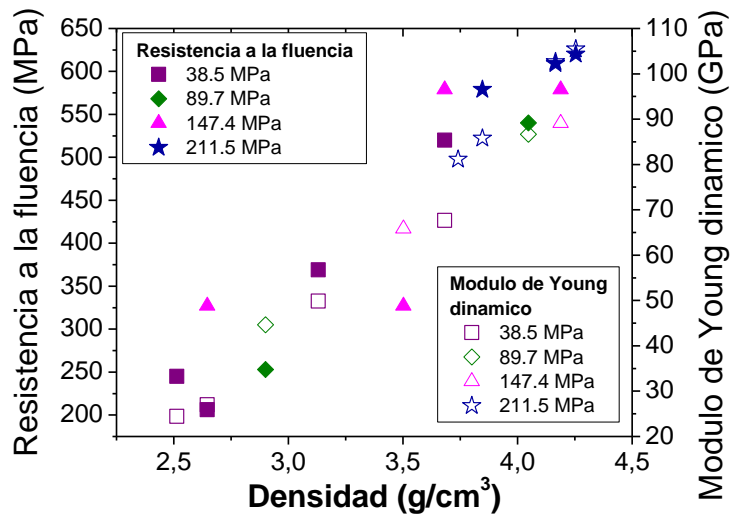


Figura 4-23. Variación de la resistencia a la fluencia (MPa) y del módulo de Young dinámico (GPa) con la densidad.

La Tabla 4-6 resume los resultados de la evaluación del módulo de Young para cada temperatura de sinterización y presión de compactación empleadas.

Tabla 4-6. Módulo de Young dinámico para cada presión de compactación y temperatura de sinterización.

Temperatura de sinterización (°C)	Presión de compactación (MPa)	Porosidad (%)	Densidad (g/cm ³)	Módulo de Young dinámico (GPa)
1000	38.5	41.3	2.646	26.043
	89.7	35.6	2.900	44.666
	147.4	22.3	3.502	65.852
	211.5	17.0	3.741	81.149
1100	38.5	44.2	2.513	24.417
	211.5	14.6	3.847	85.764
1200	38.5	30.5	3.131	49.851
	211.5	7.60	4.166	102.640
1300	38.5	18.3	3.682	67.685
	89.7	10.2	4.047	86.655
	147.4	7.10	4.188	89.117
	211.5	5.60	4.254	105.437

4.1.6 Comparación de los resultados del módulo de Young con el módulo de Young calculado por la relación de Nielsen.

Los resultados de las mediciones del módulo de Young obtenidos mediante el ensayo de compresión y la técnica de ultrasonidos fueron contrastados y validados con el modelo de Nielsen[3], el cual permite calcular el módulo de *Young* de un compacto poroso ($E_{Nielsen}$) mediante la relación de Nielsen, mostrada anteriormente en la ecuación (4-1).

Las Figura 4-24 Figura 4-25 comparan los resultados experimentales obtenidos mediante el ensayo de compresión y la técnica de ultrasonidos contra los valores calculados usando la relación de Nielsen. Es evidente que los valores del módulo de Young obtenidos mediante el ensayo de compresión no muestran un buen ajuste con los resultados del módulo de Young calculado mediante la relación de Nielsen (Figura 4-24). Por otro lado, se observa que las mediciones del módulo de Young realizadas con el método de ultrasonidos muestran el mejor ajuste con respecto a los cálculos del módulo de Nielsen, para todos los valores de presión de compactación y temperatura de sinterización (Figura 4-25). La ecuación (4-2) representa la relación entre el módulo de Young dinámico y el obtenido a partir de la relación establecida por Nielsen, con un coeficiente de correlación (R) de 0.99. Por lo tanto, la medida del módulo de Young dinámico muestra un mejor ajuste con respecto a los valores teóricos del módulo de Young calculados con la relación de Nielsen.

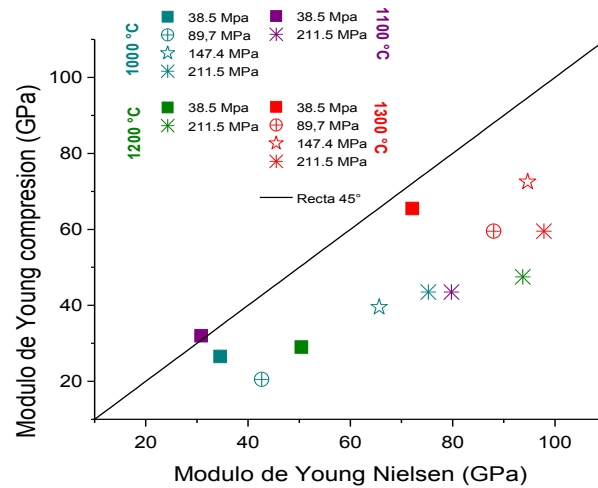


Figura 4-24. Relación entre el módulo de Young estimado a partir del ensayo de compresión y el Módulo de Young calculado a través de la relación de Nielsen.

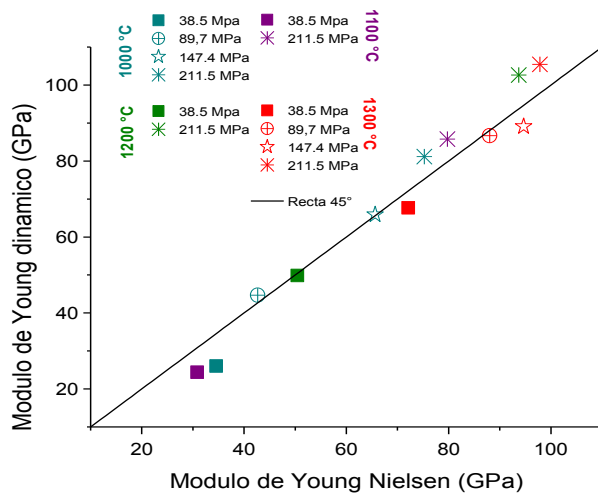


Figura 4-25. Relación entre el módulo de Young dinámico y el Módulo de Young calculado a través de la relación de Nielsen.

$$E_{dinámico} = 1.26791 E_{Nielsen} - 18.6443 \quad (4-2)$$

Las Figura 4-24 Figura 4-25 muestran además que las mediciones del módulo de Young obtenidas mediante la técnica de ultrasonidos (*Dynamic Young Modulus*) reflejan valores más altos que los estimados a partir de las curvas esfuerzo vs deformación estimadas mediante el ensayo de compresión. Sin embargo, para valores bajos del módulo de

Young, los resultados son muy similares. Estas diferencias pueden ser explicadas debido a las incertidumbres de las mediciones efectuadas en el ensayo de compresión, las cuales se fundamentan en el hecho de que la rigidez estimada debe ser corregida teniendo en cuenta la rigidez de la máquina, mientras que la técnica de ultrasonidos presenta una mayor confiabilidad como se mostrará más adelante.

4.1.7 Resumen de los resultados

A partir de los resultados obtenidos en esta etapa, es posible visualizar varios aspectos:

- Los mejores resultados de rigidez de las muestras porosas de Ti c.p grado-4 para el reemplazo del hueso cortical (20 a 25 GPa vs 20 GPa del hueso) fueron obtenidos para las condiciones mínimas de presión de compactación y temperatura de sinterización y (38.5 MPa y 1000-1100 °C), con una porosidad de 40% aproximadamente. Estos resultados corresponden a la parte central de las muestras cilíndricas fabricadas inicialmente, debido a que la porosidad en esta zona es más uniforme.
- El máximo tamaño de poros logrado mediante esta técnica está alrededor de 40 μm . Mediante este proceso se lograron poros con un tamaño que varía entre 19 y 10 μm . A bajas temperaturas de sinterización y presiones de compactación, se obtiene una porosidad de tipo interconectada, con poros irregulares. A medida que incrementan la temperatura y la presión de compactación se observa una reducción de la porosidad. En este caso se observaron poros pequeños, aislados y redondeados, y algunos poros grandes.
- Los parámetros morfológicos de los poros, tales como factor de forma, distancia entre poros, diámetro equivalente y grado de interconectividad de los poros, presentan una mayor sensibilidad a incrementos en la temperatura de sinterización para la menor presión de compactación. Esta tendencia es consistente con el comportamiento mostrado por el módulo de Young y la resistencia a la cedencia, obtenidos mediante los ensayos de compresión: mayor sensibilidad a incrementos en la temperatura de sinterización a bajas presiones de compactación, así como para aumentos de la presión de compactación para la menor temperatura de sinterización. Estos resultados podrían ser determinantes con el fin de mejorar tanto la resistencia mecánica como la vida a fatiga con una baja influencia en la porosidad, y por ende, en la rigidez de los compactos.
- La técnica de ultrasonidos, usada para la estimación del módulo de Young de las muestras de Ti poroso, ha mostrado ser una herramienta adecuada para el estudio de este tipo de materiales. Esto fue verificado comparando las mediciones obtenidas mediante esta técnica con los valores calculados a partir del modelo teórico de Nielsen, empleando los valores de porosidad determinados experimentalmente.
- Existe una notable influencia de la porosidad sobre las propiedades mecánicas. Para las probetas con mayor porosidad (1000-1100 °C y 38.5 -89.8 MPa) fue

posible obtener valores del módulo de Young cercanos al del hueso cortical (20 GPa). Sin embargo, la resistencia a la cedencia de estas muestras supera los valores de resistencia del hueso cortical.

Trabajos futuros. Es necesario reducir aún más los valores de resistencia mecánica y resistencia a la cedencia, manteniendo una rigidez cercana a la del hueso cortical e incrementar la porosidad obtenida mediante esta técnica. En ese orden de ideas se hace necesario trabajar a bajas temperaturas y bajos niveles de presión de compactación. Asimismo, se debe mejorar el vacío en la sinterización, para garantizar que la porosidad de las muestras sea realmente resultado del proceso y no producto de la oxidación.

4.2 Límites de la pulvimetalurgia convencional (bajas presiones de compactación y *loose sintering*)

4.2.1 Resultados de la evaluación de las propiedades físicas: densidad, porosidad total e interconectada

La densidad, porosidad total e interconectada se obtuvieron aplicando el método de Arquímedes con impregnación mediante agua destilada, descrito en la normativa ASTM C373-88[1]. En la Tabla 4-7 se muestran las porosidades y densidades de diferentes compactos en función de la presión de compactación. Se muestran los resultados de las probetas obtenidas sin compactación previa sometidas a vibración (LS), las probetas sinterizadas sin compactación previa y sin vibración (LSSV) y las muestras compactadas a bajas presiones. En todos los casos se buscó mejorar el vacío dentro del horno de sinterización.

Tabla 4-7. Variación de la densidad y la porosidad con la temperatura y la presión de compactación.

Temperatura de sinterización (°C)	Presión de compactación (MPa)	Porosidad total (%)	Porosidad interconectada (%)	Densidad (g/cm ³)
1000	0 (LSSV)	44,8578	44,76495397	2,48525965
	0 (LS)	46,7216	46,18152663	2,40182251
	13	28,8586	27,52121253	3,2084756
	38.5	26,4363	25,12831534	3,31772297
1100	0 (LSSV)	33,2517	32,54850236	3,0083443
	0 (LS)	39,2476	38,69396449	2,73869795
	13	20,4812	17,40309474	3,58629896
	38.5	19,1485	15,52751474	3,64640048
1200	0 (LS)	30,7502	29,73073706	3,12108629 4
	13	12,3982	5,583314997	3,94821333 2
	38.5	12,8828	6,572051688	3,92637025 1
1300	0 (LS)	16,2095	11,39587286	3,77643908
	13	10,5788	4,596459102	4,0302148
	38.5	8,6602	3,123928653	4,11668401

La Figura 4-26 muestra la influencia de la presión de compactación y la temperatura de sinterización sobre la porosidad total e interconectada. Se observa que la porosidad aumenta cuando se reducen la temperatura de sinterización y la presión de compactación.

Es notable la fuerte influencia de la temperatura de sinterización sobre la porosidad para un valor fijo de la presión de compactación. Para las muestras obtenidas por la técnica *loose sintering*, a bajas temperaturas la porosidad es más del tipo interconectada, pero a medida que la temperatura de sinterización aumenta la porosidad es más aislada y se reduce drásticamente a elevadas temperaturas.

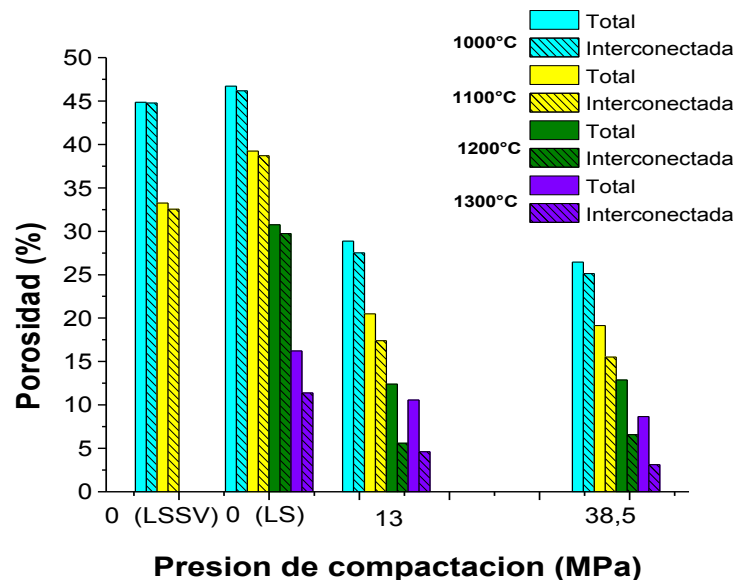


Figura 4-26. Influencia de la presión de compactación (MPa) sobre la porosidad total e interconectada de los compactos, medida mediante el método de Arquímedes.

Los resultados representados en la Figura 4-26 también muestran que el efecto de la vibración en las probetas *loose sintering* (LS) no es el esperado; la porosidad de las probetas fabricadas por LS sin vibrar (LSSV) es menor que las LS vibradas previamente (LS). La explicación de esta inesperada anomalía puede estar fundamentada en el hecho de que las probetas no fueron sinterizadas a la vez, por lo tanto el vacío conseguido no fue el mismo para unas que para otras. Aún así, se puede concluir que el efecto de vibración previa del polvo no es lo suficientemente notorio.

La Figura 4-27 muestra una fotografía de las probetas sinterizadas LS (izquierda) y LSSV (derecha); como se puede apreciar, no existe una diferencia cualitativa en cuanto a color o rugosidad de la probeta que nos permita diferenciarlas claramente, por lo que se concluye con que las características obtenidas con unas y otras son muy similares.

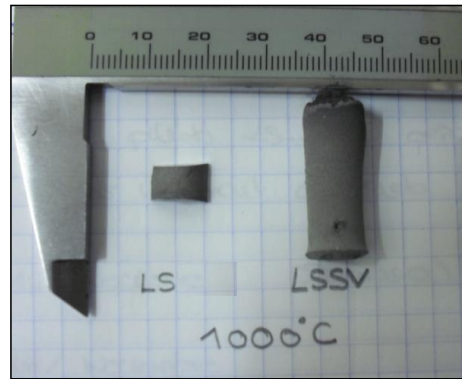


Figura 4-27. Comparación cualitativa entre probetas LS y LSSV (de izquierda a derecha).

La Figura 4-28 muestra la variación de la porosidad con respecto a la temperatura de sinterización. Se observa una vez más que la diferencia entre la porosidad total e interconectada es mayor conforme aumenta la temperatura de sinterización y que la porosidad se reduce a medida que aumenta la presión de compactación. Cabe destacar que existe una mayor diferencia de porosidad en el rango de presiones de 0-13 MPa con respecto al rango comprendido entre 13 y 38.5 MPa, de hecho se llega a alcanzar el mismo valor de porosidad a 1200°C. Por otra parte, se observa nuevamente cómo el efecto de la vibración previa no reduce la porosidad. De manera general, en la pulvimetalurgia convencional el efecto de la temperatura en las propiedades de los compactos es mucho más influyente que el efecto de la presión.

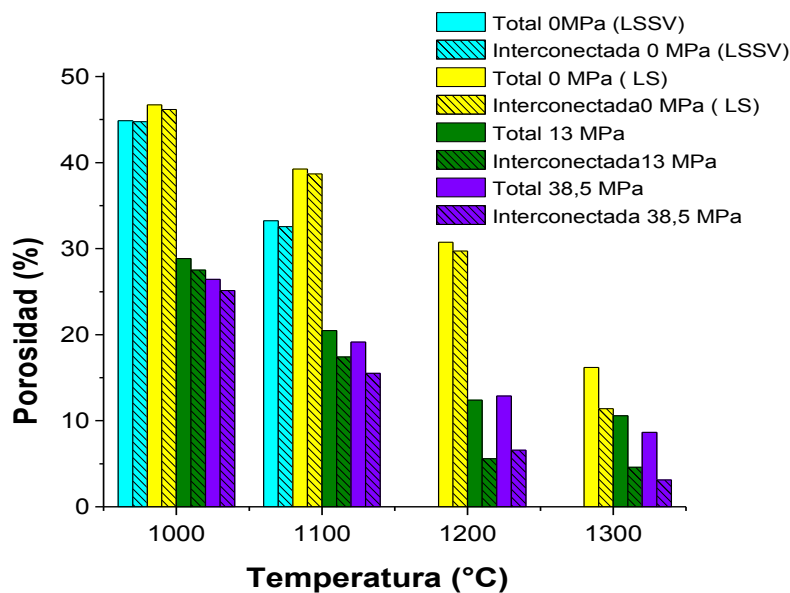
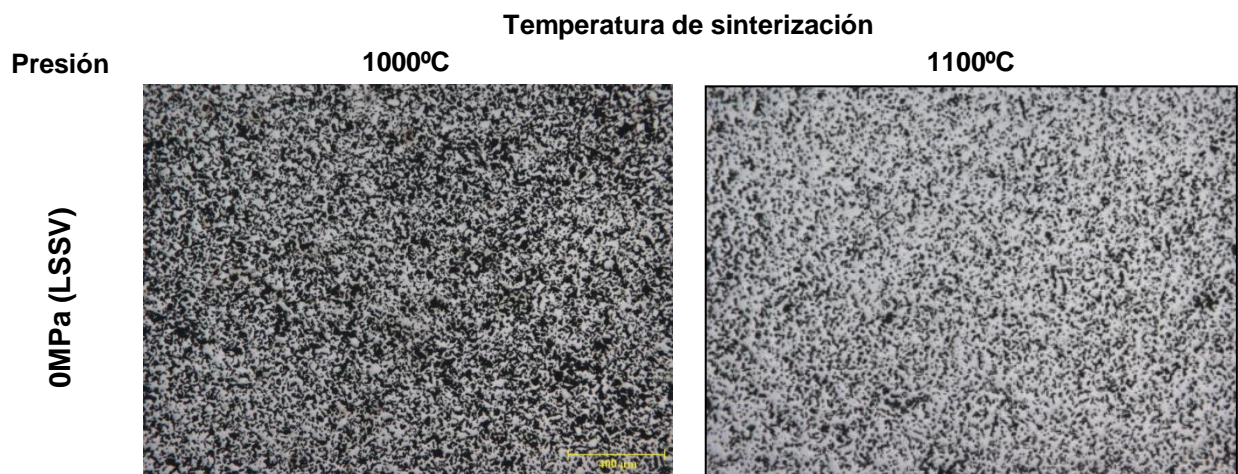


Figura 4-28. Influencia de la Temperatura de sinterización en la porosidad de los compactos.

Los resultados obtenidos mediante esta técnica permiten establecer que la máxima porosidad obtenida mediante a partir de la técnica de metalurgia de polvos convencional se encuentra alrededor del 45 %. Este valor de la porosidad se obtiene para una temperatura de sinterización de 1000 °C y sin compactación previa (presión de compactación de 0 MPa)

4.2.2 Caracterización microestructural mediante análisis de imagen

Las Figura 4-29 y Figura 4-30 muestran las imágenes de microscopía óptica a 50x de las muestras obtenidas mediante PM convencional a bajas presiones y aquellas obtenidas sin compactación previa. En estas imágenes es posible evaluar de forma cualitativa la variación de la porosidad con la presión de compactación y la temperatura de sinterización. Se observa que la porosidad se reduce a medida que aumenta la temperatura y la presión de compactación. Asimismo, se observa que a bajas temperaturas de sinterización y presiones de compactación la porosidad es de tipo interconectada, pero a medida que incrementa la temperatura, se observan poros pequeños, aislados y redondeados, y algunos poros grandes, similar a lo obtenido con las muestras fabricadas por PM convencional.



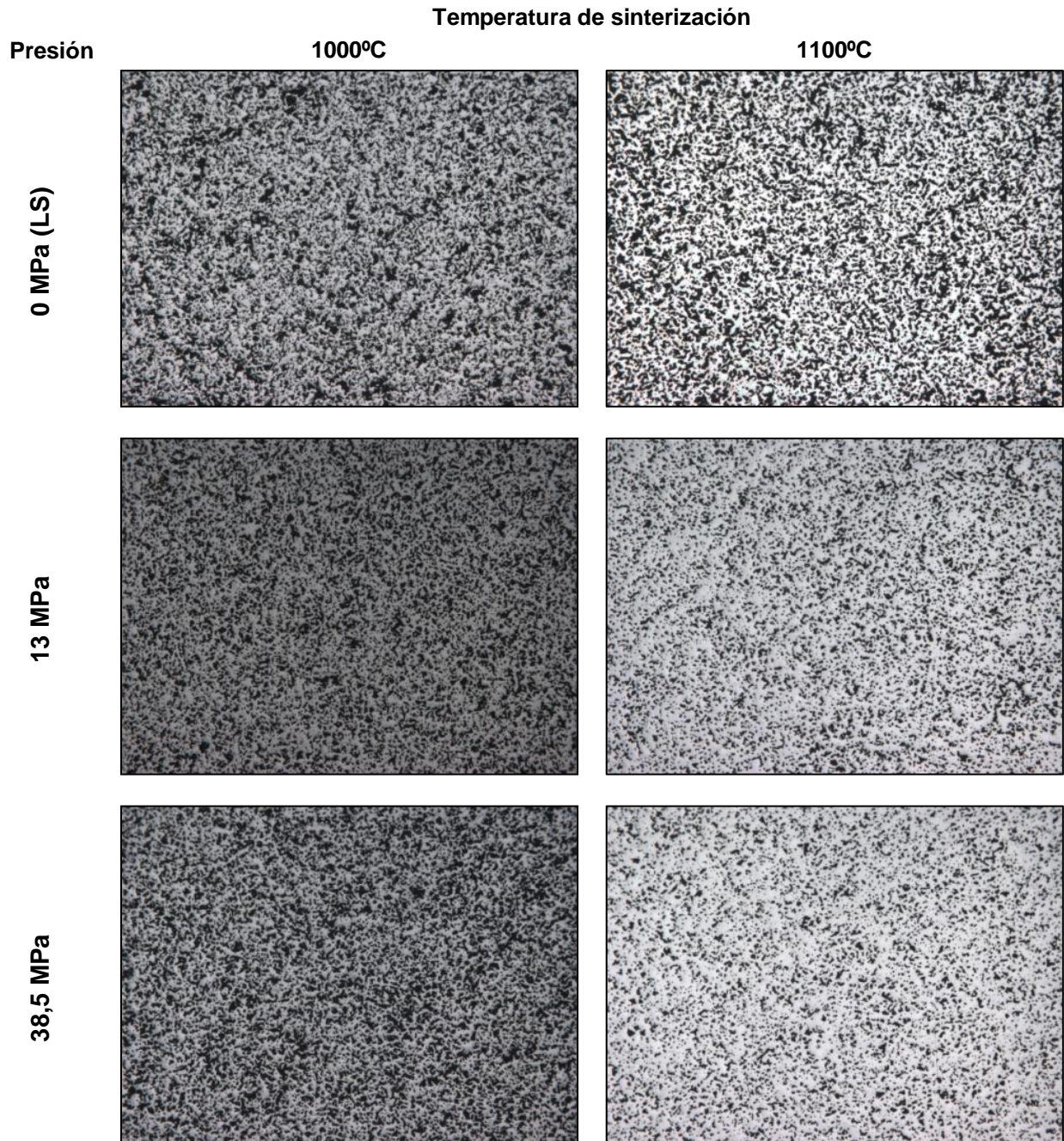


Figura 4-29. Micrografías tomadas a 5X para los compactos sinterizados a 1000°C Y 1100°C

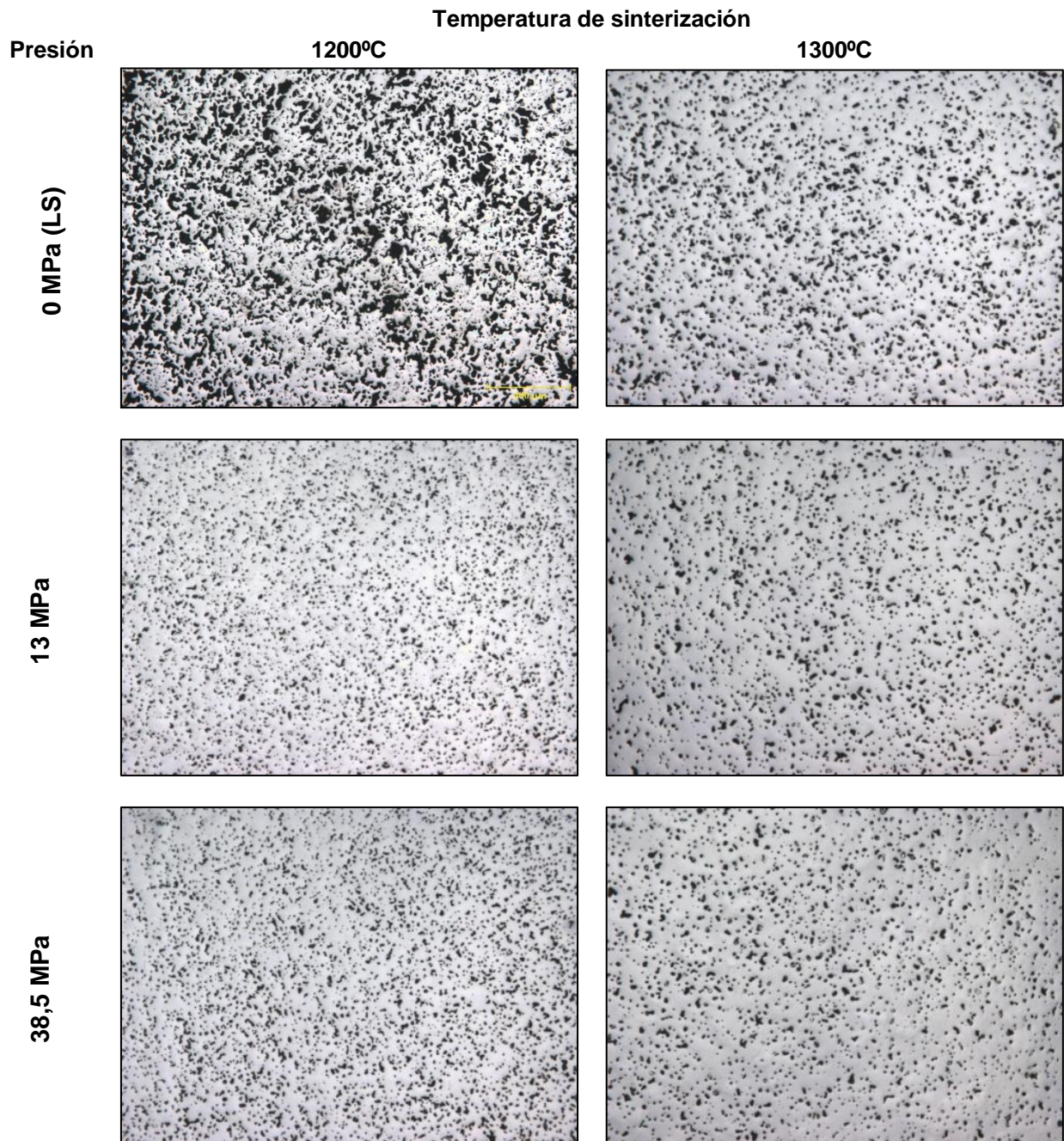
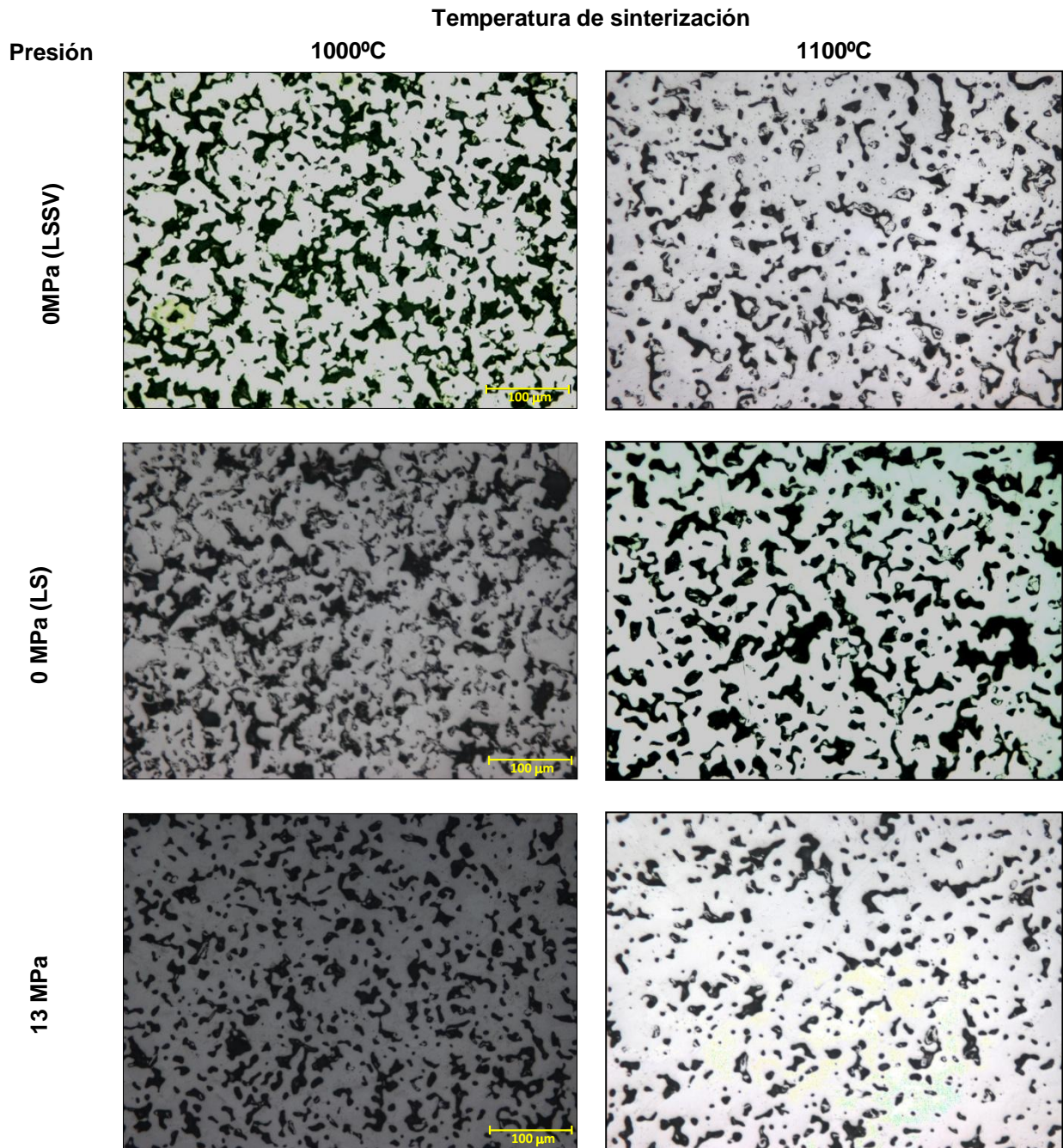


Figura 4-30. Micrografías tomadas a 5X para los compactos sinterizados a 1200°C Y 1300°C

Las Figura 4-31 y Figura 4-32 muestran las micrografías realizadas a 200 aumentos donde es posible observar la morfología de los poros. Estas micrografías muestran que a bajas temperaturas y presiones la porosidad es del tipo interconectada, con poros de morfología irregular (Figura 4-31) y a medida que aumenta la temperatura los poros son más aislados, con un contorno más suave y redondeado (Figura 4-32), lo cual es

favorable desde el punto de vista de la resistencia a fatiga del material. Estos resultados coinciden con lo obtenido en el apartado anterior.



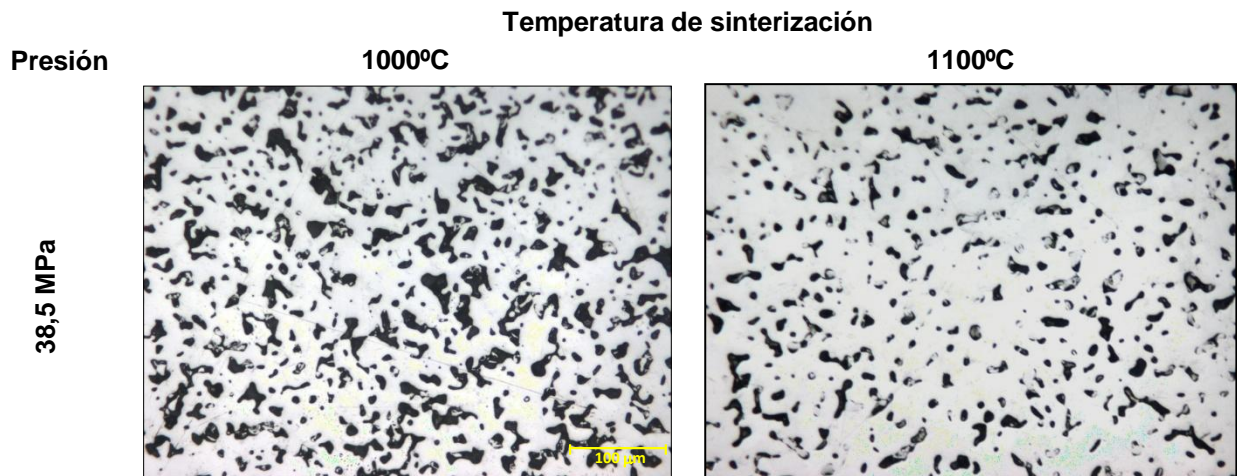
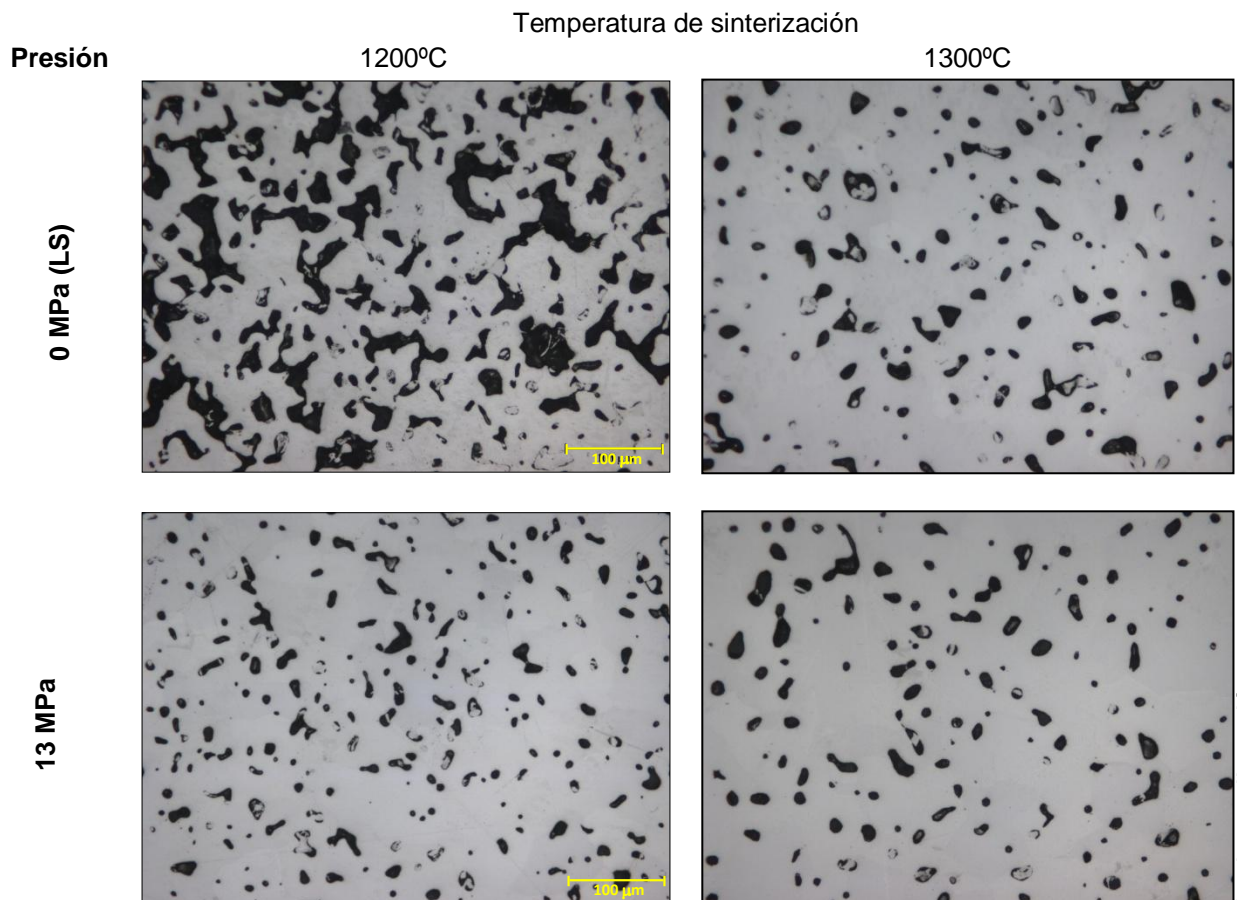


Figura 4-31. Micrografías tomadas a 20 aumentos para los compactos sinterizados a 1000°C Y 1100°C



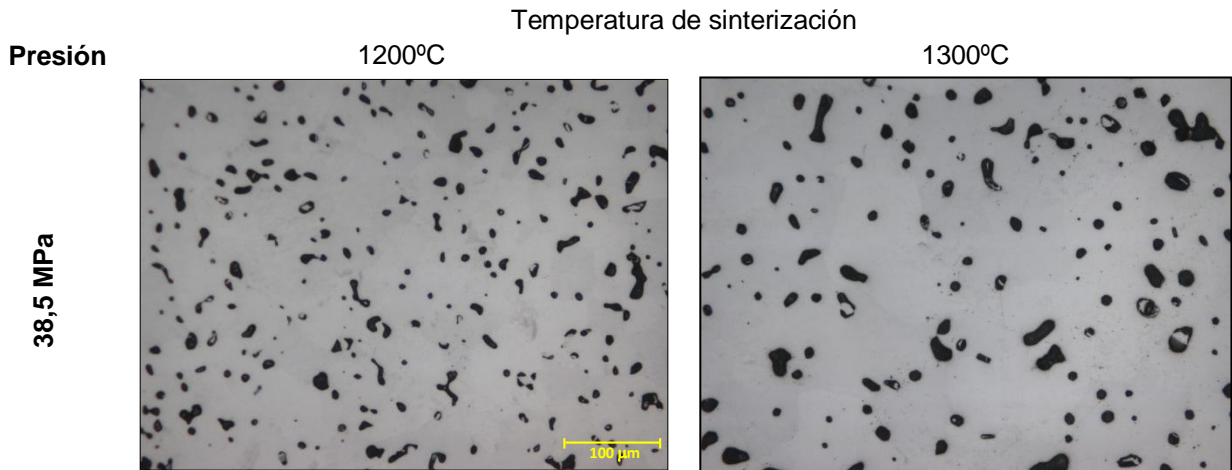


Figura 4-32. Micrografías tomadas a 20 aumentos para los compactos sinterizados a 1200°C Y 1300°C

La Figura 4-33 muestra el efecto de la temperatura de sinterización a bajas presiones de compactación. Se observa nuevamente que al aumentar la temperatura se reduce la porosidad. Asimismo, se observa que a bajas temperaturas la porosidad es más del tipo interconectada con poros irregulares y al incrementar la temperatura se consiguen poros aislados, con un contorno más suave. La Figura 4-37 muestra el efecto de la presión de compactación para las muestras obtenidas a 1000°C. Es notable que al aumentar la presión de compactación hay una reducción de la porosidad. Sin embargo, al comparar las imágenes mostradas en las Figura 4-33 y Figura 4-37, se observa que la temperatura de sinterización tiene mayor influencia sobre la forma y proporción de la porosidad, que la presión de compactación.

La Figura 4-35 permite comparar el efecto de la temperatura sobre las muestras de 0 MPa, 13 MPa y 38.5 MPa. Existe una diferencia entre la porosidad obtenida para cada presión, siendo más influyente el efecto de la temperatura. Sin embargo, se observa que existe una mayor diferencia de la porosidad entre las muestras de 0 MPa y 13 MPa que entre las muestras de 13 MPa y 38.5 MPa. Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante la técnica de Arquímedes (inciso 4.2.1).

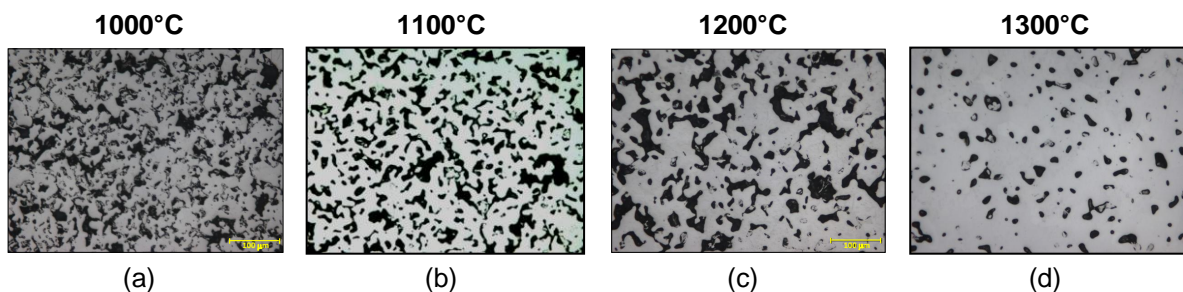


Figura 4-33. Micrografías tomadas a 20X para los compactos obtenidos con una presión de compactación de 0 MPa y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d) 1300°C.

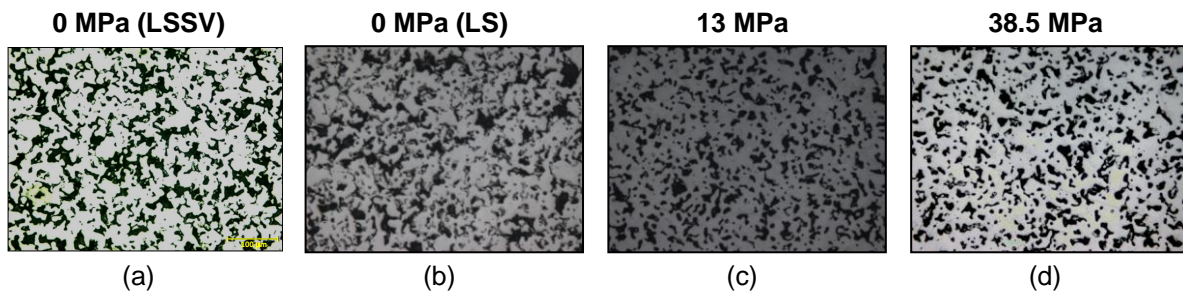


Figura 4-34. Micrografías tomadas a 20X para los compactos obtenidos con una temperatura de sinterización de 1000°C y diferentes presiones de compactación (a) 0 MPa (LSSV); (b) 0 MPa (LS); (c) 13 MPa; (d) 38.5 MPa.

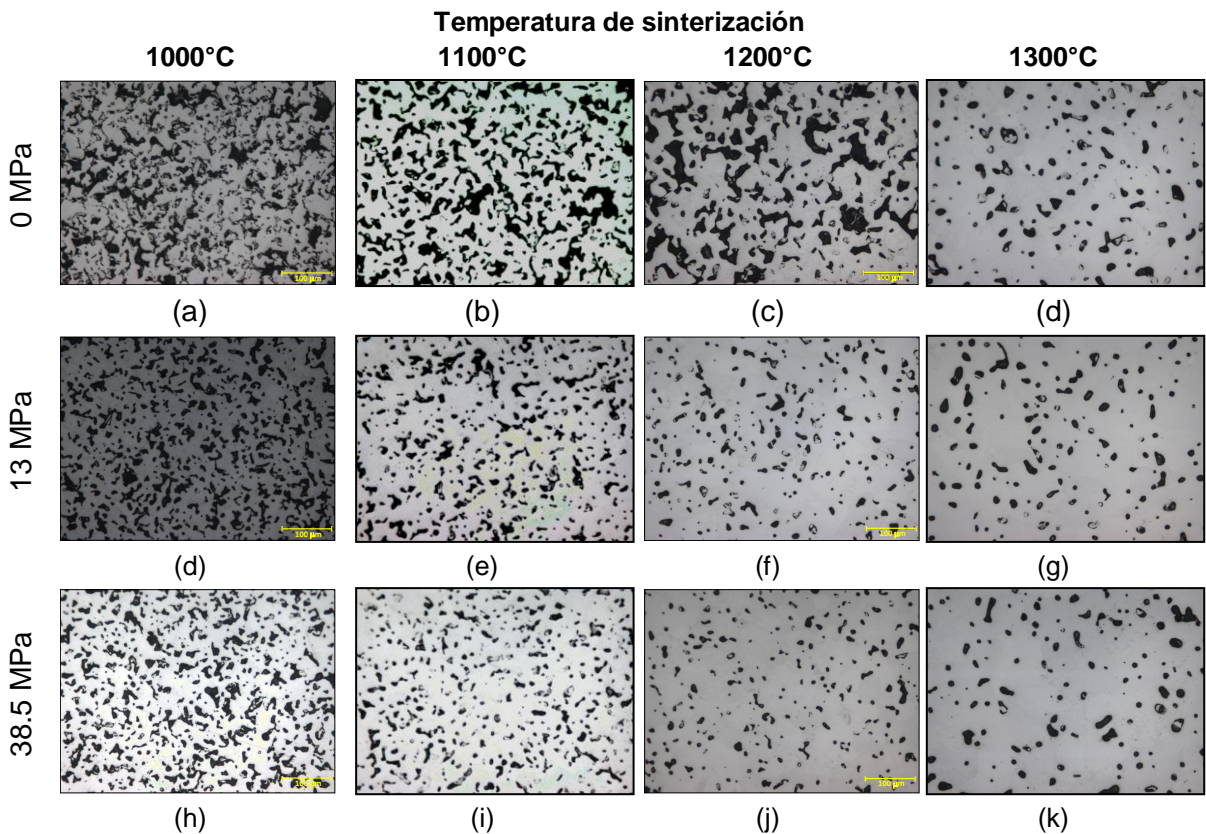


Figura 4-35. Micrografías tomadas a 20X para los compactos obtenidos con presiones de compactación de 0 MPa, 13 MPa y 38.5 y diferentes temperaturas de sinterización (a), (d) y (h) 1000°C; (b), (e) y (i) 1100°C; (c), (f) y (j) 1200°C; (d), (g) y (k) 1300°C.

Las Figura 4-36, Figura 4-37, Figura 4-38 y Figura 4-39, muestran los resultados del análisis estadístico de la distribución normal del tamaño de los poros, medida a partir del diámetro equivalente, para las presiones de compactación y temperaturas de sinterización evaluadas. De igual forma, en cada figura se incluye la información correspondiente a: la porosidad obtenida mediante el ensayo de Arquímedes (P_{Arq}), la porosidad obtenida mediante el análisis de imagen (PAI), el diámetro equivalente (D_{eq}), factor de forma de los poros (F_f), la distancia entre poros (λ) y el grado de interconectividad entre poros (C_{poro}).

En general, se observa que la porosidad y el tamaño de los poros se reducen al incrementar la presión de compactación y la temperatura de sinterización. Asimismo, es notable que la porosidad es más homogénea a medida que aumenta la temperatura, lo cual se ve reflejado en la reducción del ancho y altura de la campana de Gauss, lo cual representa una disminución de la variabilidad de los resultados, con respecto al diámetro equivalente promedio. Por ejemplo, la muestra obtenida a 1000°C y 0 MPa, Figura 4-36 (a), exhibe una distribución más heterogénea del tamaño de los poros, que aquella obtenida a la misma presión y 1300 °C. Igualmente, esta menor variabilidad de los resultados a medida que aumenta la temperatura se ve reflejada en la curva de frecuencia acumulada de las muestras, la cual refleja la ocurrencia de valores menores a un valor de referencia. En este caso se observa que las muestras obtenidas a elevadas temperaturas de sinterización y presiones de compactación alcanzan mucho más rápido los valores de diámetro equivalente promedio.

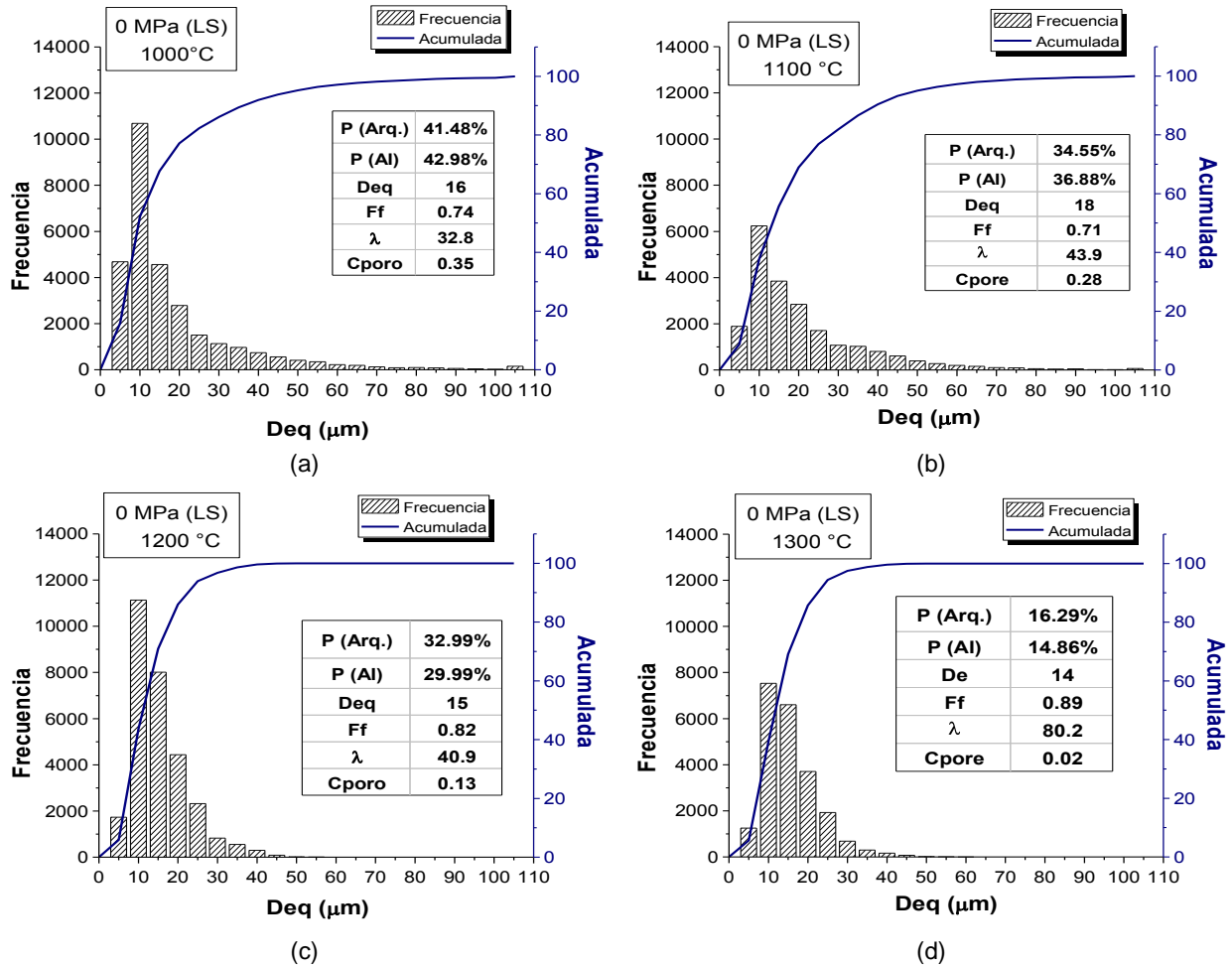


Figura 4-36. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas sin compactación previa (0 MPa LS) y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C y (d) 1300°C.

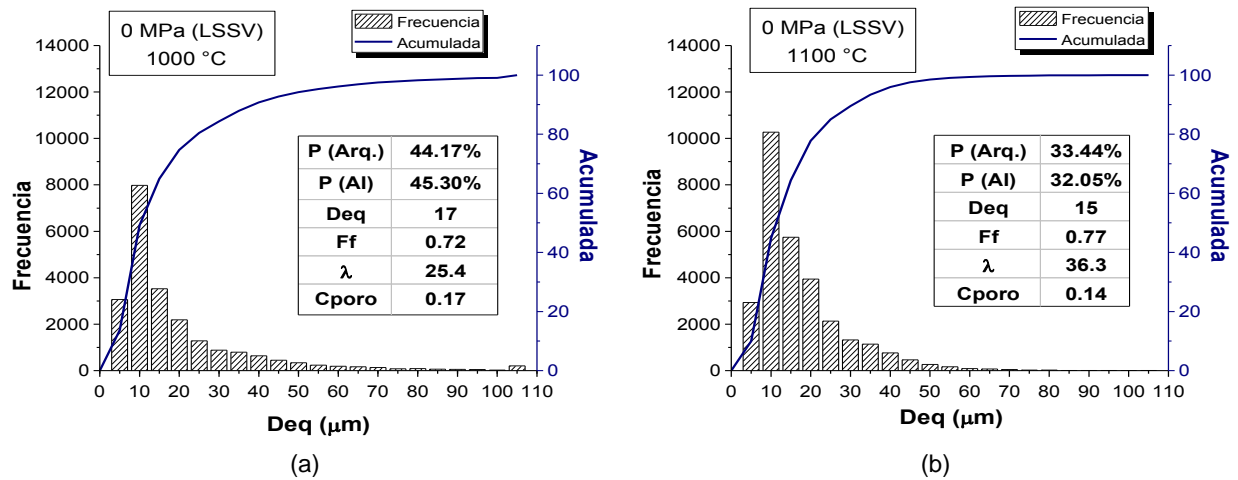


Figura 4-37. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas sin compactación previa (0 MPa LSSV) y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C.

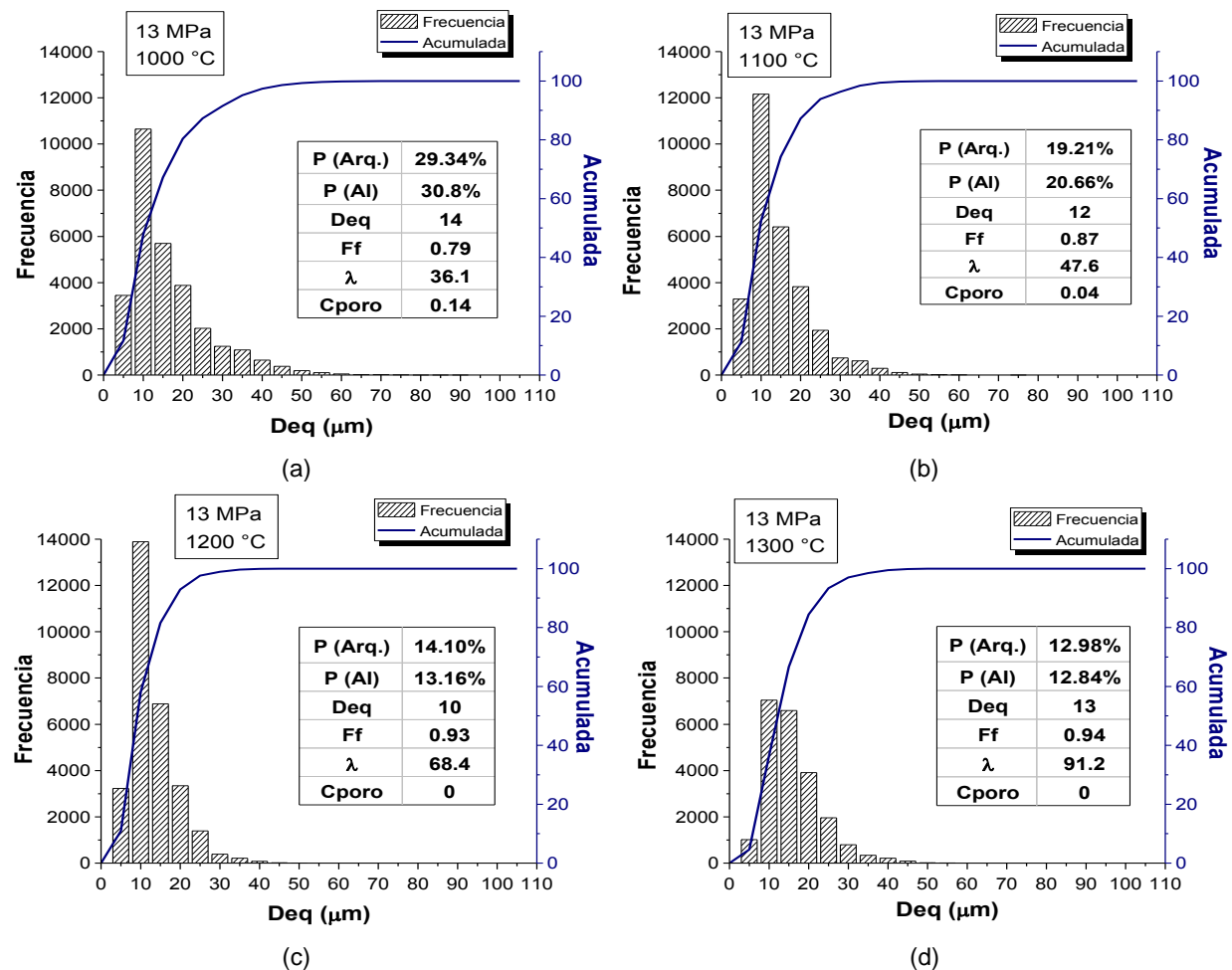


Figura 4-38. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas a bajas presiones de compactación (13 MPa) y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C y (d) 1300°C.

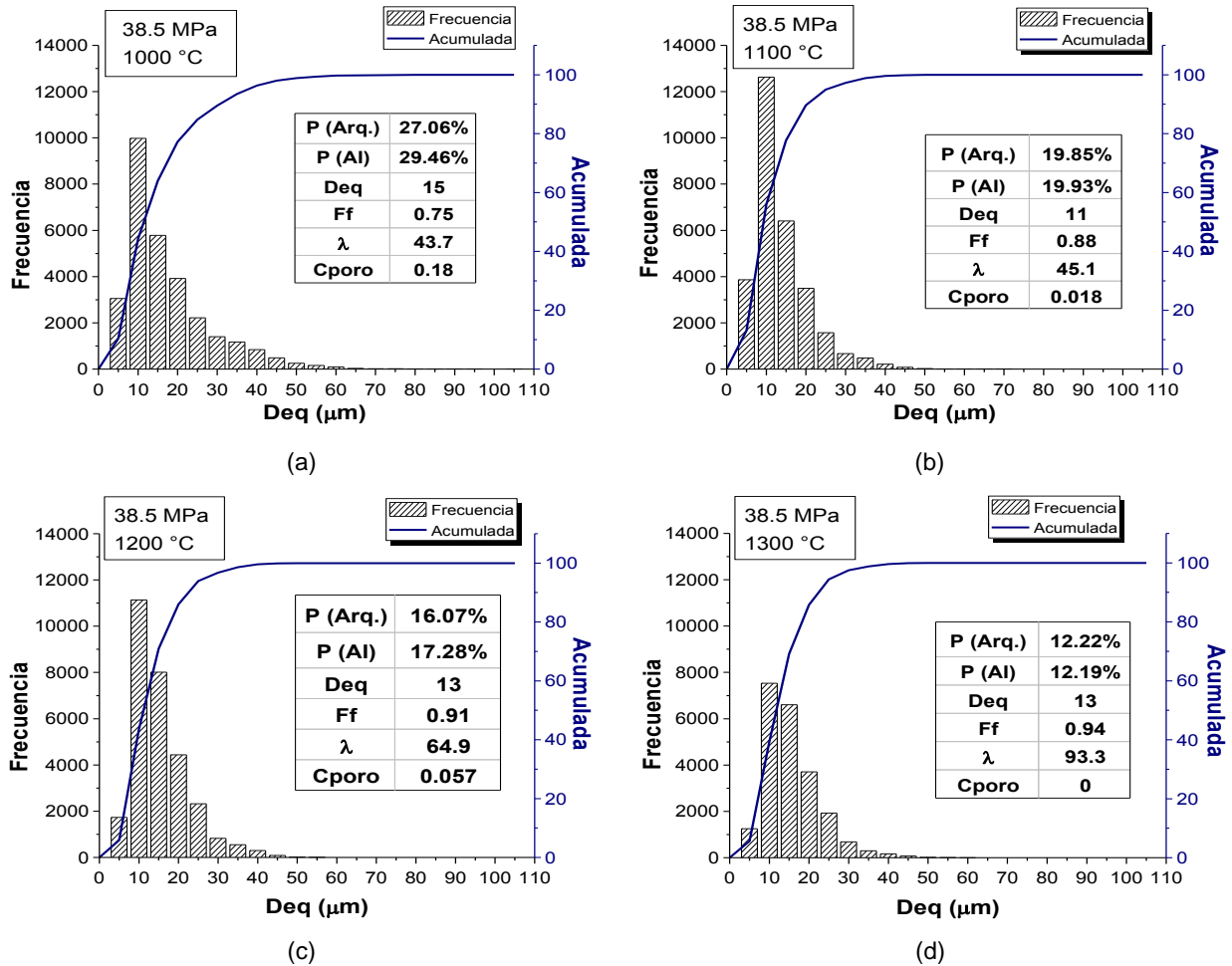


Figura 4-39. Distribución normal del tamaño de los poros para las muestras obtenidas a bajas presiones de compactación (38.5 MPa) y diferentes temperaturas de sinterización (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C y (d) 1300°C.

La presión de compactación también influye en el tamaño de los poros. Se observa que cuando la presión aumenta, la distribución del tamaño de los poros también se hace menos heterogénea, siendo mucho más marcado este hecho para el cambio de presión de 0 MPa y 13 MPa, y poco notable entre 13 MPa y 38.5 MPa. No obstante, la temperatura de sinterización tiene un efecto más significativo, es decir, hay mayor homogeneidad al aumentar la temperatura para una misma presión de compactación, que con aumentos de la presión para una misma temperatura como se muestra en la Figura 4-40. Estos resultados respaldan lo observado en las micrografías (Figura 4-35) donde se encontró una mayor influencia de la temperatura sobre la porosidad y una mayor diferencia de porosidades entre 0 y 13 MPa.

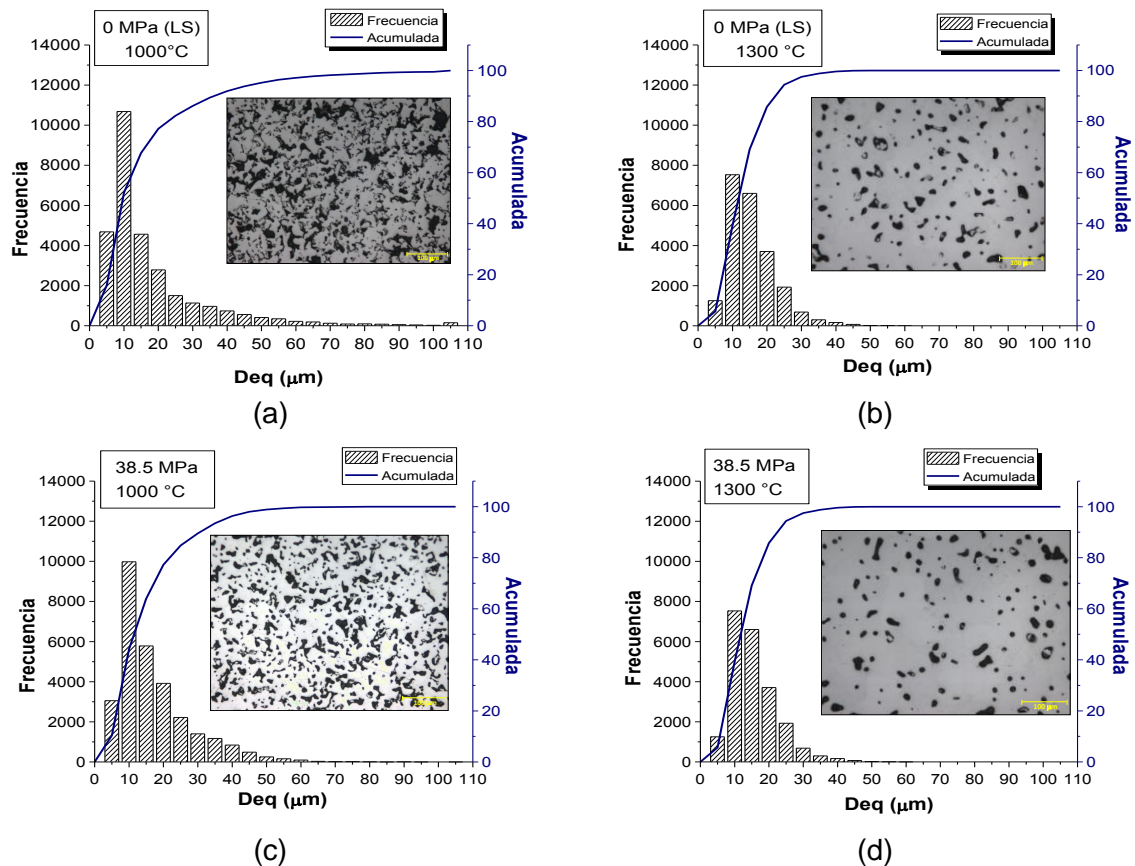


Figura 4-40. Distribución normal del tamaño de los poros (μm), para las muestras obtenidas con los valores extremos de temperatura y presión de compactación empleados en este apartado.

Las gráficas mostradas en las Figura 4-36, Figura 4-37, Figura 4-38 y Figura 4-39 también muestran un resumen de los resultados de la porosidad y los parámetros morfológicos de los poros obtenidos del análisis de imagen. Se observa que la porosidad obtenida por el método de Arquímedes y la obtenida por medio del análisis de imagen son similares. Las muestras más porosas (LS 1000°C) presentan poros con diámetros de hasta 70 μm , y conforme va disminuyendo la porosidad el diámetro equivalente se reduce (hasta 40 μm). Por lo tanto, este parámetro, al igual que la contigüidad entre poros, sigue la tendencia de la porosidad interconectada. Asimismo, es posible establecer que el tamaño promedio de los poros oscila entre 18 μm y 10 μm , siendo mayor para las muestras obtenidas a bajas presiones de compactación y bajas temperaturas de sinterización. Cabe resaltar que aunque para todas las muestras la moda estadística, es decir, el valor del D_{eq} que se repite con mayor frecuencia es de 10 μm , el tamaño promedio de los poros supera este valor. Por último, se observa que para valores altos de la temperatura de sinterización y de la presión de compactación, el tamaño de los poros no supera 45 μm y solo es posible obtener poros con un tamaño cercano a 100 μm para las muestras de 0 MPa, y sinterizadas a temperaturas de 1000°C, y 1100°C. Esto último es importante para posibilitar el crecimiento del hueso al interior del implante (*bone-ingrowth*).

Estos resultados sustentan numéricamente el análisis cualitativo realizado al observar las micrografías; esto es que la porosidad y el D_{eq} se reducen conforme aumenta la temperatura de sinterización y la presión de compactación.

La Figura 4-41 muestra el comportamiento de los parámetros morfológicos de los poros con respecto a la temperatura de sinterización y la presión de compactación. Se muestra una tendencia decreciente del diámetro equivalente tanto con la presión de compactación como con la temperatura, por lo tanto, como era de esperarse la porosidad no solo disminuye cuando se reduce el número de poros, sino también al disminuir el tamaño de éstos.

La Figura 4-41 (a) muestra que se produce un notable incremento del D_{eq} a 1100°C cuando la presión es 13 MPa, al igual que para el compacto de 38,5 MPa a 1200°C, debido a que hay un aumento en la coalescencia de los poros. La Figura 4-41 (b) pone en evidencia que para bajas presiones y temperaturas el contorno de los poros es más irregular (F_f en torno a 0,8) y conforme van incrementando dichos parámetros los poros son más redondeados, con un contorno más suave (F_f cercano a la unidad), lo cual corrobora lo observado en las micrografías. Por otro lado, en las Figura 4-41 (c) y (d) se observa que a medida que incrementan la temperatura y la presión, la distancia entre los poros (λ) aumenta y por ende la interconectividad entre poros (C_{poro}) se reduce, llegando a ser casi cero para las muestras compactadas y sinterizadas a 1300°C, indicando que la porosidad es cerrada (todos los poros aislados). Cabe resaltar que existe una marcada influencia de la temperatura sobre la distancia entre poros (λ), pues a medida que la temperatura aumenta, para una misma presión de compactación, se observa una diferencia bastante marcada entre una y otra muestra.

Lo anterior indica que, pequeños incrementos de temperatura afectan en gran medida la morfología y distribución de los poros, por lo cual se hace necesario encontrar un método para controlar la porosidad, el cual no se vea afectado de manera tan significativa por la temperatura.

La Tabla 4-8, muestra en resumen los resultados del análisis de imagen de las muestras obtenidas mediante la técnica PM convencional usando bajas presiones de compactación y llegando a los límites de esta técnica (*Loose Sintering*). Se observa en general, que la porosidad es mayor a bajas temperaturas y presiones de compactación. En este caso la se observa la fuerte influencia de la temperatura en la morfología y distribución de los poros.

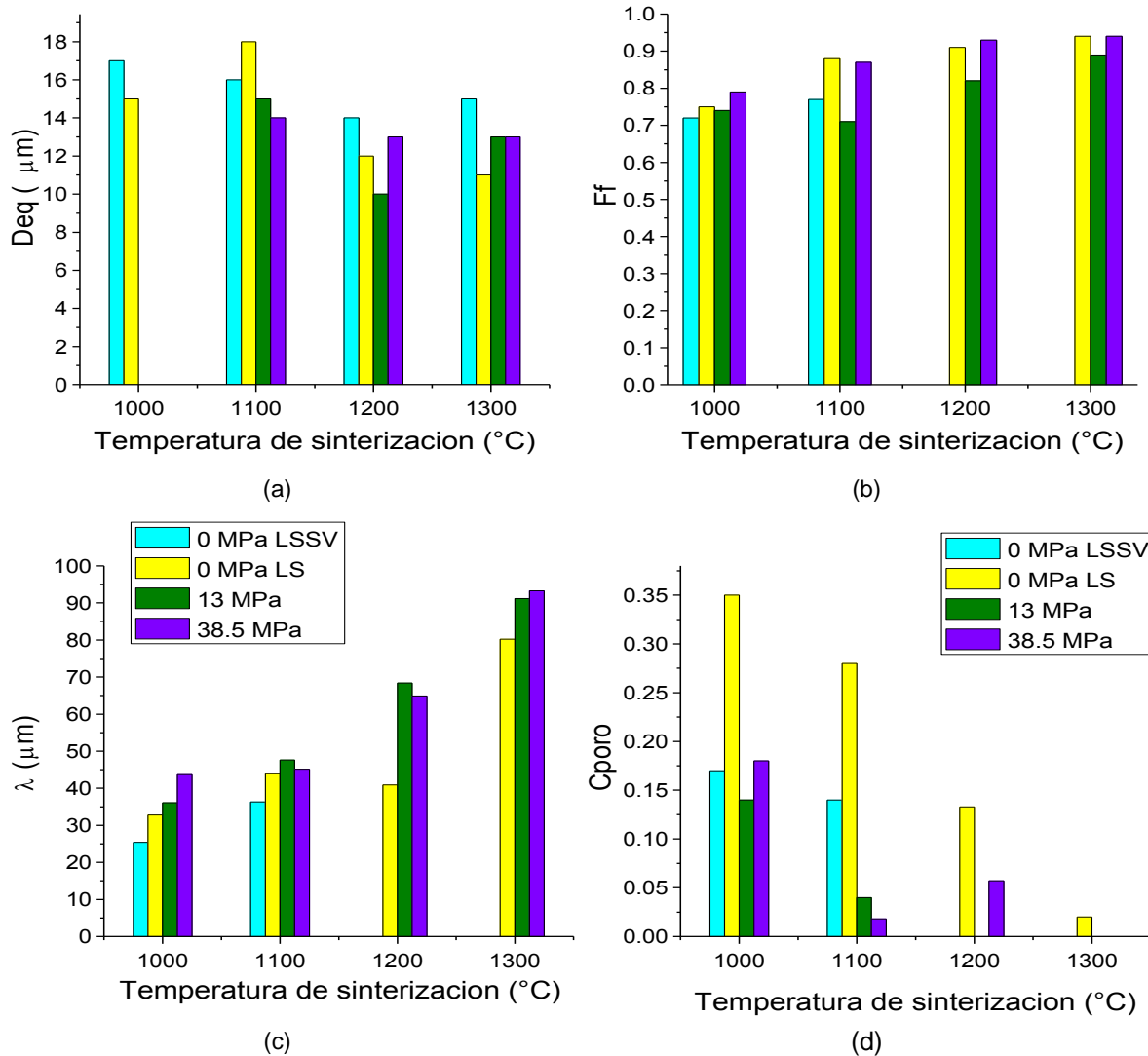


Figura 4-41. Influencia de la Temperatura de sinterización en la distribución y morfología de la porosidad para distintas presiones de compactación representada por los parámetros morfológicos: (a) Diámetro equivalente; (b) Factor de forma (c) distancia entre poros y (d) grado de interconectividad de los poros.

Tabla 4-8. Resumen de los parámetros morfológicos de los poros obtenidos mediante análisis de imagen. Se compara la porosidad obtenida por el método de Arquímedes con la porosidad obtenida mediante el análisis de imagen.

Temperatura de sinterización (°C)	Presión de compactación (MPa)	P arq (%)	P AI (%)	Ff	Deq (μm)	λ (μm)	C _{poro}
1000	0 (LSSV)	44.17	45.30	0.72	17	25.4	0.17
	0 (LS)	41.48	42.98	0.74	16	32.8	0.35
	13	29.34	30.8	0.79	14	36.1	0.14
	38.5	27.06	29.46	0.75	15	43.7	0.18
1100	0 (LSSV)	33.44	32.05	0.77	15	36.3	0.14
	0 (LS)	34.55	36.88	0.71	18	43.9	0.28
	13	19.21	20.66	0.87	12	47.6	0.04
	38.5	19.85	19.33	0.88	11	45.1	0.018
1200	0 (LSSV)	32.99	29.99	0.82	15	40.9	0.13
	0 (LS)	14.10	13.16	0.93	10	68.4	0
	13						
	38.5	16.07	17.28	0.91	13	64.9	0.057
1300	0 (LSSV)	16.29	14.86	0.89	14	80.2	0.02
	0 (LS)	12.98	12.84	0.94	13	91.2	0
	13						
	38.5	12.22	12.19	0.94	13	93.3	0

4.2.3 Evaluación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión uniaxial.

A partir de los ensayos de compresión se obtuvieron las curvas esfuerzo-deformación, las cuales permiten estudiar el comportamiento mecánico del titanio poroso obtenido mediante esta técnica.

La Figura 4-42 muestra las curvas de resistencia a la compresión-deformación obtenidas para la zona central de los compactos ensayados. En cada gráfica se mantiene fija la presión de compactación y se hace una variación en la temperatura de sinterización. Cada curva va acompañada por su respectivo valor de porosidad obtenida mediante el método de Arquímedes (inciso 4.2.1). El comportamiento mecánico observado es el de un material típicamente dúctil, con una amplia deformación plástica. Se observa que al aumentar la porosidad se reduce significativamente la resistencia y la rigidez del material, obteniéndose en algunos valores cercanos a la resistencia del hueso cortical (línea roja). En general, tanto la resistencia a la compresión y el límite elástico aumentan con la presión de compactación y la temperatura de sinterización, mientras que la ductilidad se reduce. El comportamiento del módulo de Young sigue la tendencia de la resistencia y del límite elástico, lo cual puede observarse como un aumento de la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en la zona elástica. Esto se debe a que al incrementar la temperatura, la porosidad es menor, por ende se obtiene una mayor resistencia del compacto y mayor es su límite elástico (aumenta la resistencia a la fluencia) y su rigidez.

Las Figura 4-42 (a) y (b), muestran las curvas esfuerzo-deformación de las muestras fabricadas por la técnica de *loose-sintering*. En estas figuras se observa que mediante esta técnica es posible lograr valores de resistencia cercanos a los del hueso cortical (línea punteada color rojo). Estos valores se alcanzan dentro de un rango de temperaturas entre 1000 y 1200 °C. Por su parte, las Figura 4-42 (c) y (d), muestran las curvas esfuerzo-deformación de las muestras obtenidas a bajas presiones de compactación. Se observa que al aumentar la temperatura se produce una reducción de la ductilidad del material, aunque el módulo de Young parece ser casi el mismo (es decir las propiedades en el rango elástico son similares) excepto para la muestra de 13 MPa con 1000 °C, donde se observa una reducción del módulo de Young, con respecto a las demás curvas. Sin embargo, cabe resaltar que aunque la pendiente en la zona elástica es similar, el límite elástico y la resistencia a la cedencia aumentan al incrementarse la temperatura de sinterización.

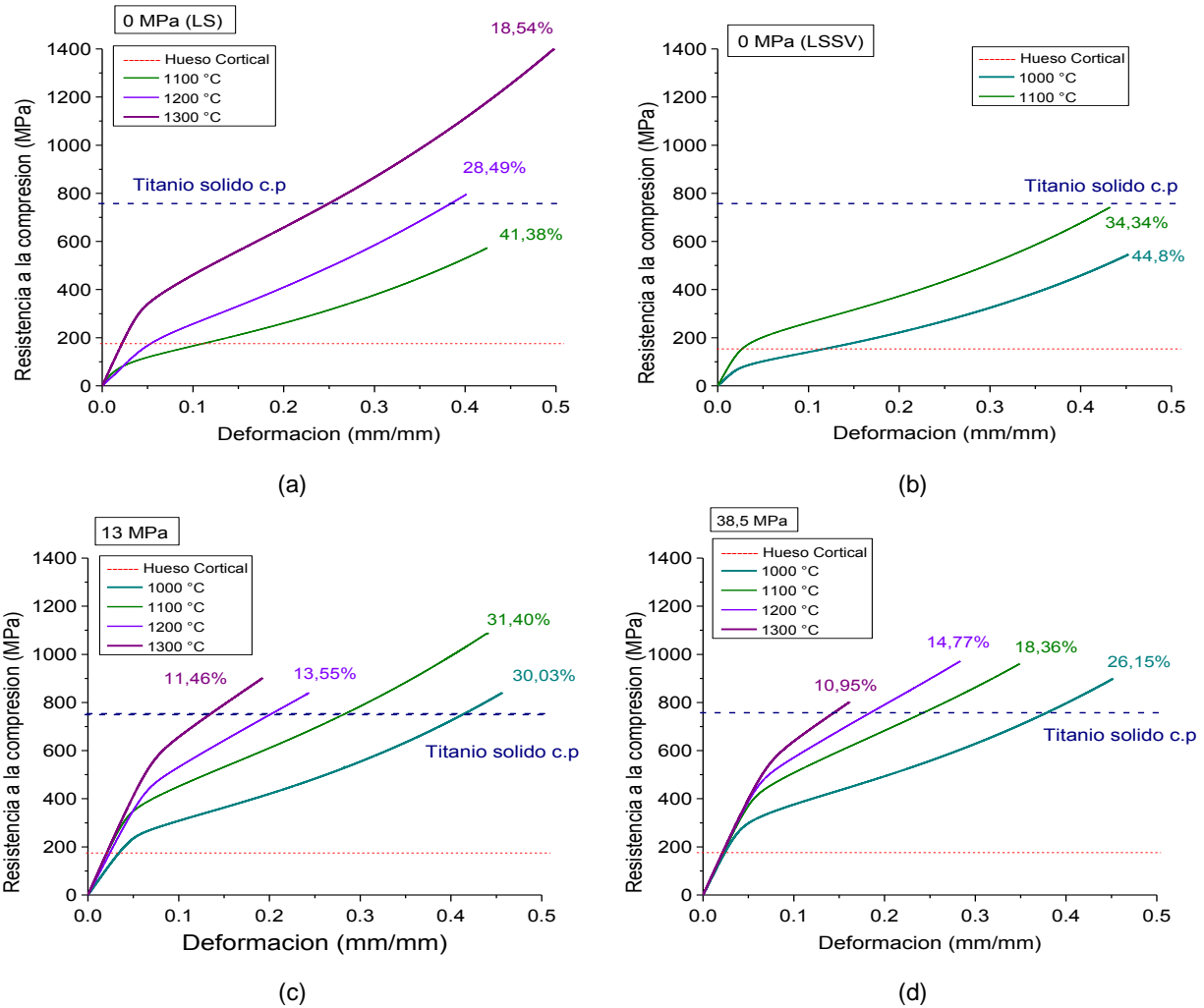


Figura 4-42. Curvas esfuerzo vs deformación en función de la temperatura para las presiones de compactación estudiadas: (a) 0 MPa LS (b) 0 MPa LSSV, (c) 13 MPa y (d) 38.5 MPa.

La Figura 4-43 muestra la influencia de la porosidad sobre la rigidez de los compactos ensayados. Se observa que el valor más bajo de la rigidez (9.56 GPa) se obtiene mediante la técnica de *loose sintering* (0 MPa) con una temperatura de 1000°C, es decir los valores límites de presión y temperatura evaluados en esta TESIS DOCTORAL. Sin embargo, es un hecho que para esta condición la resistencia es notablemente baja (Figura 4-44), por lo cual el material no puede ser empleado para el reemplazo del hueso cortical. Otros valores de rigidez favorables desde el punto de vista de la aplicación del hueso cortical son los obtenidos bajo las condiciones de presión de 13 MPa y 38.5 MPa, a una temperatura de 1000°C (12.47 y 19.27 GPa, respectivamente). No obstante, para estos casos la resistencia excede el valor de la resistencia del hueso cortical.

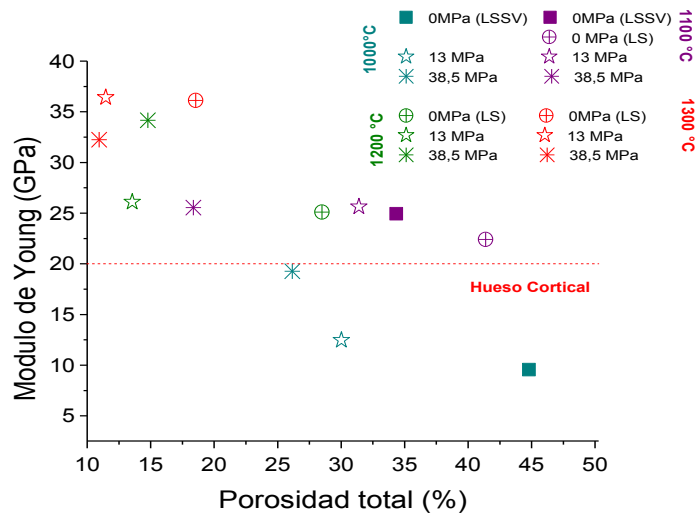


Figura 4-43. Influencia de la porosidad total en el comportamiento mecánico de los compactos.

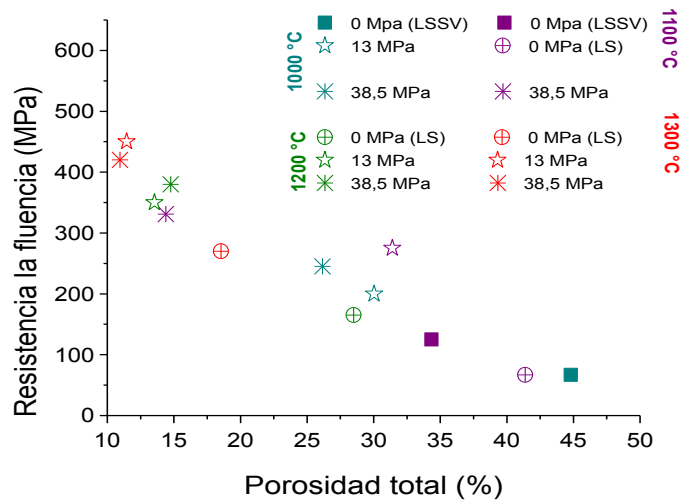


Figura 4-44. Resistencia a la fluencia vs porosidad total obtenida por el método de Arquímedes.

La Tabla 4-9 resume los valores estimados tanto del módulo de Young del ensayo de compresión E_c como del límite elástico σ_y para cada temperatura de sinterización y presión de compactación. Se observa que es posible reducir la rigidez a niveles cercanos a los del hueso cortical (20 GPa. Los valores más cercanos se obtienen con loose *sintering* dentro el rango de temperaturas entre 1000 y 1200 °C. Asimismo, a bajas presiones se obtienen valores de la resistencia a cedencia cercanos a los del hueso, aunque para estos el módulo de Young es menor al del hueso cortical. Y en aquellas muestras donde se obtuvo un valor del módulo de Young similar al del hueso, la resistencia a la cedencia es mayor a la requerida para esta aplicación. Sin embargo, se logró reducir sustancialmente la resistencia comparada con la del Ti c.p sin porosidad. Cabe resaltar que los valores de porosidad conducentes a lograr un módulo de rigidez cercano al del hueso cortical, obtenidos mediante esta técnica, se encuentran dentro del rango de porosidades mencionado en la literatura (30-50%).

Tabla 4-9. Módulo de Young del ensayo de compresión y límite elástico para cada temperatura de sinterización.

Temperatura de sinterización (°C)	Presión de compactación (MPa)	Porosidad (%)	E_c (GPa)	σ_y (MPa)
1000	0 (LSSV)	44,8	9,56	66.7
	13	30,03	12,47	200
	38.5	26,15	19,27	245
1100	0 (LSSV)	34,34	24,93	125
	0 (LS)	41,38	22,4	67
	13	31,40	25,64	275
	38,5	18,36	25,55	331
1200	0 (LS)	28,49	25,11	165
	13	13,55	26,1	350
	38,5	14,77	34,16	380
1300	0 (LS)	18,54	36,13	270
	13	11,46	36,42	450
	38,5	10,95	32,25	420

4.2.4 Cálculo del módulo de Young obtenido a partir de la porosidad y el factor de forma.

La Figura 4-45 muestra gráficamente los resultados de la porosidad contra el módulo de Young calculado mediante la relación de Nielsen (ecuación (4-1)), para los distintos valores de la temperatura de sinterización y la presión de compactación empleados. Se observa que al aumentar la temperatura se incrementa el módulo de Young de los compactos porosos. La gráfica muestra una tendencia decreciente del módulo de Young de los compactos porosos, obtenido mediante la relación de Nielsen, con el aumento de la porosidad. Se observa que los valores más bajos del módulo de Young se obtienen para temperaturas entre 1000 y 1200°C y bajas presiones, mientras que los valores más altos se obtienen a 1300 °C. El valor más bajo del módulo de Young calculado mediante la relación de Nielsen (24.68 GPa) se logró para las probetas con mayor porosidad, esto es, las muestras obtenidas a 1000°C y *loose sintering* (0 MPa), correspondiente a una porosidad cercana al 49%. Lo anterior coincide con lo encontrado en el apartado anterior, aunque estos valores están por encima de los estimados mediante el ensayo de compresión.

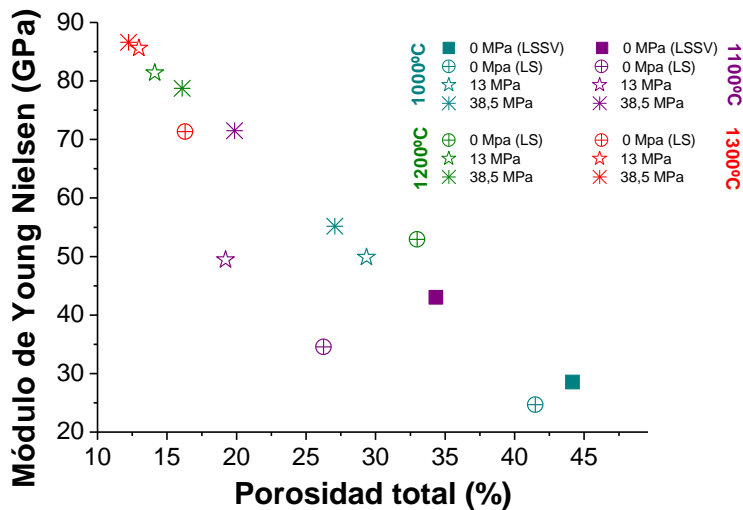


Figura 4-45. Módulo de Young calculado mediante la relación de Nielsen frente porosidad total.

La Tabla 4-10 resume los valores del módulo de Young del compacto poroso calculado a partir de la cuenta la relación de Nielsen (Ecuación (4-1)).

Tabla 4-10. Módulo de Young de los compactos porosos obtenido mediante la relación de Nielsen (E_p).

Temperatura de sinterización (°C)	Presión (MPa)	Porosidad total (%)	Ff	Ep (GPa)
1000	0 (LSSV)	44,8	0,72	28,5443755
	0 (LS)	48,74	0,74	24,6774787
	13	30,03	0,79	49,8726469
	38,5	26,15	0,75	55,1820152
1100	0 (LSSV)	34,34	0,77	43,0117076
	0 (LS)	41,38	0,71	32,3343045
	13	31,4	0,87	49,4455954
	38,5	18,36	0,88	71,5252533
1200	0 (LS)	28,49	0,82	52,9396849
	13	13,55	0,93	81,3796426
	38,5	14,77	0,91	78,7552494
1300	0 (LS)	18,54	0,89	71,3579092
	13	11,46	0,94	85,6064456
	38,5	10,95	0,94	86,6234846

4.2.5 Evaluación del módulo de Young dinámico por ultrasonidos.

La medición del módulo de Young dinámico mediante la técnica de ultrasonidos se realizó en la zona central de las probetas, pues estas proporcionan resultados más confiables debido a que la porosidad en esta zona es más homogénea.

La Figura 4-46 representa gráficamente los resultados obtenidos mediante esta técnica. Se observa que el módulo de *Young* se reduce a medida que aumenta la porosidad. Este hecho se debe a que los poros además de reducir el área efectiva resistente, actúan como concentradores de tensiones produciendo una reducción en la resistencia mecánica del material. Se encontró que es posible lograr valores cercanos del módulo de Young necesarios para el reemplazo del hueso (20 GPa), cuando la porosidad es del 48%, la cual corresponde a las condiciones de 1000°C y *loose sintering*, es decir la mínima temperatura y presión usadas hasta ahora. Por otro lado, a partir de la curva de regresión realizada a los datos de la Figura 4-46, se obtuvo una relación entre la porosidad y el módulo de Young, representada por la ecuación (4-3):

$$E_d = 96,214e^{-0,028 \cdot P} \quad (4-3)$$

Donde E_d , es el módulo de Young dinámico obtenido por ultrasonidos y P es la porosidad obtenida mediante el método de Arquímedes.

La Tabla 4-11 resume los valores obtenidos del módulo de *Young* para cada una de las muestras.

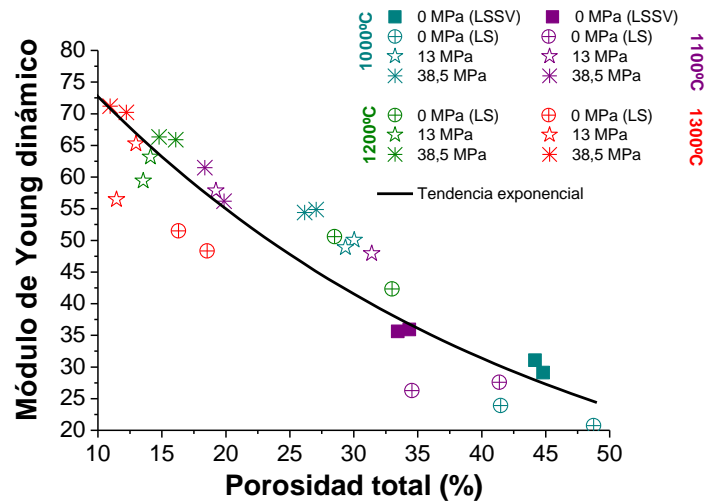


Figura 4-46. Influencia de la porosidad total en la rigidez de los compactos.

Tabla 4-11. Módulo de Young dinámico para cada presión de compactación y temperatura de sinterización.

Temperatura de sinterización (°C)	Presión (MPa)	Porosidad total (%)	Módulo de Young (GPa)
1000	0 (LSSV)	44,1728	31,0648788
	0 (LSSV-X)	44,8006	29,10098
	0 (LS)	48,7472	20,75211
	0 (LS-X)	41,4805	23,8993116
	13	30,0363	50,0578068
	13 (X)*	29,3438	48,8662602
	38.5	26,1505	54,4109152
38.5 (X)*	27,0656	54,8793248	
1100	0 (LSSV)	34,3466	35,913627
	0 (LSSV-X)	33,4488	35,6196751
	0 (LS)	34,5517	26,2590972
	0 (LS-X)	41,3856	27,5772318
	13	19,2149	57,8523723
	13 (X)*	31,4020	47,9424932
	38.5	19,8556	56,1868426
38.5 (X)*	18,3607	61,5005911	
1200	0 (LS)	32,9906	42,3174254
	0 (LS-X)	28,4956	50,584292
	13	14,1095	63,1669991
	13 (X)*	13,5505	59,4011052
	38.5	14,7725	66,3392489
	38.5 (X)*	16,0778	65,9124225
1300	0 (LS)	18,5454	48,3294791
	0 (LS-X)	16,2979	51,4909305
	13	11,4600	56,4431144
	13 (X)*	12,9812	65,256197
	38.5	12,2278	70,2304895
	38.5 (X)*	10,9559	71,1935886

* La X que se encuentra después de la nomenclatura significa que esta es una réplica.

4.2.6 Comparación de los resultados del módulo de Young con el módulo de Young calculado por la relación de Nielsen.

El apartado 4.1.6 muestra que el módulo de Young obtenido mediante ultrasonidos muestra un mejor ajuste con respecto al módulo calculado por la relación de Nielsen, para las probetas obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional.

Las Figura 4-47 y Figura 4-48 y comparan los resultados de las mediciones del módulo de Young obtenidos mediante los ensayos de compresión y la técnica de ultrasonidos contra los resultados calculados mediante la relación de Nielsen. Se observa que existe una mayor dispersión de los datos estimados a partir del ensayo de compresión con respecto a los resultados calculados mediante la relación de Nielsen. La Figura 4-47 muestra que los resultados obtenidos mediante el ensayo de compresión están por debajo de los calculados mediante la relación de Nielsen. La Figura 4-48 compara los resultados del módulo de Young dinámico obtenido por ultrasonidos con respecto al módulo de Young calculado mediante la relación de Nielsen. Se observa que existe un mejor ajuste entre estos valores, salvo en los compactos sinterizados a 1200°C y 1300°C, donde el módulo calculado por ultrasonidos es mayor que el calculado mediante la relación de Nielsen.

Los resultados anteriormente analizados coinciden con lo obtenido en el apartado 4.1.6, donde se observó un mejor ajuste de los resultados del módulo de Young obtenido mediante ultrasonidos con respecto a los valores calculados mediante la relación de Nielsen. Por ello, se puede afirmar que la mejor técnica para la obtención del módulo de Young de los compactos de titanio poroso es la técnica de ultrasonidos.

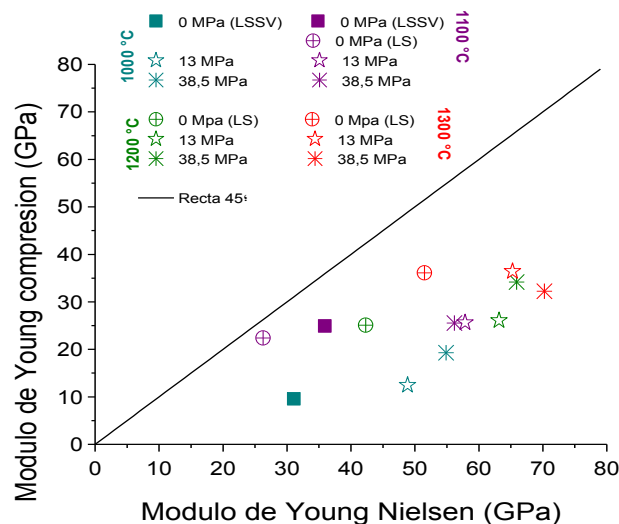


Figura 4-47. Comparación entre la relación entre el módulo de Young obtenido mediante el ensayo de compresión y el calculado mediante la relación de Nielsen para las muestras.

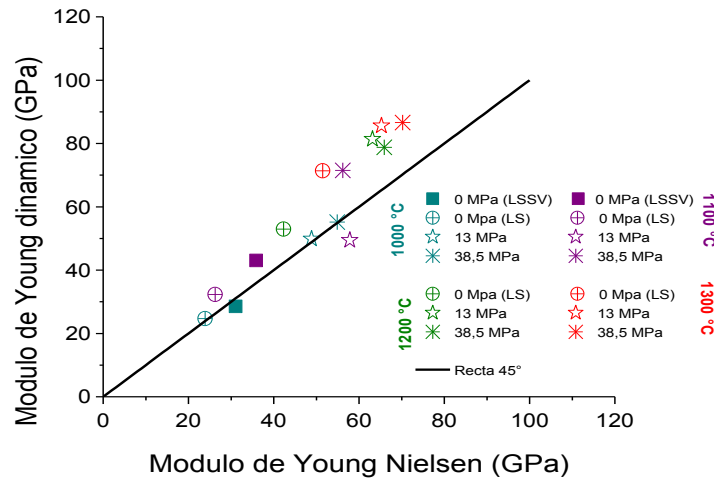


Figura 4-48. Comparación entre el módulo de Young obtenido mediante ultrasonidos y el módulo de Young calculado mediante la relación de Nielsen.

4.2.7 Comparación de los valores del Módulo de Young dinámico obtenidos mediante la pulvimetalurgia convencional

La Figura 4-49 es una representación de los valores del módulo de Young de los compactos fabricados mediante la técnica de la pulvimetalurgia convencional (apartado 4.1) incluyendo los obtenidos mediante *loose sintering* (0 MPa), 13 MPa y 38.5 MPa. Se observa que para presiones de compactación bajas (0MPa, 13 MPa, 38.5 MPa), la porosidad aumenta y por ende se reduce la rigidez de los compactos. Se observa que es posible obtener valores del módulo de Young cercanos a la rigidez del hueso cortical (20 GPa) bajo condiciones de 0 MPa y 1000°C, los cuales representan los límites de presión y temperatura de sinterización propuestos por esta técnica.

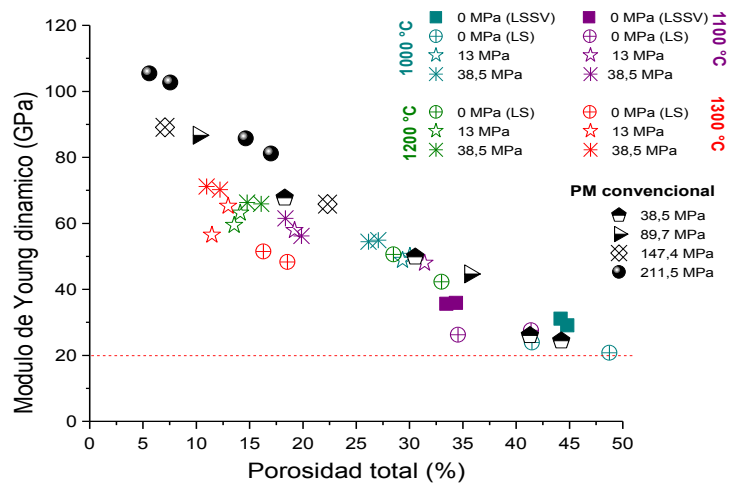


Figura 4-49. Comparación de los módulos de Young frente a la porosidad total calculada por Arquímedes de las muestras obtenidas mediante PM convencional y no convencional (uso de espaciadores).

4.2.8 Resumen de los resultados

Los resultados obtenidos mediante esta técnica señalan que:

- Los límites de porosidad obtenidos mediante la técnica de *loose sintering* (48% aprox.) son mayores que los obtenidos mediante la técnica de PM convencional (39% aprox.). Estos valores fueron alcanzados para las condiciones más bajas de presión y temperatura, es decir, una presión de compactación de 0 MPa (*loose sintering*) y temperaturas de sinterización de 1000 y 1100 °C.
- La porosidad disminuye cuando la presión de compactación y la temperatura de sinterización aumentan. Al igual que en el caso anterior se observa que a bajas temperaturas y presiones de compactación la porosidad es del tipo interconectada, cuando la temperatura aumenta, se observan poros pequeños, aislados y redondeados y algunos poros de mayor tamaño.
- El tamaño promedio de los poros obtenido mediante esta técnica oscila entre 18 μm y 10 μm , siendo mayor para las muestras obtenidas a bajas presiones de compactación y bajas temperaturas de sinterización. Cabe resaltar que aunque para todas las muestras la moda estadística, es decir, el valor del D_{eq} que se repite con mayor frecuencia es de 10 μm , el tamaño promedio de los poros supera este valor. Por último, se observa que para valores altos de la temperatura de sinterización y de la presión de compactación, el tamaño de los poros no supera 45 μm y solo es posible obtener poros con un tamaño cercano a 100 μm para las muestras de 0 MPa, y sinterizadas a temperaturas de 1000°C, y 1100°C. Esto último es importante para posibilitar el crecimiento del hueso al interior del implante (*bone- ingrowth*).
- Para conseguir la rigidez del hueso cortical (20 GPa) utilizando esta técnica, es necesario emplear una temperatura de sinterización de 1000°C y una presión de compactación de 0 MPa, es decir los límites de la PM convencional.
- Otro aspecto importante para resaltar es el amplio rango de valores de módulo de *Young* que han sido obtenidos por esta técnica. Esta gama de valores implica que hay una vía para la fabricación de nuevos implantes con una rigidez gradiente utilizando únicamente la técnica de PM convencional.

Trabajos futuros. La resistencia mecánica de los compactos obtenidos bajo dicha condición es pobre, con lo cual se hace necesario implementar una ruta de procesamiento que permita lograr un balance entre la resistencia y la rigidez de los compactos, logrando una elevada porosidad, pero empleando mayores temperaturas que las ya mencionadas, para mejorar la calidad de los cuellos de sinterización y por ende la resistencia mecánica del material poroso.

4.3 Aplicación de la técnica de espaciadores “*Space-Holder Technique*” en la fabricación de Titanio poroso.

4.3.1 Evaluación preliminar de la eliminación del espaciador

El primer paso para la eliminación del espaciador es la selección de una probeta con una condición de parámetros de procesamiento intermedia (40% vol., prensadas a 600 MPa), como se muestra en la Figura 3-53 de la sección 3.5.4 del presente documento. Las condiciones iniciales estudiadas para remover la sal de las muestras en verde consisten en una inmersión en agua en estado de agitación a temperatura ambiente por ciclos de ½ h.

La Figura 4-50 (a) muestra el porcentaje de masa relativa (Ti+NaCl) de una muestra en verde versus los ciclos consecutivos de inmersión. Los resultados indican que la disolución del espaciador se alcanza en un tiempo aproximado de 5 h de inmersión en agua destilada. Son necesarios 10 ciclos para completar la disolución del espaciador, en los cuales el compacto es sumergido, secado y pesado; la aplicación de ciclos adicionales muestra que no hay pérdida de espaciador. La Figura 4-50 (b) presenta una inspección visual de la integridad estructural de la muestra. Esta imagen revela que se ha logrado una buena integridad estructural de la muestra en verde, es decir la muestra mantiene su geometría cilíndrica, con bordes y paredes bien definidas, sin pérdida aparente de material). Esto indica que no ocurrió una pérdida significativa de Ti c.p, durante el proceso de eliminación de la sal. La Figura 4-50 (c) ilustra la microestructura porosa obtenida después de la sinterización, se observa una porosidad homogénea (35.2%), en la cual predominan poros de contorno suave sobre aquellos poros de aspecto equiaxial similar a los granos de NaCl.

Los resultados anteriores sugieren la conveniencia de usar los mismos parámetros para el resto de mezclas. Sin embargo, los resultados para las condiciones más críticas (70% vol., 200 MPa y 800 MPa) muestran una pobre integridad estructural (Figura 4-51), es decir, no se mantiene la geometría del compacto y existe una pérdida de material que deteriora los bordes y paredes del mismo, no solo para la presión de compactación más baja, sino también para el valor de la presión más alta: esto indica que hubo un factor diferente a la presión de compactación que afectó la integridad estructural de los compactos. En este sentido, el colapso de la matriz de titanio está asociado tanto con la agitación del agua como con la manipulación de las muestras, por lo tanto, se realizaron las siguientes pruebas con agua en estado de reposo y reducir al máximo la manipulación de las mismas.

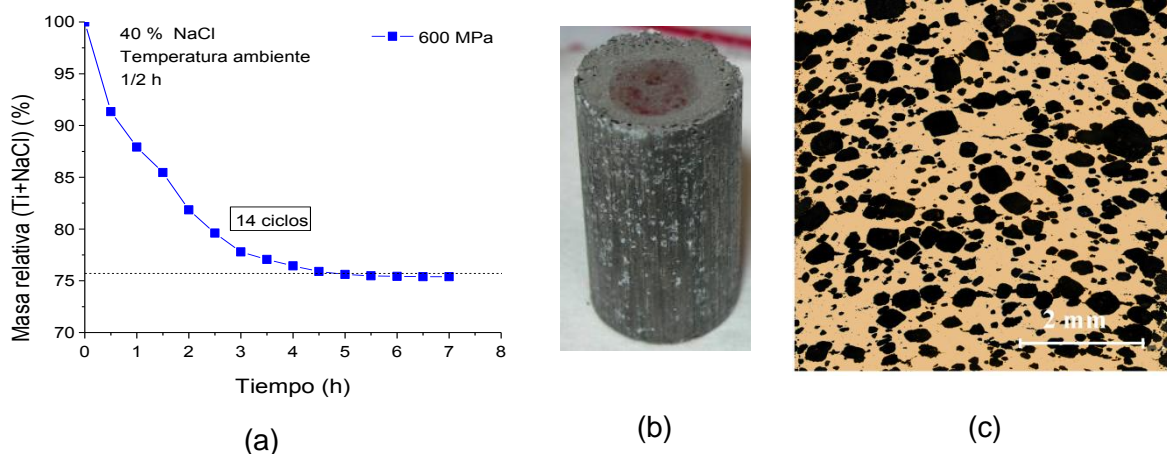


Figura 4-50. Muestra con 40% en vol. de NaCl, compactada a 600 MPa: (a) tasa de disolución; (b) aspecto de la muestra en verde después del proceso de disolución, se observa una buena integridad estructural; (c) microscopía óptica de la sección transversal de la muestra mostrando la porosidad obtenida después del sinterizado.

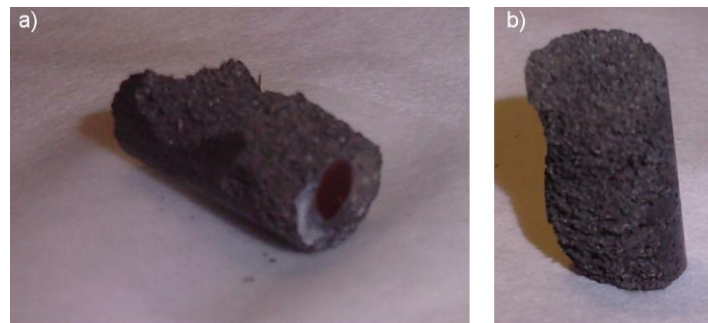


Figura 4-51. Muestras en verde con una pobre integridad estructural después del proceso de eliminación de la sal (70% en vol. de NaCl), compactadas a: (a) 200 MPa; (b) 800 MPa.

4.3.2 Optimización del proceso de eliminación del espaciador

Las Figura 4-52 Figura 4-53 muestran el efecto de los ciclos de inmersión (1/2, 2 y 4 h), la presión de compactación (200, 400, 600 y 800 MPa) y la proporción del espaciador (60 y 70 % vol.) en la velocidad de disolución de la sal. Como puede observarse, las curvas muestran una caída exponencial de la masa relativa con el tiempo, correspondiente a la eliminación del espaciador, encontrándose la misma tendencia para todas las condiciones: las muestras en verde compactadas con la menor presión (200 MPa) requieren de tiempos más cortos de disolución del NaCl, independientemente de la proporción de espaciador y del tiempo de los ciclos de inmersión. Este comportamiento es una consecuencia lógica de la mayor porosidad de estas muestras asociada a una menor presión de compactación.

Lo anterior pone en evidencia que el efecto de la presión de compactación es menos significativo cuando incrementa el contenido de espaciador y el tiempo de los ciclos de

inmersión. Asimismo, es claro que la velocidad de disolución aumenta con el contenido de espaciador (NaCl), para todas las condiciones evaluadas. En este contexto, un primer análisis de la influencia de los ciclos de inmersión en el proceso de disolución de la sal indica que este efecto es mucho más marcado para los ciclos de inmersión de tiempo corto (1/2 h). No obstante, desde un punto de vista práctico, se considera que: 1) ciclos de inmersión de tiempo más corto (mayor número de ciclos de inmersión) involucran un mayor riesgo de colapso de las muestras en verde o incluso pérdidas de Ti. Ambos eventos están asociados a la manipulación de las muestras y al fenómeno de tensión superficial; y 2) considerando el tiempo real del proceso (ciclos de inmersión + tiempo requerido para el secado y pesado de las muestras), se concluye que la mejor opción es usar ciclos de inmersión de 4 h.

Los resultados confirman el importante papel del contenido del espaciador (NaCl) en la porosidad y la estabilidad estructural de las muestras, además de las observaciones previas. Cabe resaltar que en todas las condiciones experimentales se alcanzó el estado de saturación de la masa relativa de las muestras en verde (Ti + % NaCl). Sin embargo, a pesar de que los valores obtenidos estuvieron muy cerca de lo deseado, se observa que en algunas condiciones no se logró la completa disolución de la sal, indicando que la sal restante quedó atrapada dentro de la porosidad cerrada. Este fenómeno fue más significativo a medida que se incrementaba la presión de compactación y el tiempo del ciclo de inmersión, y al reducir el porcentaje de espaciador. Luego, la desviación del peso final con respecto a la masa de Ti buscada, puede atribuirse a la pérdida de una pequeña cantidad de matriz metálica, lo cual es más notable para bajas presiones de compactación, altos contenidos de Ti y una manipulación excesiva. Con respecto a contenido residual de NaCl, este puede ser removido total o parcialmente durante la etapa de sinterización (ver discusión más adelante).

Las Figura 4-52 (a) Figura 4-53 muestran que las muestras obtenidas a bajas presiones de compactación muestran una mayor tasa de disolución del espaciador, comparadas con las obtenidas a altas presiones. Esto se debe a que existe mayor camino libre entre las partículas, que permite la salida del espaciador. Sin embargo, se observa que en estas hay una caída de la masa relativa por debajo del valor de estabilización. Esto presenta un riesgo en cuanto a la integridad estructural de las muestras.

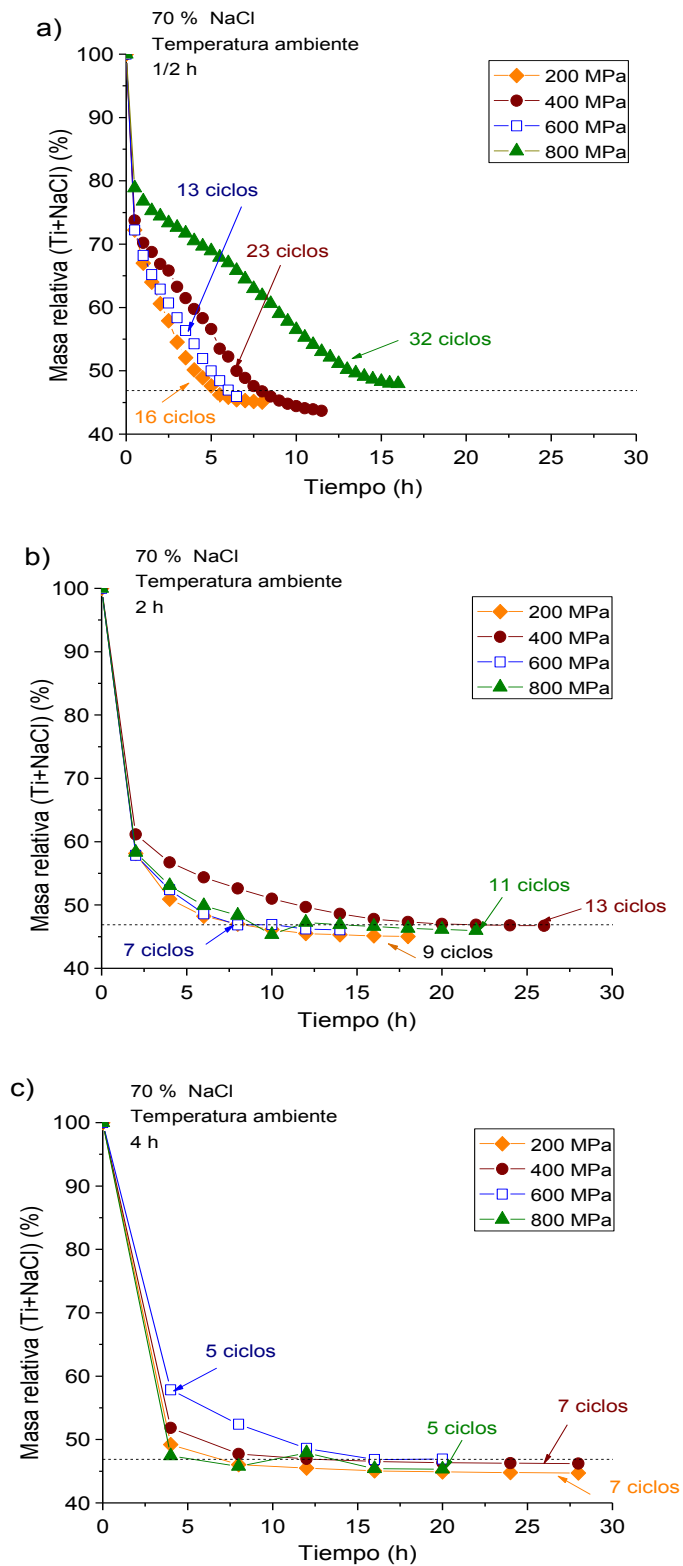


Figura 4-52. Velocidad de disolución de las muestras (70 % vol. NaCl), compactadas de 200 – 800 MPa, para diferentes tiempos de inmersión por ciclo sin agitación: (a) ½ h; (b) 2 h; y (c) 4 h.

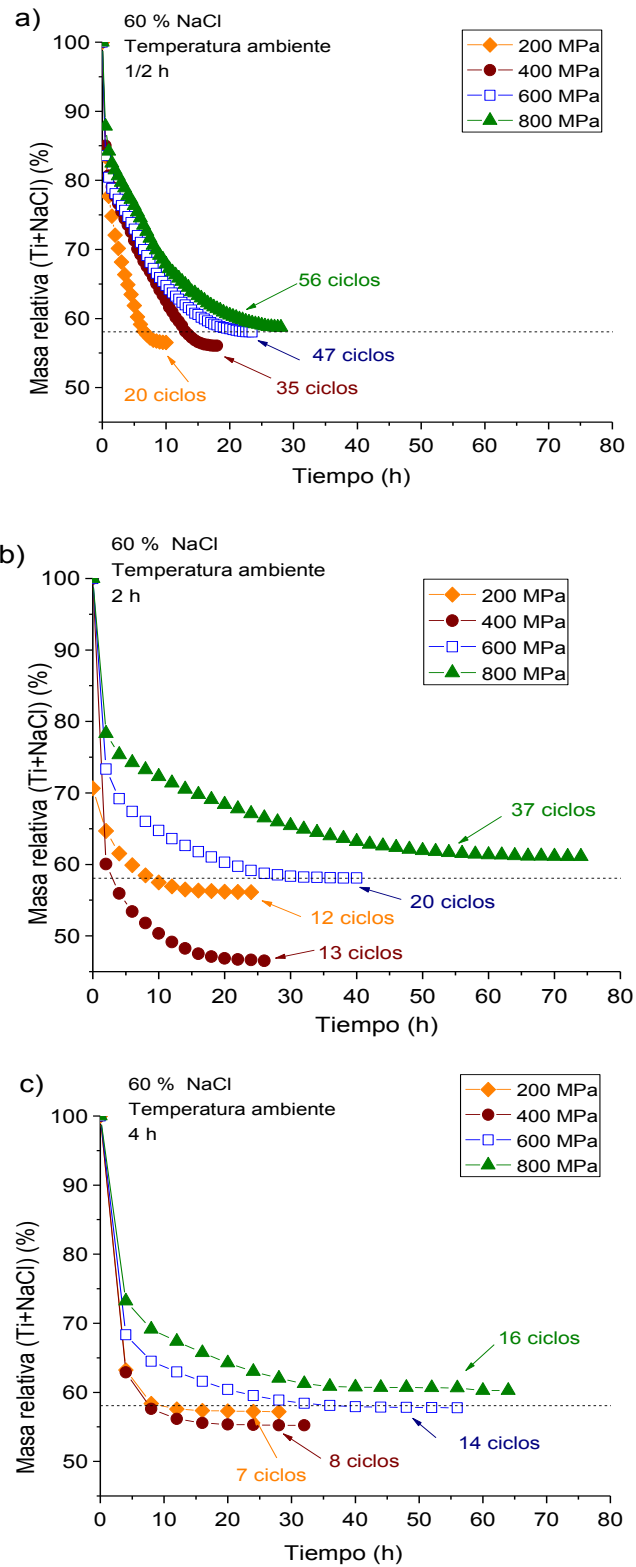


Figura 4-53. Velocidad de disolución de las muestras (60 % vol. NaCl), compactadas de 200 – 800 MPa, para diferentes tiempos de inmersión por ciclo sin agitación: (a) ½ h; (b) 2 h; y (c) 4 h.

La Figura 4-54 muestra la porosidad total alcanzada después de la sinterización en términos de la presión de compactación y el tiempo de inmersión por ciclo, para las dos concentraciones de espaciador. A partir de estos resultados se recalca lo siguiente: 1) la porosidad incrementa con la presión de compactación y está influenciada ligeramente por los tiempos de los ciclos de inmersión; 2) como era de esperarse, la porosidad final es menor que la estimada a partir del contenido de espaciador. Sin embargo, la razón entre estas decrece para mayores contenidos de espaciador; y 3) para los contenidos más bajos de NaCl, la porosidad obtenida es menos sensible a los incrementos en la presión de compactación.

El comportamiento de la porosidad observado en la Figura 4-54 es consistente con las características del proceso de disolución que fueron discutidas anteriormente, lo cual puede explicarse del siguiente modo: el resultado aparentemente sorprendente de la mayor porosidad para incrementos de la presión de compactación reside en la eliminación de la sal residual durante la sinterización. Esta sal atrapada mayormente dentro de la porosidad cerrada se funde inicialmente durante el calentamiento ($T \ll 801^\circ\text{C}$, condición de alto vacío) y, luego, se evapora a una temperatura mayor [7, 8]. Este paso posterior de la eliminación de la sal es posible debido a muchos factores simultáneos, como son el cambio físico del espaciador (aumento de volumen) y la debilidad de los cuellos entre las partículas de Ti a la temperatura en la cual el espaciador comienza a cambiar. Además de esto, la eliminación del espaciador pues la presión de vapor interna del NaCl a 1250°C [8] es mayor que la presión externa de la atmósfera de alto vacío. En este sentido, el papel de la sal fundida en el incremento de la porosidad (mayormente interconectada) es muy importante, ya que este espaciador fundido puede impregnar los polvos metálicos creando una especie de capa delgada de líquido entre ellos.

La secuencia de eventos anteriormente establecida está mediada por el incremento de las partículas de NaCl atrapadas dentro de la porosidad debido a los incrementos en la presión de compactación. Cuando estos parámetros incrementan, la cantidad de partículas de sal atrapadas también lo hace. Esto causa la fractura de las partículas debido al esfuerzo crítico transmitido por la matriz metálica, la cual es deformada plásticamente [9, 10]. Por lo tanto, contrario a lo que sucede durante la PM convencional, para la técnica de espaciadores, una alta presión de compactación no significa una menor porosidad. De acuerdo a lo anterior, este parámetro puede ser mantenido relativamente constante debido a la presencia de las partículas de sal atrapadas, las cuales causan el inesperado incremento de la porosidad durante la sinterización.

La fractura de las partículas de NaCl (cúbicas) implica una replicación superficial dentro de los poros metálicos de la matriz dúctil (resistencia la fluencia, $\sigma_y = 650 \text{ MPa}$.), además facilita la disolución de la sal debido al incremento del área de contacto y la porosidad interconectada. Asimismo, la forma de los poros asociada a esas interacciones, que también se ve influenciada por las condiciones de sinterización, es un parámetro crítico para el comportamiento mecánico de un componente metálico poroso, especialmente si está sometido a cargas cíclicas y altas sobrecargas, el cual es un ejemplo claro de los requerimientos que deben cumplir los materiales empleados para el reemplazo del hueso.

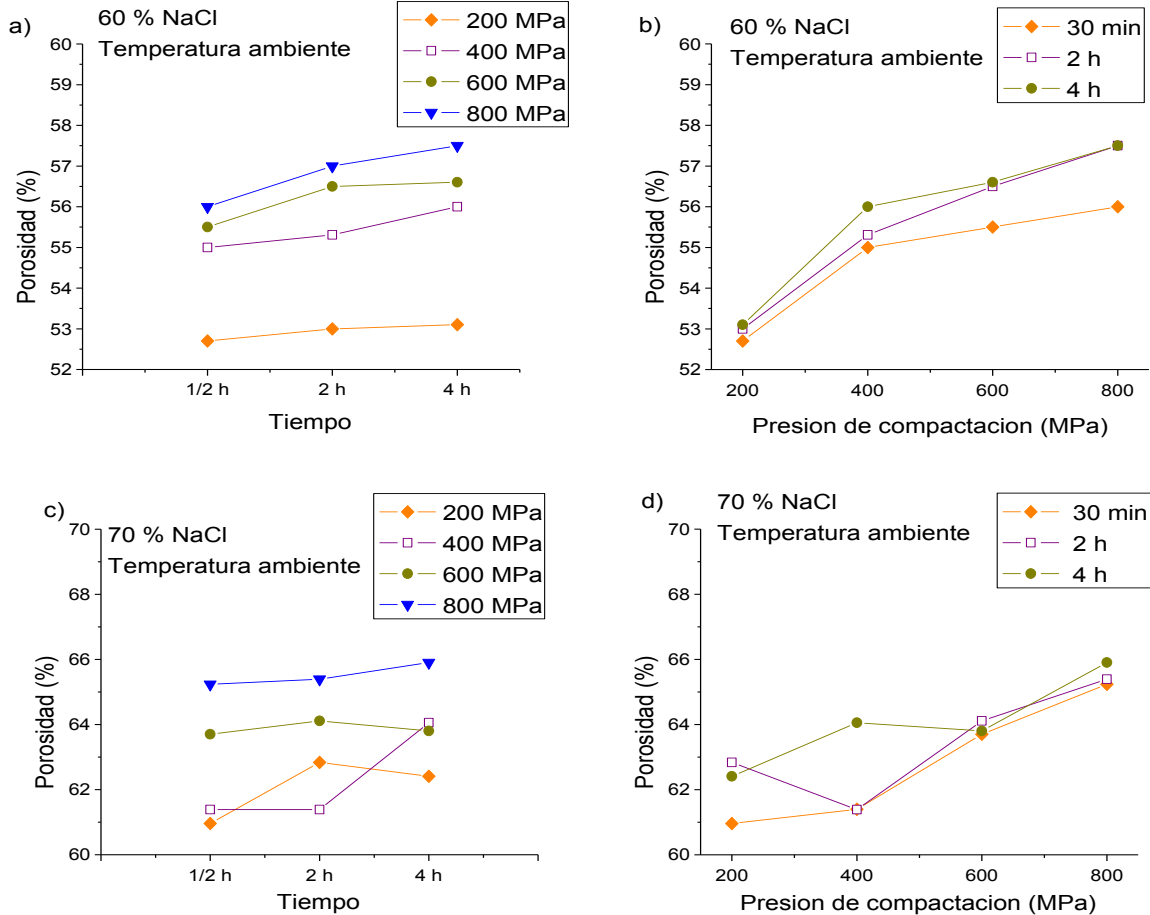


Figura 4-54. Porosidad de las muestras con dos diferentes % de NaCl (60% y 70% vol.) sumergidas en agua a temperatura ambiente sin agitación, en términos de (a) y (b) presión de compactación y (c) y (d) tiempo de ciclos de inmersión.

Los resultados anteriormente expuestos sirven como precedente para continuar optimizando el proceso de eliminación del espaciador, en términos de la estabilidad de las muestras en verde y la velocidad de disolución de la sal. En este sentido, el próximo paso es emplear agua destilada con una temperatura de 50 – 60 °C. Cabe anotar que el dato de 400 MPa con 70% de espaciador y ciclos de 2h es un dato atípico, el resto del comportamiento obedece a la dinámica del proceso.

La Figura 4-55 muestra la velocidad de disolución, para la mayor concentración de NaCl, por inmersión en agua a dos temperaturas, en términos de la presión de compactación y el tiempo del ciclo de inmersión. Como era de esperarse, el aumento de la temperatura incrementa la velocidad de disolución del NaCl. Se observa que la temperatura del agua y el tiempo de inmersión tienen una mayor influencia sobre la velocidad de disolución que la presión de compactación: para un tiempo de inmersión fijo, las curvas son prácticamente

iguales para el caso de la temperatura más alta. Estos resultados indican que es más fácil disolver la sal en agua caliente, durante largos tiempos de inmersión por ciclo (considerando que el tiempo real del proceso es menor y que se reduce el riesgo del colapso de la muestra y/o pérdidas de Ti). Por lo cual, este parámetro toma especial importancia en la integridad de las muestras en verde, así como en la elección de una temperatura intermedia del agua: lo primero asegura una reducción de la manipulación de las muestras y lo segundo evita las turbulencias dentro del agua relacionadas con el efecto del incremento de la temperatura.

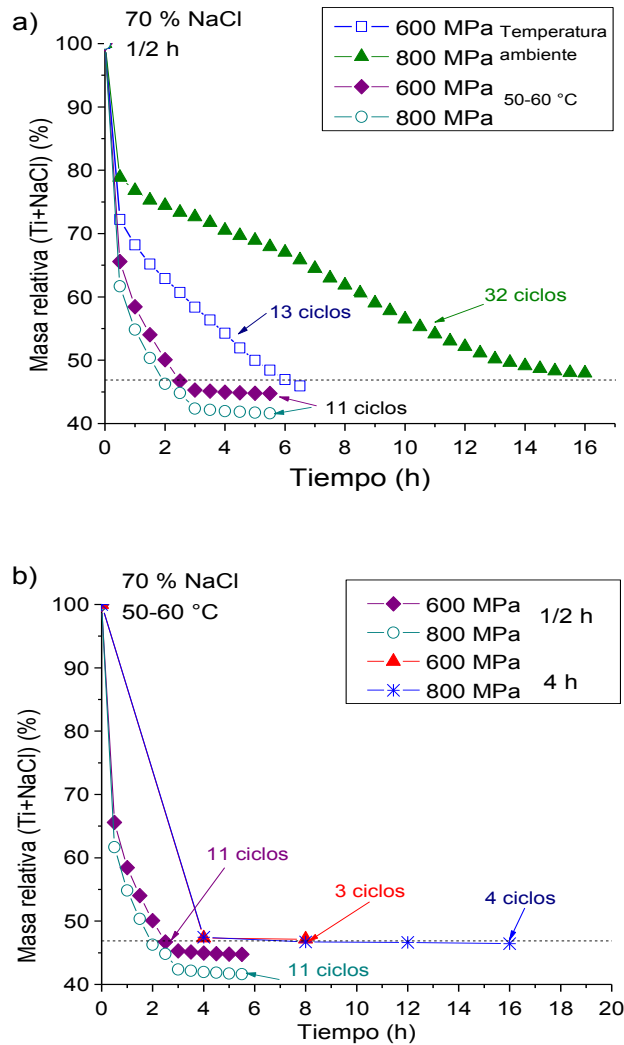


Figura 4-55. Disolución del NaCl vs. Tiempo (h) para las muestras de 70% vol. de NaCl, compactadas a 600 y 800 MPa: (a) ciclos de inmersión de 1/2 h en agua a temperatura ambiente y 50–60 °C; (b) ciclos de inmersión de 1/2 h y 4 h en agua a 50-60°C.

La Figura 4-56 compara los resultados de la porosidad final (después del sinterizado) para diferentes presiones de compactación, temperaturas del agua, tiempos de los ciclos de inmersión y contenidos de NaCl. La Figura 4-56 (a) muestra que un aumento en la temperatura del agua produce una mayor porosidad (la disolución de la sal es más fácil), independientemente de la presión de compactación. Asimismo, se observa que, al igual que en la disolución en agua a temperatura ambiente, a mayor presión de compactación, mayor porosidad (total e interconectada). Cabe resaltar que el uso del agua a una temperatura mayor reduce la diferencia entre la porosidad cerrada y la porosidad interconectada, indicando que existe una tendencia de la porosidad a ser cada vez más del tipo interconectada. Asimismo se observa que para temperaturas del agua entre 50 - 60 °C y ciclos de inmersión de 4 h, toda la porosidad se generó durante los pasos de disolución (eliminación completa del NaCl). Esto se ve reflejado en una sensibilidad casi nula a la presión de compactación: la porosidad es prácticamente la misma aun cuando la presión de compactación incrementa, lo cual es contrario a lo observado para el proceso de disolución a temperatura ambiente (tiempo de inmersión mínimo).

La Figura 4-56 (b) confirma lo anteriormente expuesto y muestra, una vez más, que a mayor concentración de NaCl, mayor porosidad total de la muestra. Tanto la velocidad de disolución como la cantidad de NaCl incrementan con la concentración de sal, debido a la presencia de una porosidad interconectada más alta, tal como se discutió para el proceso de disolución a temperatura ambiente.

Los resultados graficados en la Figura 4-56 demuestran que los parámetros que controlan la porosidad de las muestras son principalmente el contenido de NaCl, la temperatura del agua y el tiempo de inmersión por ciclo; por otra parte, la Figura 4-57 confirma el hecho de que la presión de compactación tiene una menor importancia sobre la porosidad, excepto desde el punto de vista de la integridad de las muestras en verde.

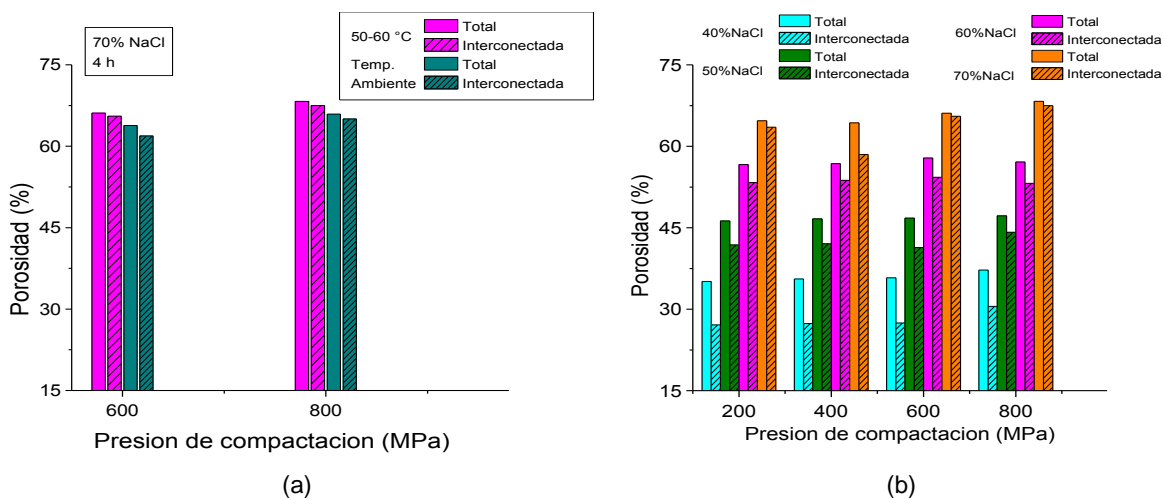


Figura 4-56. Porosidad total e interconectada vs. Presión de compactación, después del proceso de eliminación de la sal: (a) 70% vol. de NaCl, ciclo de inmersión de 4 h, y agua a temperatura ambiente y agua caliente (50-60°C); (b) ciclos de inmersión de 4 h, agua caliente (50-60 °C), y 40-70% vol. de NaCl.

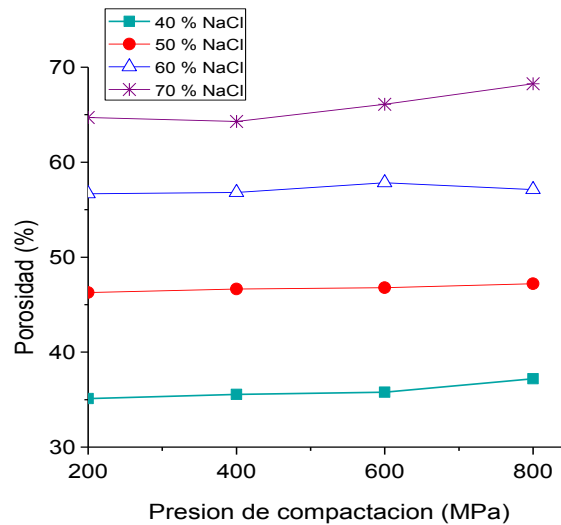


Figura 4-57. Porosidad total vs porosidad para distintos porcentajes de espaciador, para las muestras obtenidas por disolución del espaciador en agua caliente (50-60°C).

La Figura 4-58 resume los aspectos generales de las muestras obtenidas en este trabajo bajo las condiciones que permiten obtener una mayor integridad estructural, esto es 800 MPa, temperatura del agua de 50-60 °C, ciclos de inmersión de 4 h y diferentes grados de porosidad (bajo, medio y alto). En la figura se incluye la apariencia de las muestras durante el proceso de disolución y después de la sinterización. Es evidente el incremento de la cantidad de burbujas de aire (cada vez más pequeñas) sobre la superficie para mayores concentraciones de NaCl, debido a la mayor porosidad interconectada encontrada en estas muestras, lo cual implica una menor cantidad de ciclos de inmersión, en comparación con las muestras de baja porosidad, donde el contenido de NaCl es menor, y por ende se forman burbujas más grandes sobre la superficie, debido a que la sal atrapada al interior del compacto encuentra espacios más grandes para salir. Finalmente, es posible observar que la viabilidad del procedimiento diseñado dentro de este trabajo es válida gracias al resultado obtenido en cuanto a la integridad estructural de las muestras, durante las diferentes etapas del proceso.

La Tabla 4-12 resume los datos de porosidad para las muestras que emplean NaCl como espaciador, eliminado con agua caliente (50-60°C). La Tabla 4-13 resume los datos de porosidad total e interconectada, en las cuales se ha empleado agua a temperatura ambiente para eliminar el espaciador.

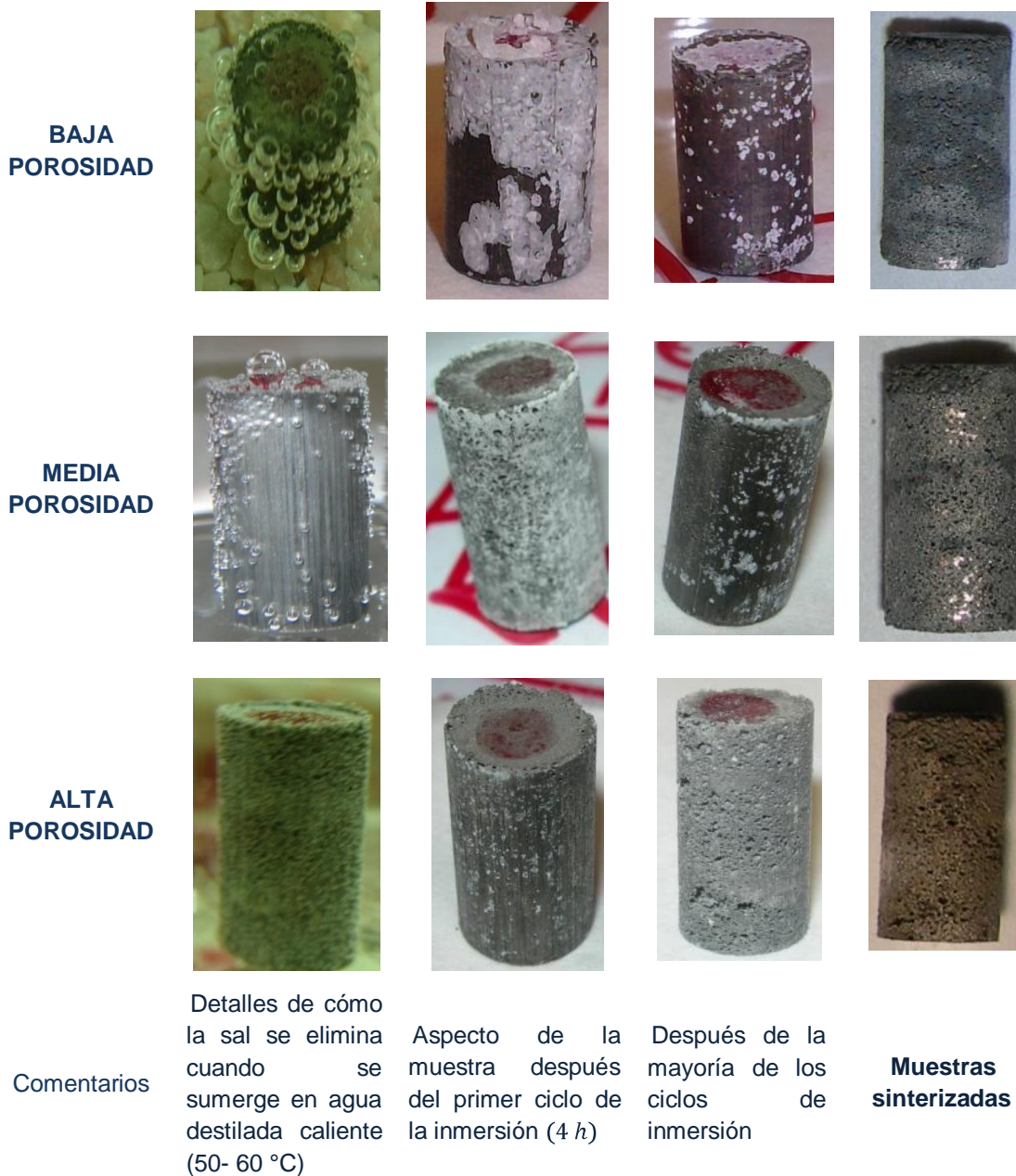


Figura 4-58. Inspección visual durante (izquierda) y después (centro) del proceso de disolución de la sal en agua caliente en ciclos de 4 h, y después de la sinterización (derecha). Todas las muestras fueron compactadas a 800 MPa. Note que las burbujas de gas son más grandes cuando la porosidad es menor (bajo contenido de NaCl).

Tabla 4-12. Porosidad total, interconectada y densidad de los compactos con NaCl como espaciador eliminado en agua caliente (50-60°C)

NaCl (% v/v)	Presión de Compactación (MPa)	Porosidad total (%)	Porosidad interconectada (%)	Densidad (g/cm ³)
70	200	64.71	63.51	1.524
	400	64.30	58.51	1.539
	600	66.10	65.53	1.528
	800	68.27	64.65	1.521
60	200	56.67	53.31	2.072
	400	56.81	53.74	2.024
	600	57.83	54.29	1.901
	800	57.12	53.19	1.935
50	200	46.27	41.82	2.378
	400	46.64	42.05	2.342
	600	46.79	41.34	2.237
	800	47.20	44.16	2.214
40	200	35.10	27.12	2.811
	400	35.56	27.35	2.786
	600	35.78	27.46	2.723
	800	37.20	30.52	2.612

Tabla 4-13. Porosidad total, interconectada y densidad de los compactos con NaCl como espaciador eliminado en agua fría

NaCl (% v/v)	Presión de Compactación (MPa)	Porosidad total (%)	Porosidad interconectada (%)	Densidad (g/cm ³)
70	200	62.41	60.28	1.695
	400	64.06	62.69	1.621
	600	63.80	61.88	1.633
	800	65.91	65.03	1.538
60	200	53.1	49.38	2.114
	400	55.09	52.12	2.028
	600	56.60	53.42	1.956
	800	57.00	53.81	1.938

4.3.3 Caracterización microestructural mediante análisis de imagen

La Figura 4-59 muestra las características microestructurales de las muestras sinterizadas obtenidas con diferentes porcentajes de espaciador (composición en collage de la superficie de la sección transversal). Se incluye una microtomografía de la sección transversal del hueso humano[11]. Se observa que existe una gran similitud entre el aspecto de las muestras y el aspecto del hueso trabecular Figura 4-59 (e). Esta figura confirma la relación existente entre el contenido de espaciador y la porosidad interconectada. Asimismo, se observa que mediante el uso del espaciador es posible obtener una porosidad más homogénea y mejorar la distribución del tamaño de los poros. Este resultado tiene una importancia enorme desde el punto de vista de las aplicaciones de reemplazo del hueso, diámetro de poros > 50µm[12], pues promueve el crecimiento del

hueso al interior del implante. Cabe anotar la presencia de poros de contorno más suave que los asociados con la forma de los granos de NaCl, lo cual indica el importante papel que juegan las condiciones de sinterización en la mejora del comportamiento a fatiga de las muestras porosas.

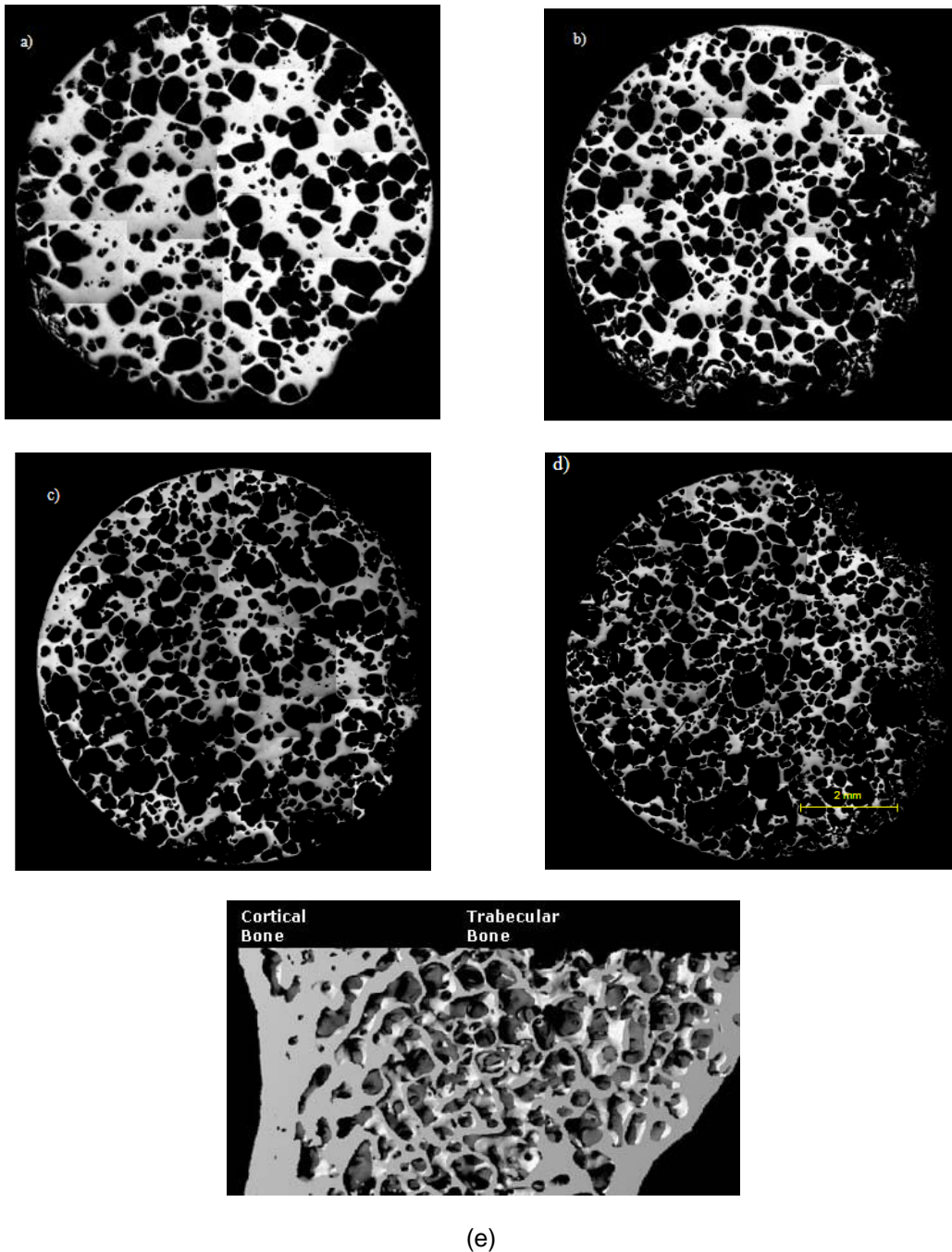


Figura 4-59. Composición micrográfica de los compactos sinterizados fabricados con diferentes porcentajes de espaciador: a) 40 % vol., b) 50 % vol., c) 60 % vol. y d) 70% vol; (e) Microtomografía de un hueso humano [11].

La Figura 4-60 muestra los resultados del análisis estadístico de la distribución normal del tamaño de los poros (D_{eq}) para todas las presiones de compactación y temperaturas de sinterización. Asimismo, se resumen en cada figura la información correspondiente a: la porosidad obtenida mediante el ensayo de Arquímedes ($Parq$) y los parámetros morfológicos de los poros obtenidos mediante el análisis de imagen: porosidad (PAI), diámetro equivalente (D_{eq}), factor de forma (F_f), distancia entre poros (λ) y grado de interconectividad entre poros (C_{poro}). En primer lugar, se observa que los valores de porosidad obtenidos mediante el análisis de imagen coinciden con los hallados mediante el método de Arquímedes. Por otro lado, al comparar los valores de porosidad y diámetro equivalente teniendo en cuenta el porcentaje de espaciador, se observa que un mayor contenido de NaCl produce una mayor porosidad y un tamaño de poro más grande. Por ejemplo, las muestras con 40% de NaCl muestran porosidades de 38% mientras que en las obtenidas con 70% de NaCl se observa una porosidad mayor a 67%. Un aspecto a resaltar es que la porosidad obtenida está cerca de la cantidad de espaciador empleado, como se mencionó anteriormente.

La distribución del tamaño de los poros es más homogénea. Sin embargo, se observa que las muestras obtenidas a 200 MPa presentan una distribución de poros más homogénea que las gráficas de los compactos de 800 MPa, pues en estas hay una mayor desviación del tamaño de poro con respecto al promedio. Los resultados obtenidos permiten analizar el efecto del aumento de la presión de compactación en el tamaño de los poros. Se observa que desde un valor de tensión crítica, el grano original de NaCl se fractura en varios granos pequeños, y por tanto la porosidad interconectada puede ser mayor a grandes presiones de compactación, debido a que se puede producir la coalescencia de estos granos más pequeños, por lo tanto el diámetro equivalente es mayor. Sin embargo, si esa condición crítica no se alcanza, es posible que los granos más pequeños fracturados permanezcan aislados y no coalezcan, y ningún tipo de porosidad se incrementa para presiones de compactación altas, manteniéndose la porosidad aproximadamente constante, si las cantidades de espaciador son pequeñas, como se observa en la Figura 4-60.

Los resultados mostrados en la Figura 4-60 permiten concluir que el tamaño de los poros obtenido mediante esta técnica es mayor que $50 \mu\text{m}$, alcanzándose los valores más altos para presiones de compactación elevadas y porcentajes de espaciador entre 50 y 70%. Sin embargo, la Figura 4-60 (b) ilustra que el valor más alto del Deq conseguido se obtiene con un 50% NaCl, lo cual no obedece a la tendencia de este. Al observar la micrografía mostrada en la Figura 4-59 se observa que esta muestra con 50% de NaCl tiene un poro grande producto, posiblemente, de una pérdida de material en el borde de la muestra. Dado que el diámetro equivalente es el resultado es un promedio del tamaño de los poros, el ajuste de los datos obtenidos del análisis de imagen arrojó un resultado mayor del esperado. Lo anterior permite establecer que el tamaño de los poros sigue la tendencia de la porosidad. Aunque las gráficas de frecuencia del diámetro equivalente muestran que el diámetro promedio de poros conseguidos mediante esta técnica es de $10 \mu\text{m}$ aproximadamente, se observa que el rango de tamaños de poros obtenidos bajo las diferentes condiciones está entre 25 y $90 \mu\text{m}$, asimismo es posible encontrar poros de

hasta 300 μm . Esto último es importante para promover del crecimiento óseo al interior del implante (*bone-ingrowth*).

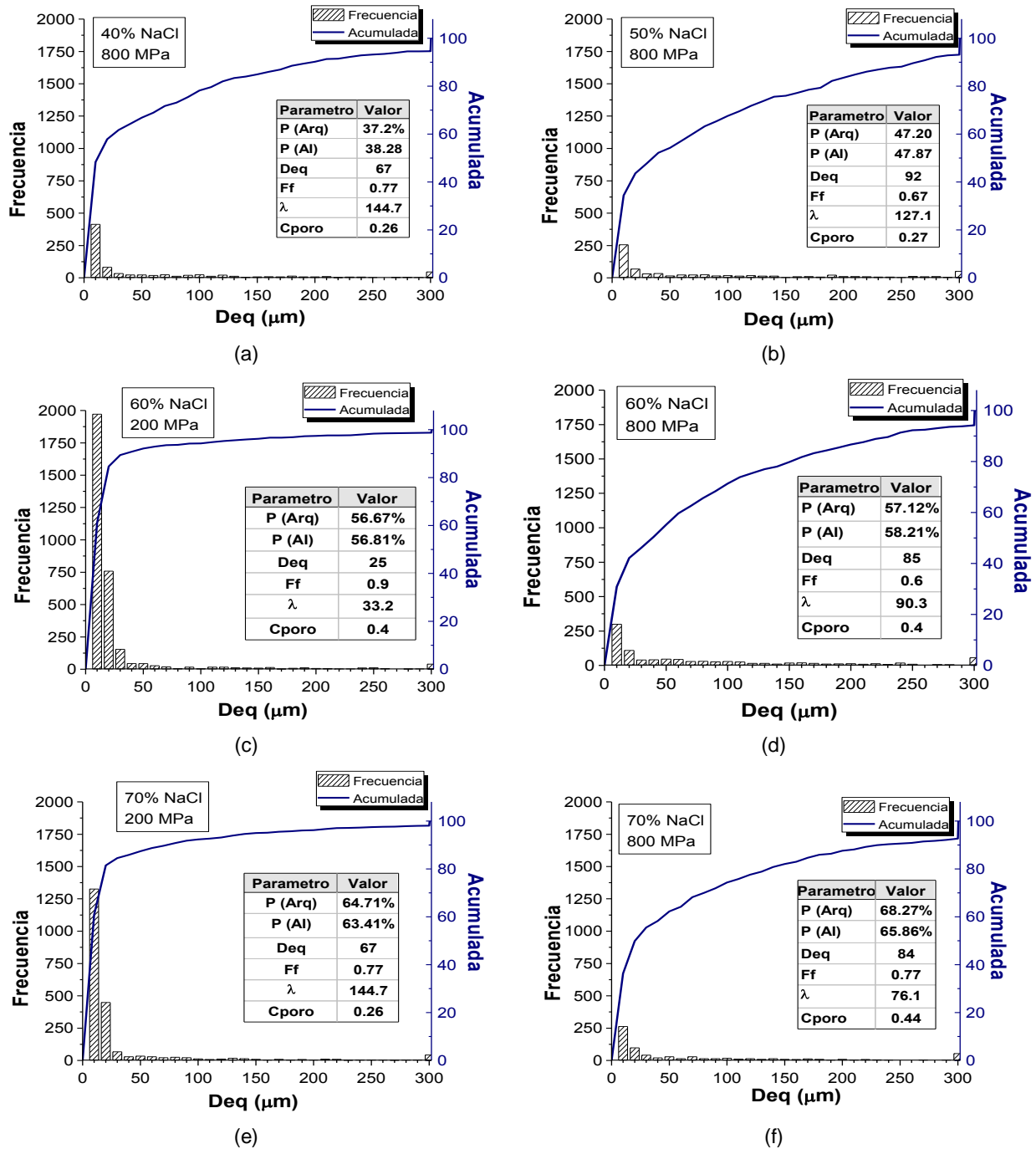


Figura 4-60. Distribución normal del tamaño de los poros de los compactos sinterizados fabricados con diferentes porcentajes de espaciador a) 40 % vol., b) 50 % vol., c) 60 % vol. y 200 MPa, d) 60 % vol. y 800 MPa y e) 70% vol. y 200 MPa, f) 60 % vol. y 800 MPa

La Figura 4-61 (a) muestra la tendencia creciente del diámetro equivalente tanto con la presión como con el porcentaje de espaciador, contrario a lo obtenido mediante las otras rutas de procesamiento, en la cual, el diámetro equivalente tiene una tendencia decreciente con el aumento de la presión de compactación. Esto es importante, pues es posible controlar el tamaño de los poros mediante la técnica de espaciadores, trabajando a altas temperaturas para mejorar la difusión entre las partículas y por ende la resistencia mecánica de las muestras.

La Figura 4-61 (b) muestra la relación entre el factor de forma de los poros y el porcentaje de espaciador. Los resultados señalan que el factor de forma se reduce con la presión de compactación. Por ejemplo, al fijar un porcentaje de 60% de espaciador, se observa que el factor de forma reduce gradualmente. Esto se debe al efecto que tiene la presión en la fragmentación de los granos. Sin embargo, el efecto de la presión no es el único que causa dicha variación, se observa que para bajas presiones el factor de forma no tiene una variación importante con respecto al contenido de espaciador, contrario a lo que se presenta para elevadas presiones donde la reducción del factor de forma de los poros es notable cuando se incrementa el porcentaje de espaciador. Este resultado indica que los poros son más redondeados a bajas presiones de compactación y altos porcentajes de espaciador, y son menos uniformes a presiones elevadas. Sin embargo, para la presión de 800 MPa y 70% de espaciador, se observa un incremento en el factor de forma, llegando a ser similar al conseguido con bajos porcentajes de espaciador. Esto puede estar relacionado a que en la compactación algunos granos de sal quedan aislados, proporcionando poros cerrados que en la sinterización toman un aspecto más redondeado, produciendo este efecto.

Los resultados anteriormente mencionados están relacionados a su vez con lo observado en la Figura 4-61 (c) en la cual se muestra la relación entre la distancia entre poros y el porcentaje de espaciador a distintas presiones de compactación. Se observa que para bajas presiones el porcentaje de espaciador no tiene una influencia importante en la distancia entre poros, sin embargo para altas presiones (600 y 800 MPa) a medida que se incrementa la presión y el porcentaje de espaciador, la distancia entre poros se hace más estrecha. Si observamos la Figura 4-61 (d), la cual muestra el grado de interconectividad entre poros, encontramos la razón que sustenta estos eventos y es que a medida que aumenta la presión de compactación y el porcentaje de espaciador, para altas presiones, se observa que el grado de interconectividad entre poros incrementa, es decir, la porosidad es más del tipo interconectada, la cual es la deseada desde el punto de vista de las aplicaciones para el reemplazo del hueso. Luego, al aumentar la porosidad interconectada se reduce la distancia entre poros y su factor de forma, mientras que el diámetro de los poros aumenta.

La Tabla 4-14 resume los parámetros morfológicos de los poros tomados de las muestras obtenidas mediante la técnica de espaciadores. Se observa en general que la porosidad incrementa a medida que aumenta el porcentaje de espaciador y que es poco sensible a los aumentos de la presión de compactación. Por lo cual, para alcanzar una mayor

porosidad la tendencia es incrementar el contenido de espaciador y trabajar a elevadas presiones.

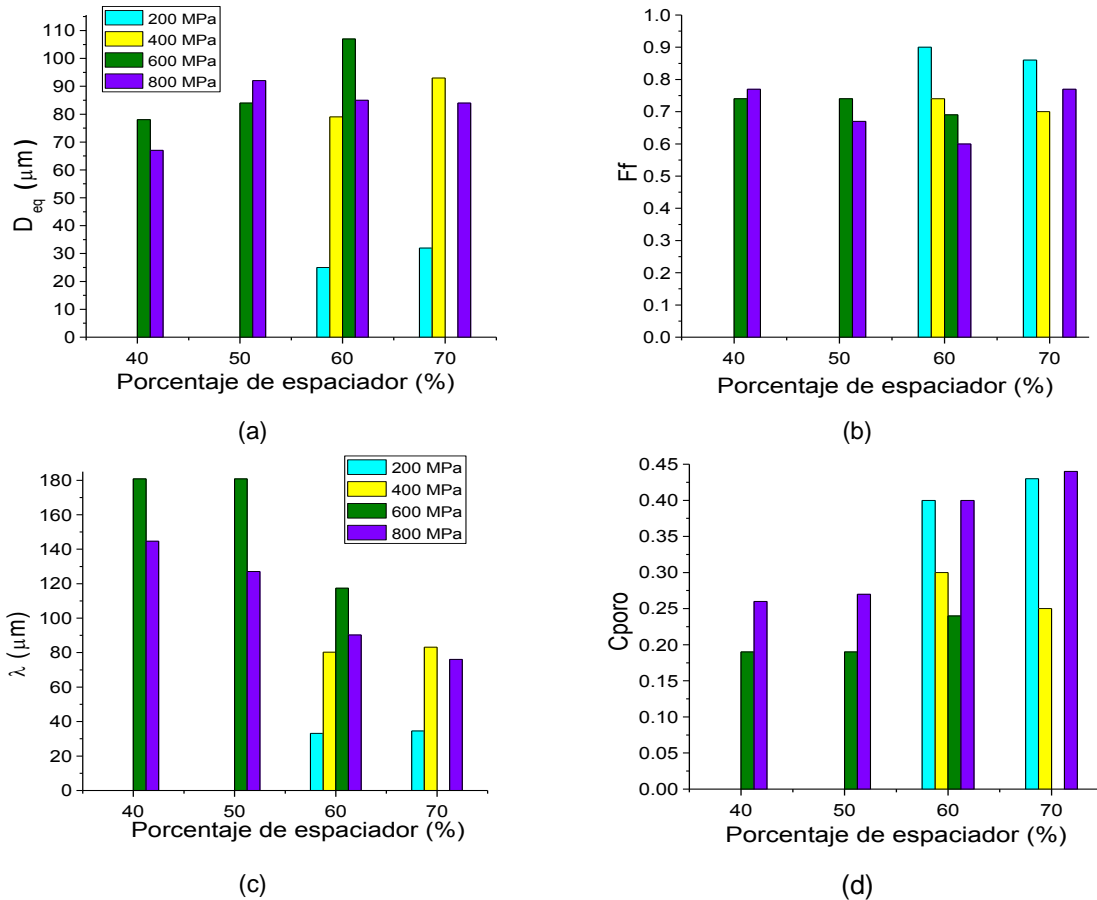


Figura 4-61. Influencia del porcentaje de espaciador en la distribución y morfología de la porosidad para distintas presiones de compactación representada por los parámetros morfológicos: (a) Diámetro equivalente; (b) Factor de forma (c) distancia entre poros y (d) grado de interconectividad de los poros.

Tabla 4-14. Resumen de los parámetros morfológicos de los poros obtenidos mediante análisis de imagen. Se compara la porosidad obtenida por el método de Arquímedes con la porosidad obtenida mediante el análisis de imagen.

Presión de compactación (MPa)	NaCl (% v/v)	P arq (%)	P AI (%)	Ff	Deq (μm)	λ (μm)	C _{poro}
200	60	56.67	56.81	0.9	25	33.2	0.4
	70	64.71	63.41	0.77	67	144.7	0.26
400	60	56.81	58.33	0.74	79	80.3	0.30
	70	64.30	59.77	0.70	93	83.2	0.25
600	40	35.78	34.81	0.74	78	180.8	0.19
	50	46.79	40.59	0.74	84	180.9	0.19
	60	57.83	54.40	0.69	107	117.4	0.24
800	40	37.20	38.28	0.77	67	144.7	0.26
	50	47.20	47.87	0.67	92	127.1	0.27
	60	57.12	58.21	0.6	85	90.3	0.4
	70	68.27	65.86	0.77	84	76.1	0.44

4.3.4 Evaluación de las propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión uniaxial.

Los resultados del ensayo de compresión permiten obtener las curvas esfuerzo vs deformación para cada compacto ensayado. A continuación se representan las distintas curvas según la eliminación de la sal se haya efectuado en agua a temperatura ambiente o caliente, presión de compactación y cantidad de espaciador.

La Figura 4-62 presenta las curvas de resistencia a la compresión contra deformación de las muestras obtenidas con porcentajes de espaciador de 60 y 70 % NaCl, para bajas presiones de compactación. Se observa, de forma general, que el valor de resistencia disminuye a medida que aumenta la cantidad de espaciador y, por lo tanto, la porosidad. La resistencia empieza a depender más de la porosidad que del material de partida, cuanto mayor es la cantidad de porosidad inducida. Por otro lado, se observa que al incrementar la presión de compactación la resistencia de la muestra disminuye considerablemente; al analizar la Figura 4-63 se observa que las muestras obtenidas a 800 MPa, tienen menor resistencia con respecto a las de 200 MPa. Una razón de esto es que cuando la eliminación del espaciador se realiza en agua fría, al incrementar la presión de compactación, no se logra la eliminación total de la sal, como se mencionó en el apartado 4.3.1. Esta cantidad de NaCl que queda atrapada en la porosidad cerrada se evapora durante la sinterización. Es posible que al evaporarse la sal, los gases atrapados dentro de la porosidad cerrada intentarán escapar, produciendo microgrietas las cuales reducen la resistencia por debajo de niveles no esperados. De allí la importancia de la etapa de eliminación de la sal en el proceso. Este hecho, sumado a la mayor porosidad de las muestras reduce significativamente la resistencia del material.

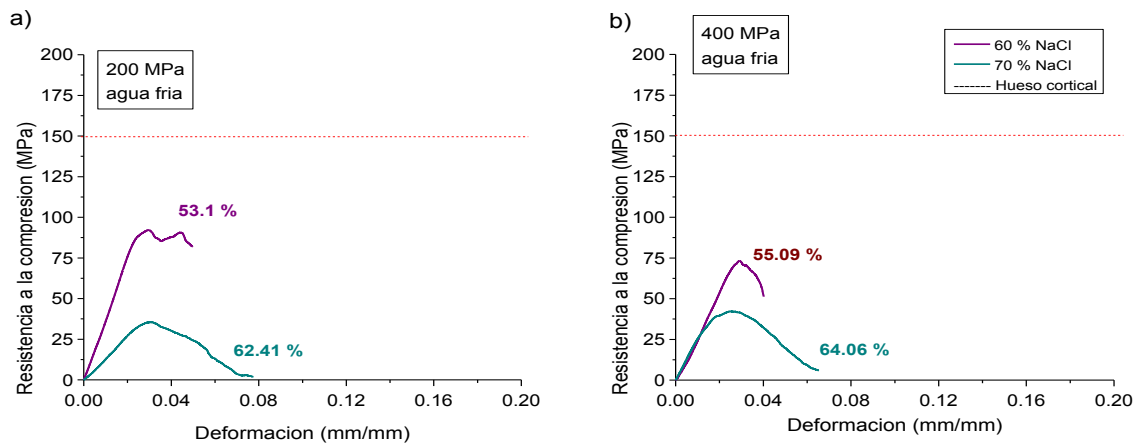


Figura 4-62. Curvas esfuerzo vs deformación para las muestras obtenidas a bajas presiones de compactación y con porcentajes de espaciador de 60 y 70 % NaCl, eliminado en agua a temperatura ambiente.

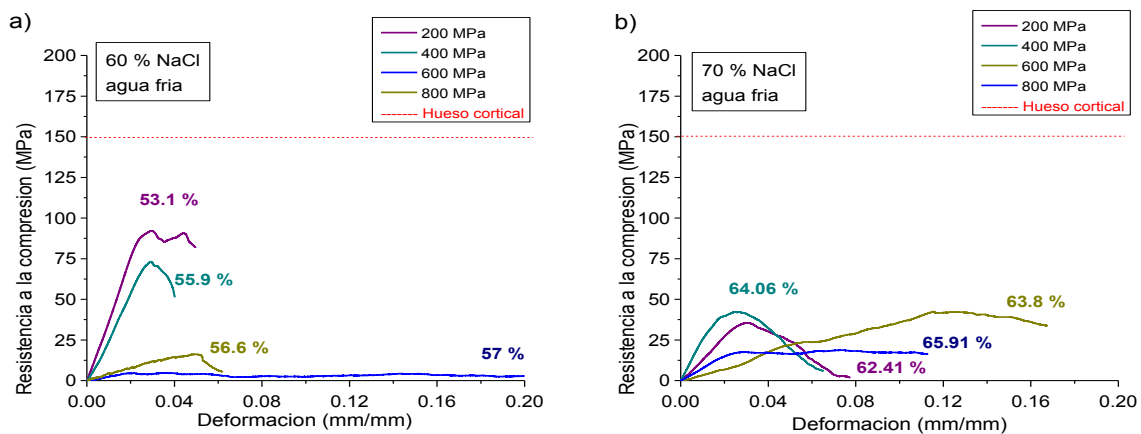


Figura 4-63. Curvas esfuerzo vs deformación en función del contenido de NaCl eliminado en agua fría para las diferentes presiones de compactación empleadas.

La Figura 4-64 ilustra el comportamiento mecánico de los compactos cuyo espaciador fue eliminado en agua caliente (50-60°C), a partir de las curvas esfuerzo vs deformación, en función de la presión de compactación y el porcentaje de espaciador. Se observa que contrario a lo que ocurre cuando la eliminación de la sal se efectúa en agua a temperatura ambiente, la resistencia de los compactos aumenta cuando incrementa la presión de compactación. Esta respuesta está basada en el hecho de que la eliminación de la sal en agua a temperaturas entre 50-60°C es más eficiente y preserva la integridad de las muestras mucho más que la eliminación en agua fría, por lo cual la resistencia dependerá mayormente del porcentaje de espaciador. Por lo tanto, aunque la porosidad para presiones de compactación elevadas es más alta, la mayor calidad de la unión de las partículas reduce el daño en las muestras, lo cual garantiza una mayor integridad estructural y por ende mayor resistencia.

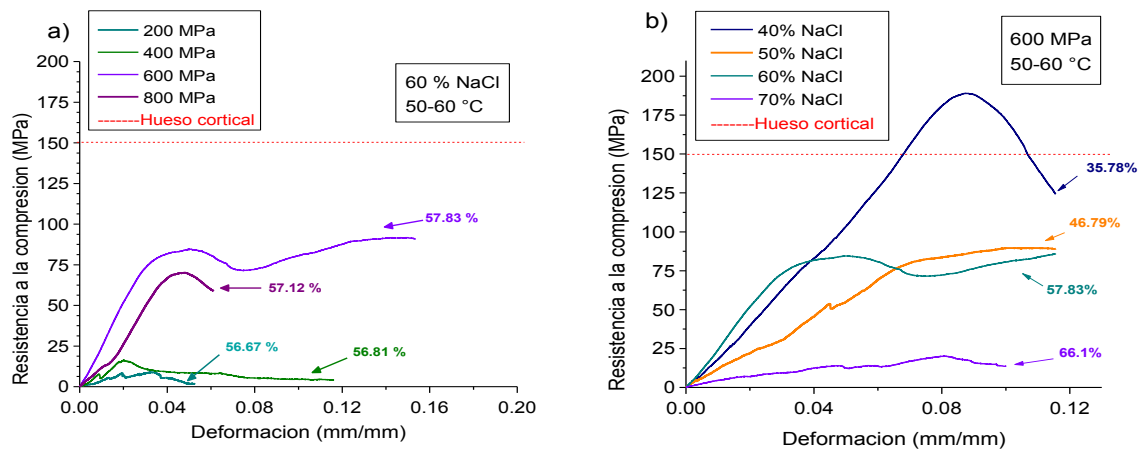


Figura 4-64. Curvas esfuerzo vs deformación para las muestras con (a) 60% y (b) 70% de espaciador, variación con la presión de compactación y variación con el porcentaje de espaciador (c) para 600 MPa y (d) 800 MPa.

La Figura 4-64 (b) muestra que los compactos de titanio poroso obtenidos empleando un porcentaje de espaciador del 40%, eliminado en agua caliente, exhiben valores de la resistencia cercanos a los del hueso cortical.

La Figura 4-65 muestra el comportamiento mecánico de las muestras con 60% de espaciador, en función de la presión de compactación y la temperatura del agua. Se observa una mayor resistencia mecánica en los compactos producidos a bajas presiones de compactación, cuando la eliminación del espaciador se realiza por inmersión en agua a temperatura ambiente, Figura 4-65 (a). Por el contrario, para presiones más elevadas, Figura 4-65 (b), la resistencia de los compactos es mayor para las muestras en las que la eliminación se efectuó en agua a temperaturas entre 50 y 60°C. Esto se debe a que a bajas presiones, se observa una menor conservación de la integridad de las muestras, lo cual reduce su resistencia. Sin embargo, al incrementar la presión, la mayor cohesión entre las partículas hace que la integridad estructural de las muestras se preserve y el uso de agua caliente permite una eliminación casi total de la sal, lo cual reduce la cantidad de gases formados al interior del material durante la sinterización.

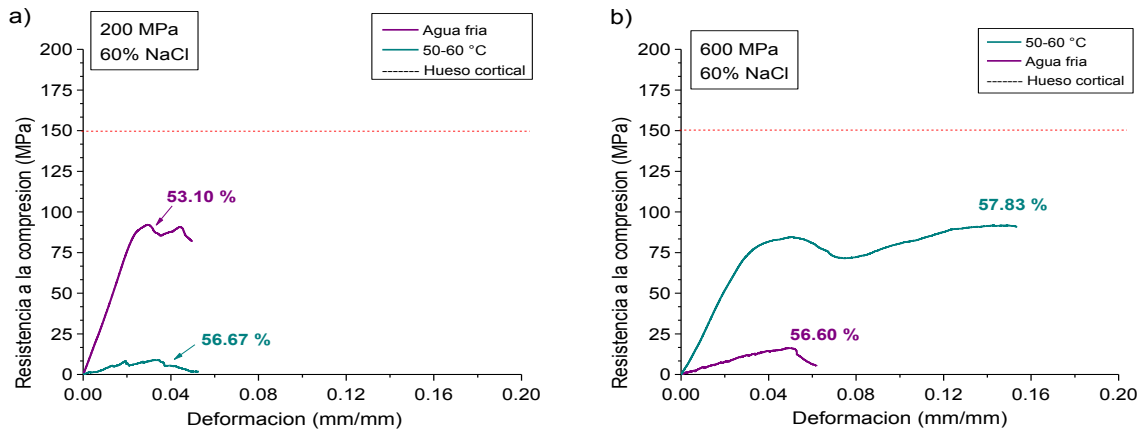


Figura 4-65. Curvas esfuerzo vs deformación en función de la presión de compactación para probetas con 60% de espaciador variando la temperatura del agua en la etapa de eliminación del espaciador.

La Figura 4-66 representa la influencia de la porosidad sobre la rigidez de los compactos ensayados. De manera general, se observa que la variable predominante la porosidad, es el porcentaje de espaciador. Sin embargo, el módulo de Young aumenta con la presión de compactación, para un mismo porcentaje de porosidad. La Tabla 4-15 resume los valores estimados tanto del módulo de Young del ensayo de compresión E_c como del límite elástico σ_y para cada porcentaje de espaciador y presión de compactación, para las muestras con eliminación del espaciador en agua caliente.

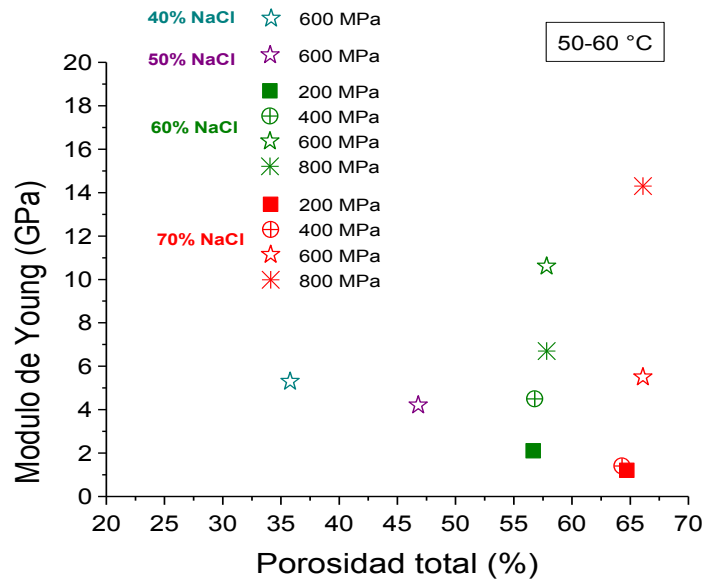


Figura 4-66. Módulo de *Young* frente a la porosidad total calculada por Arquímedes de las muestras con NaCl como espaciador eliminado en agua a 50-60°C.

Tabla 4-15. Porosidad total, módulo de Young y resistencia a la cedencia para las muestras con NaCl como espaciador eliminado a 50-60°C.

NaCl (% v/v)	Presión de compactación (MPa)	Porosidad (%)	E_c (GPa)	σ_y (MPa)
70%	200 MPa	64.71	1.2	1.9
	400 MPa	64.30	1.4	0.65
	600 MPa	66.10	5.5	19.4
	800 MPa	68.27	14.3	31
60%	200 MPa	56.67	2.1	8.67
	400 MPa	56.81	4.5	14.6
	600 MPa	57.83	10.6	81.2
	800 MPa	57.12	6.7	68.25
50%	600 MPa	46.79	4.2	82.7
40%	600 MPa	37.78	5.3	186.5

La Figura 4-67 muestra nuevamente que no existe una tendencia clara del módulo de Young con la porosidad. Se observa que al trabajar a bajas presiones es recomendable realizar la eliminación del espaciador en agua a temperatura ambiente, mientras que al emplear presiones mayores de 600 MPa y porcentajes de espaciador superiores al 60%, la eliminación se debe hacer en agua caliente. En la Tabla 4-16, se resumen los valores del módulo de Young para las muestras con eliminación del espaciador en agua a temperatura ambiente.

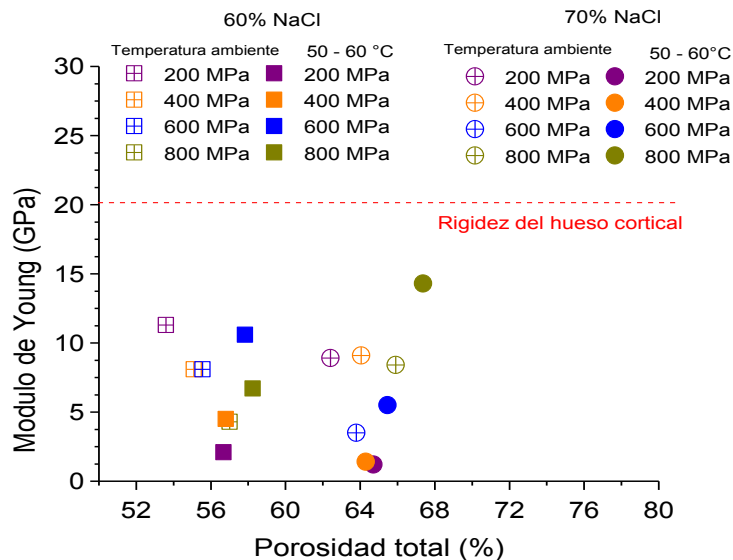


Figura 4-67. Módulo de Young frente a la porosidad total calculada por Arquímedes de las muestras con NaCl como espaciador eliminado en agua a temperatura ambiente y a 50-60°C.

Tabla 4-16. Porosidad total, módulo de Young y resistencia a la cedencia para las muestras con NaCl como espaciador eliminado a temperatura ambiente.

NaCl (% v/v)	Presión de compactación (MPa)	Porosidad (%)	E_c (GPa)	σ_y (MPa)
70%	200 MPa	62.41	8.9	34.6
	400 MPa	64.06	9.1	38.7
	600 MPa	63.80	3.5	41.7
	800 MPa	65.91	8.4	17.2
60%	200 MPa	53.10	11.3	90
	400 MPa	55.09	8.1	73
	600 MPa	56.60	8.1	16
	800 MPa	57.00	4.3	4.5

La Figura 4-68 ilustra la influencia de la porosidad sobre la resistencia a la fluencia de las muestras con NaCl como espaciador, eliminado en agua caliente (50-60°C). Se observa que la resistencia a la fluencia muestra la misma tendencia del módulo de Young, el cual se reduce al incrementar la porosidad. Cabe destacar, la franja azul que aparece en dicha imagen pues representa el límite elástico del hueso[13]. Por lo tanto, las muestras cuyo límite elástico es cercano al del hueso serían aptas para ser utilizadas como material de reemplazo del hueso cortical. En este orden de ideas las muestras con 40% NaCl y 600 MPa exhiben un valor de resistencia a la fluencia cercano al del hueso cortical. La Tabla 4-17 muestra los valores estimados de la resistencia a la fluencia para estas muestras.

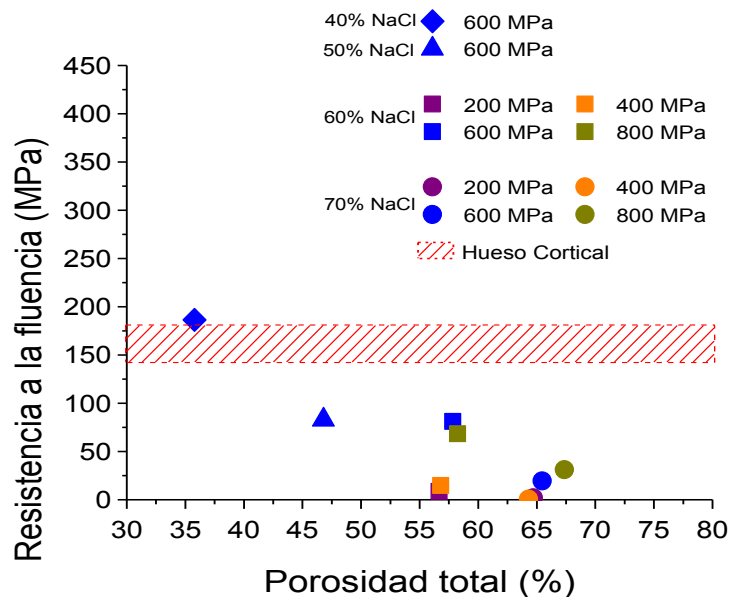


Figura 4-68. Resistencia a la fluencia en función de la porosidad total calculada por Arquímedes de las muestras con NaCl como espaciador eliminado en agua a 50-60 °C.

Tabla 4-17. Porosidad total, módulo de Young y resistencia a la fluencia para las muestras con NaCl como espaciador eliminado a 50-60°C.

NaCl (% v/v)	Presión de compactación (MPa)	Porosidad (%)	E_c (GPa)	σ_y (MPa)
70%	200 MPa	64.71	1.2	1.9
	400 MPa	64.30	1.4	0.65
	600 MPa	66.10	5.5	19.4
	800 MPa	68.27	14.3	31
60%	200 MPa	56.67	2.1	8.67
	400 MPa	56.81	4.5	14.6
	600 MPa	57.83	10.6	81.2
	800 MPa	57.12	6.7	68.25
50%	600 MPa	46.79	4.2	82.7
40%	600 MPa	37.78	5.3	186.5

4.3.5 Evaluación del módulo de Young dinámico por ultrasonidos.

La Figura 4-69 presenta los resultados del módulo de Young obtenidos para las muestras fabricadas mediante la técnica de espaciadores, usando NaCl como espaciador en función de la porosidad, la temperatura de sinterización, la presión de compactación y el porcentaje de espaciador. Se observa una tendencia decreciente del Módulo de Young dinámico con respecto a la porosidad y al porcentaje de espaciador, es decir, la rigidez se reduce cuando estos factores incrementan. Por otro lado, se observa que la presión de compactación no tiene una influencia significativa sobre el módulo de Young. Este comportamiento se debe a que el porcentaje de espaciador es la variable que afecta significativamente la porosidad, mientras que la presión no tiene una influencia importante en la porosidad (Figura 4-57).

Los resultados graficados en la Figura 4-69 señalan que la técnica de espaciadores permite obtener valores del módulo de Young cercanos al valor del módulo de Young necesario para el remplazo del hueso cortical (20 GPa aprox.). Las Figura 4-69 y **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** confirman lo anteriormente señalado, mostrando que valores de la rigidez cercanos a los del hueso cortical se consiguen para un 45% porosidad, la cual corresponde a unas condiciones de procesamiento de un 50% vol. de NaCl, a una temperatura del agua entre 50-60°C y a una presión de compactación de 400-600 MPa. Cabe destacar que al observar las condiciones de procesamiento estudiadas, es posible obtener una amplia gama de valores para el módulo de Young (8-45 GPa). Esto sugiere que existe una vía de procesamiento para la fabricación de implantes de titanio con porosidad gradiente siempre con un núcleo Ti sólido que garantice la resistencia mecánica del implante.

La Figura 4-69 muestra una línea vertical que indica la máxima porosidad teórica que se puede lograr con la técnica de *loose sintering*, la cual corresponde a los valores calculados partir de la densidad de golpeo, mientras que mediante el uso de la técnica de espaciadores permite obtener una mayor porosidad. Los valores del módulo de Young

dinámico y la porosidad medida mediante la técnica de Arquímedes se resumen en las Tabla 4-18 y Tabla 4-19.

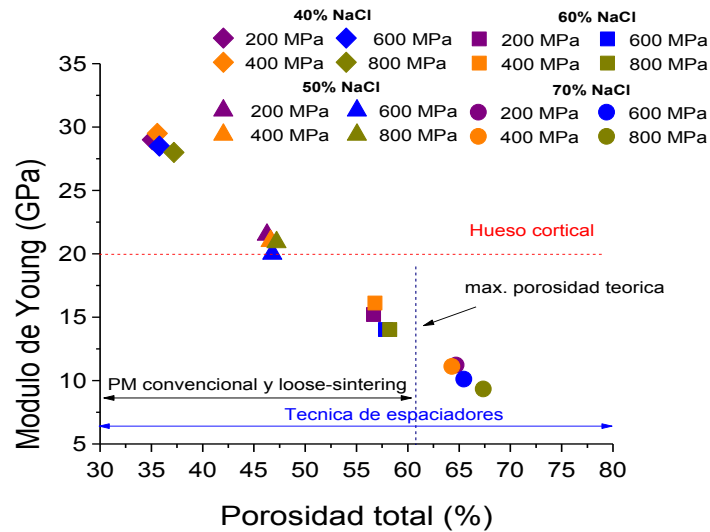


Figura 4-69. Influencia de la porosidad sobre el módulo de Young dinámico para las muestras obtenidas mediante la técnica de espaciadores, usando NaCl como espaciador, cuya eliminación se ha realizado en agua caliente, para diferentes presiones de compactación y porcentajes de espaciador.

Tabla 4-18. Módulo de Young dinámico y porosidad total para las muestra con NaCl como espaciador eliminado a 50-60°C.

NaCl (% v/v)	Presión de compactación (MPa)	Porosidad (%)	E _d (GPa)
70%	200 MPa	64.71	11.23
	400 MPa	64.30	11.11
	600 MPa	66.10	10.12
	800 MPa	68.27	9.34
60%	200 MPa	56.67	15.21
	400 MPa	56.81	15.11
	600 MPa	57.83	14.02
	800 MPa	57.12	14.29
50%	200 MPa	47.27	26.21
	400 MPa	46.64	26.12
	600 MPa	46.79	25.42
	800 MPa	47.20	25.23
40%	200 MPa	35.10	29.12
	400 MPa	35.56	29.02
	600 MPa	37.78	28.97
	800 MPa	37.20	28.12

Tabla 4-19. Módulo de Young dinámico y porosidad total para las muestra con NaCl como espaciador eliminado a temperatura ambiente.

NaCl (% v/v)	Presión de compactación (MPa)	Porosidad (%)	E _d (GPa)
70%	200 MPa	64.71	9.98
	400 MPa	64.30	8.97
	600 MPa	66.10	7.97
	800 MPa	66.27	9.34
60%	200 MPa	26.99	11.57
	400 MPa	28.22	12.14
	600 MPa	26.90	12.42
	800 MPa	28.48	13.58

4.3.6 Cálculo del módulo de Young obtenido a partir de la porosidad y el factor de forma.

Los apartados 4.1.6 y 4.2.6 destacan que el módulo de Young obtenido mediante ultrasonidos muestra un mejor ajuste con respecto al módulo calculado por la relación de Nielsen, para las probetas obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional y *loose sintering*.

La Figura 4-70 evidencia que los resultados del módulo de Young estimados a partir del ensayo de compresión muestran un menor ajuste con respecto a los valores calculados mediante la relación de Nielsen. Asimismo, se observa que el valor del módulo de *Young* obtenido a partir de los ensayos de compresión está por debajo de los valores teóricos calculados mediante la relación de Nielsen. La Figura 4-71 compara los resultados del módulo de Young estimado mediante la técnica de ultrasonidos con los calculados mediante la relación de Nielsen. Se observa un mejor ajuste de los resultados obtenidos con la técnica de ultrasonidos con respecto a los resultados calculados mediante la relación de Nielsen.

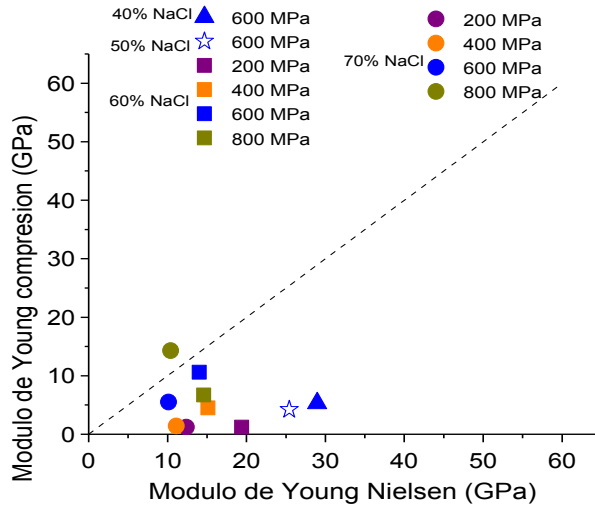


Figura 4-70. Relación entre el modulo de Young obtenido del ensayo de compresión y el calculado mediante la relación de Nielsen de las muestras con NaCl como espaciador eliminado en agua a 50-60°C.

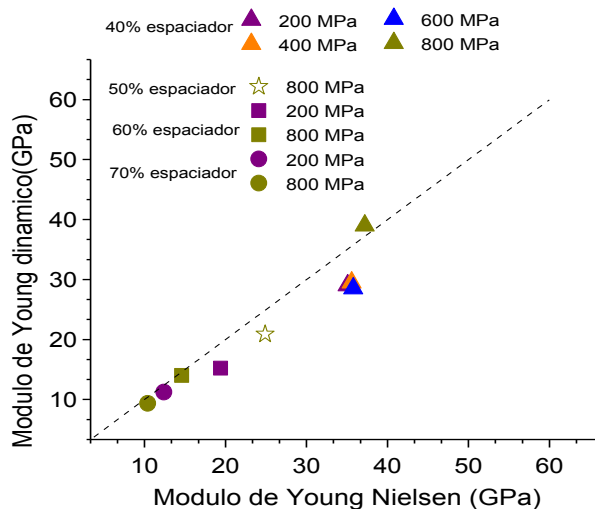


Figura 4-71. Relación entre el modulo de Young dinámico y el calculado mediante la relación de Nielsen de las muestras con NaCl como espaciador eliminado en agua a 50-60°C.

4.3.7 Comparación del módulo de Young dinámico y el módulo de Young calculado por Nielsen para las técnicas de pulvimetalurgia convencional y no convencional mediante el uso de espaciadores.

La Figura 4-72 compara los resultados del módulo de Young estimado a partir de los ensayos de compresión, para todas las muestras de titanio poroso, con respecto al módulo de Young calculado con la relación de Nielsen. Se observa en general, una mayor

dispersión de los resultados sin importar la técnica empleada para obtener el titanio poroso.

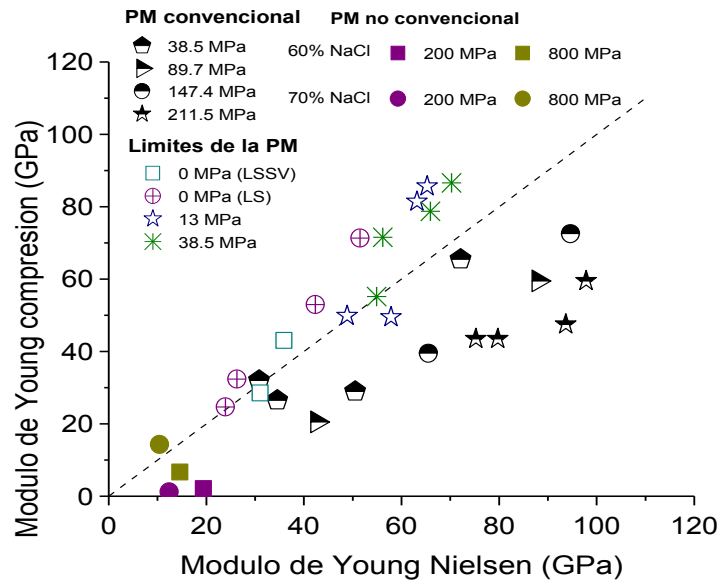


Figura 4-72. Relación entre el módulo de Young obtenido mediante el ensayo de compresión y el calculado mediante la ecuación de Nielsen para las muestras obtenidas usando la técnica de espaciadores y por metalurgia convencional.

La Figura 4-73 compara los resultados de las mediciones del módulo de Young dinámico con los valores del módulo de Young calculados mediante la relación de Nielsen, para las técnicas de fabricación empleadas en la presente TESIS DOCTORAL. Se observa que en general existe un buen ajuste de los resultados del módulo de *Young* dinámico, obtenido por la técnica de ultrasonidos, a los valores de módulo de *Young* calculados por la relación de Nielsen sin importar la técnica de procesamiento usada, pulvimetalurgia convencional o espaciadores. Sin embargo, no se puede afirmar lo mismo del módulo de *Young* calculado a partir de los ensayos de compresión, pues existe una mayor dispersión y éste es muy inferior al que proporciona la relación de Nielsen, Figura 4-72.

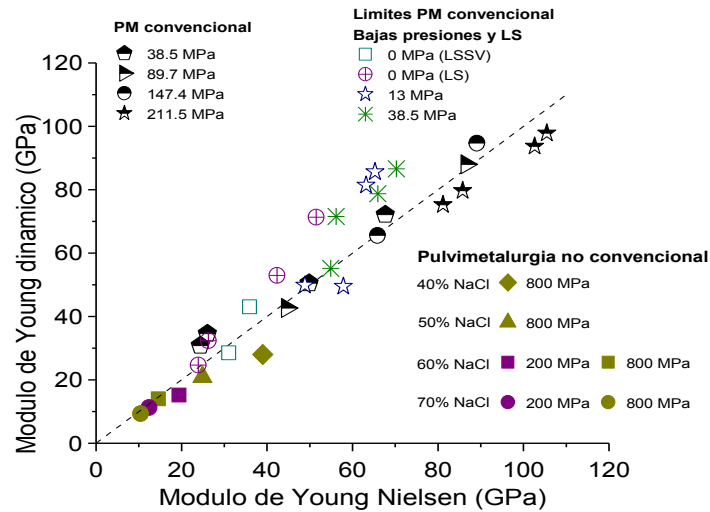


Figura 4-73. Relación entre el módulo de Young dinámico y el calculado mediante la ecuación de Nielsen para las muestras obtenidas usando la técnica de espaciadores y por metalurgia convencional.

La Figura 4-74 compara los resultados del módulo de Young obtenido mediante diferentes técnicas experimentales y el módulo obtenido mediante la relación de Nielsen, incluyen los resultados de otros trabajos recientes obtenidos por el grupo de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Sevilla [14] y otros autores[5]. Esto confirma la falta de ajuste de los resultados estimados a partir del ensayo de compresión, independiente de la técnica empleada para obtener el titanio poroso.

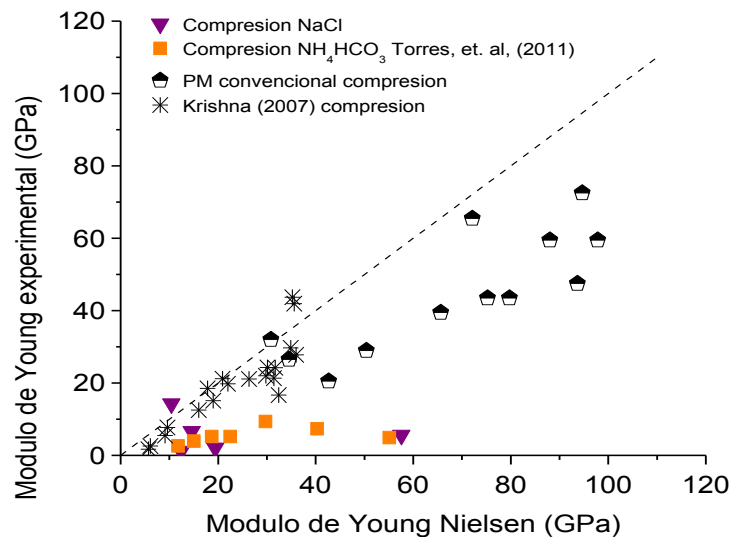


Figura 4-74. Relación entre el módulo de Young obtenido experimentalmente dentro de esta tesis doctoral y otros autores y el módulo de Young calculado mediante la relación de Nielsen.

4.3.8 Comparación de las técnicas de pulvimetalurgia convencional y no convencional mediante el uso de espaciadores.

La Figura 4-75 compara los resultados de valores de módulo de *Young* dinámico en función de la porosidad para las técnicas empleadas en la fabricación de los compactos de titanio poroso obtenidos en la presente TESIS DOCTORAL. Se observa que mediante la técnica de espaciadores, es posible obtener mayores porosidades (ver línea vertical de límite de porosidad en la figura) que las obtenidas mediante los métodos de pulvimetalurgia convencional.

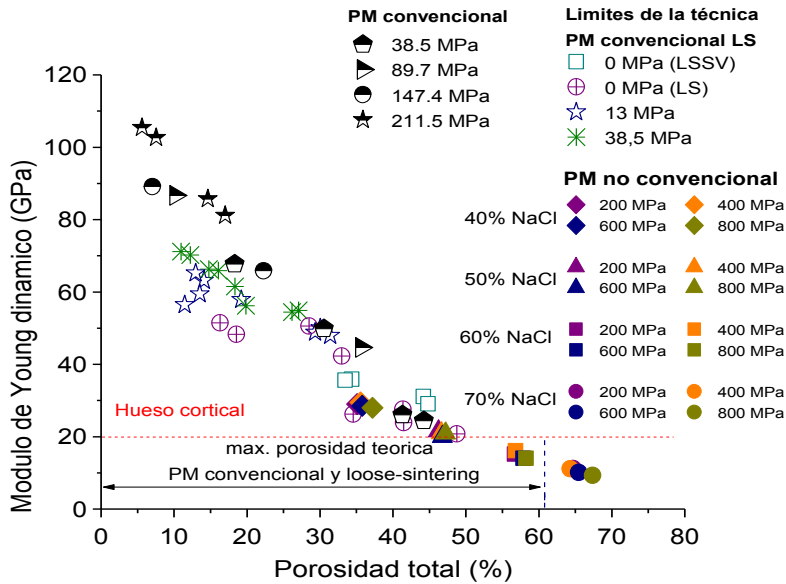


Figura 4-75. Comparación de los valores del módulo de Young obtenidos mediante las técnicas pulvimetalúrgicas convencionales y no convencionales mediante el uso de espaciadores utilizadas en la presente TESIS DOCTORAL.

Lo anterior demuestra que las condiciones idóneas para alcanzar el valor del hueso cortical corresponden, para la pulvimetalurgia convencional, a una presión de compactación de 38.5 MPa y temperaturas de 1000 y 1100 °C y para la condición de *loose sintering* (0 MPa) y 1000°C. Para la técnica de espaciadores, usando NaCl como espaciador: 50% vol. de NaCl, a una temperatura del agua entre 50-60°C y a una presión de compactación de 400-600 MPa. Esta equivalencia es importante a fin de considerar la técnica más adecuada desde el punto de vista económico y productivo. Por otra parte, esta figura presenta un amplio rango de valores de módulo de *Young* que han sido obtenidos por ambas técnicas. Esta gama de valores implica que hay una nueva vía para la fabricación de nuevos implantes con una porosidad gradiente, con una rigidez variable, la cual puede lograrse combinando ambas técnicas (PM convencional y espaciadores), con aplicabilidad para hueso cortical o incluso hueso trabecular, empleando una elevada porosidad y baja rigidez, para este último.

La Figura 4-76 compara los valores del módulo de Young dinámico obtenidos para todas las técnicas de fabricación empleadas en este TESIS DOCTORAL con modelos matemáticos que relacionan de forma directa los valores de módulo de Young con la porosidad total: Gibson & Ashby[15], Pabst-Gregorová [6] y Knudsen [16] & Spriggs[17]. Estos modelos sólo son válidos hasta un 66% de porosidad total[18]. Se observa que existe un buen ajuste entre los modelos matemáticos y los datos obtenidos experimentalmente tanto para las muestras obtenidas usando la técnica de espaciadores como para aquéllas procesadas mediante pulvimetalurgia convencional. El modelo que mejor se ajusta a las muestras obtenidas mediante espaciadores es el de Ashby.

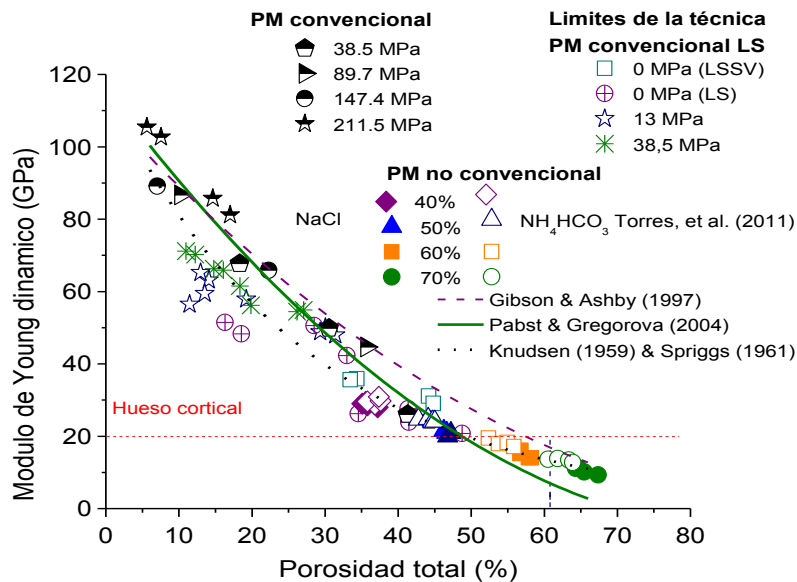


Figura 4-76. Comparación de los valores de módulo de Young obtenidos mediante técnicas pulvimetalúrgicas convencionales y no convencionales mediante el uso de espaciadores incluyendo además, modelos matemáticos que relacionan el módulo de Young con la porosidad total.

La Tabla 4-20 muestra las ecuaciones (4-4), (4-5) y (4-6), las cuales corresponden a los modelos anteriormente mencionados.

Tabla 4-20. Modelos matemáticos que relacionan el módulo de Young con la porosidad.

Gibson & Ashby [15]	$E = E_n \cdot \left(1 - \frac{P}{100}\right)^2$	(4-4)
Pabst-Gregorová [6]	$E = E_0(1 - 0.89 \cdot P)\left(1 - \frac{P}{0.70}\right)$	(4-5)
Knudsen [16] & Spriggs [17]	$E = E_0 e^{-3.57 \cdot P}$	(4-6)

4.3.9 Resumen de los resultados

Los resultados obtenidos en este apartado permiten determinar lo siguiente:

- El proceso de optimización de los parámetros involucrados en la técnica de espaciadores muestra que la agitación del agua y bajas presiones de compactación tienen una fuerte influencia en la integridad estructural de los compactos en verde. Los factores más importantes para controlar la velocidad de disolución del NaCl, la porosidad y por ende la rigidez de los compactos fueron el contenido de espaciador, la temperatura del agua y el tiempo de inmersión.
- Las condiciones óptimas para disolver la sal fueron una temperatura del agua entre 50-60 °C, tiempo máximo de inmersión por ciclos de 4 horas y agua en reposo.
- El porcentaje de espaciador tiene una fuerte influencia sobre la porosidad interconectada. Cabe resaltar que a medida que aumenta el porcentaje de espaciador la porosidad es mayor y muy similar al porcentaje de espaciador empleado: mediante esta técnica es posible obtener porcentajes de porosidad de hasta 66%, para un 70% de espaciador.
- La técnica de espaciadores permite lograr una mayor porosidad que la obtenida mediante la técnica de PM convencional (incluso la obtenida con *loose sintering*). El uso del espaciador permite lograr una porosidad más homogénea y mejorar la distribución del tamaño de los poros, lo cual es importante desde el punto de vista de la aplicación del reemplazo del hueso natural (diámetro de poros > 50 μ m), pues promueve el crecimiento de los poros al interior del implante. El diámetro de poro conseguido en esta técnica es de 10 μ m, pero también se obtienen poros de mayor tamaño con una frecuencia mucho mayor que la obtenida mediante la técnica de pulvimetalurgia convencional. Mediante esta técnica se consiguen poros más grandes, con diámetros equivalentes de 300 μ m, lo cual no fue posible mediante las técnicas anteriores.
- El uso de espaciadores permite un mayor control sobre la morfología y distribución de la porosidad, pues esta no se ve afectada por cambios en la presión de compactación, ya que es posible obtener tamaños de poros mayores y altos porcentajes de porosidad a mayores presiones.
- Las muestras con un porcentaje de espaciador mayor del 50% muestran una porosidad más del tipo interconectada, lo cual se ve reflejado en valores más altos de interconectividad entre poros (C_{poro}).
- La resistencia de los compactos es menor cuando incrementa la presión de compactación cuando la eliminación se realiza en agua a temperatura ambiente, mientras que al realizar la eliminación en agua a temperaturas entre 50-60°C la resistencia aumenta al incrementarse la presión de compactación, lo cual indica que este método de eliminación es más eficiente y preserva mucho más la integridad de las muestras que la eliminación en agua a temperatura ambiente. Por lo cual, a pesar de que la porosidad aumenta a presiones elevadas, la mayor

calidad de los cuellos reduce el daño y mejora el comportamiento mecánico de los compactos.

- La rigidez disminuye a medida que aumenta la porosidad. Sin embargo, cuando la eliminación se realiza en agua caliente (50-60°C) la rigidez de las muestras es mayor, a pesar de que la porosidad obtenida mediante este método de eliminación sea más alta.
- La técnica de espaciadores alcanza valores de la resistencia a la fluencia y rigidez cercanos a los valores del hueso cortical para una porosidad del 45% aproximadamente, la cual corresponde a unas condiciones de procesamiento de 50% en vol. de NaCl, a una temperatura del agua entre 50-60°C y presiones de compactación entre 400- 600 MPa.

Trabajos futuros. Mediante la técnica de espaciadores es posible obtener una gran gama de porosidades, valores de resistencia y rigidez, lo cual indica que es posible obtener compactos con porosidad gradiente mediante este método, con un módulo de elasticidad cercano al del hueso natural (3-20 GPa)

4.4 Influencia de la densidad en las propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas aumentan con la densidad lo cual se debe a que la reducción progresiva de los poros se traduce en un incremento en el área resistente efectiva, y por lo tanto se requieren valores mayores de tensiones para inducir un nivel dado de deformación en el material. Varios autores han desarrollado modelos para intentar explicar la dependencia entre resistencia y densidad en materiales sinterizados. El modelo geométrico [19] está basado en la relación geométrica entre la porosidad y el área efectiva, considerando que los poros son completamente esféricos. Por su parte, Hyun [20] basa su modelo en los resultados obtenidos en el cobre y asume los poros como cilindros orientados en dirección perpendicular a la de aplicación de la carga. Finalmente, el modelo referido como “*simple brick*” [21] supone que los poros tienen una geometría cúbica y determina la resistencia relativa de acuerdo a la probabilidad de encontrar una fracción sólida en el volumen.

La Figura 4-77 presenta algunos de los modelos que correlacionan la porosidad relativa (fracción volumétrica ocupada por los poros) con la correspondiente resistencia relativa (cociente entre la resistencia del material a un nivel dado y la resistencia del mismo material macizo).

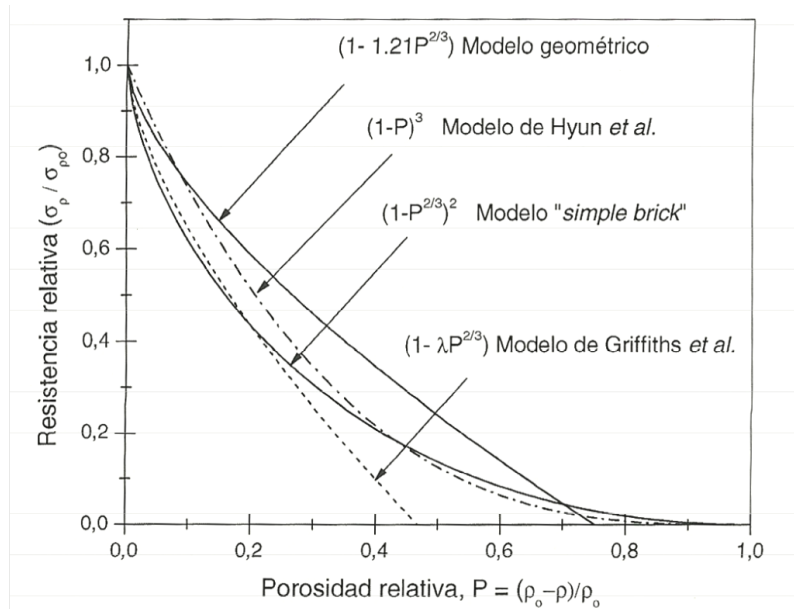


Figura 4-77. Variación de la resistencia de materiales porosos con la densidad según diversos modelos teóricos.

La Figura 4-78 señala como la resistencia a la fluencia decrece de forma más rápida si la porosidad interconectada es mayor, por lo tanto, se observa que la menor resistencia a la fluencia la tienen las probetas obtenidas mediante la técnica de espaciadores, mediante se logró la mayor porosidad.

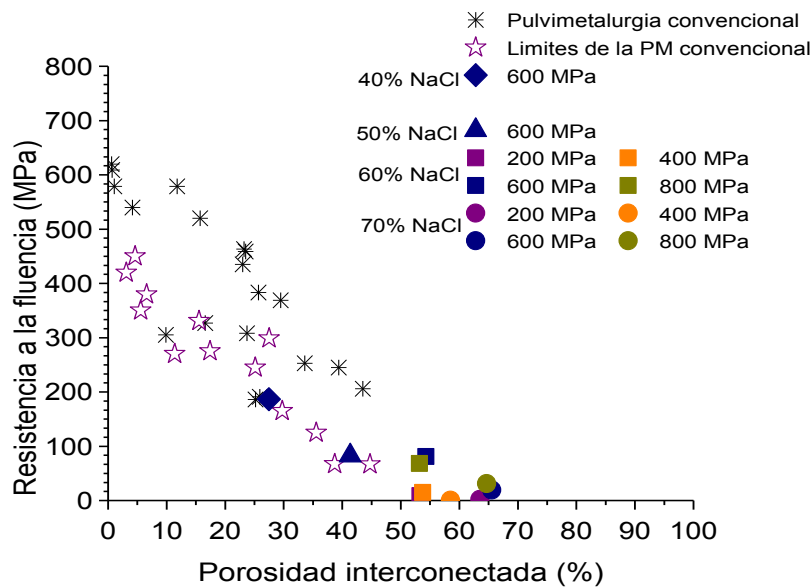


Figura 4-78. Resistencia a la fluencia frente a la porosidad interconectada para las muestras obtenidas con NaCl como espaciador y las obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional, incluidas las muestras obtenidas en los límites de presión y temperatura (*loose sintering* y bajas presiones).

La Figura 4-79 representa la influencia de la densidad sobre la resistencia relativa para las muestras obtenidas en la presente TESIS DOCTORAL mediante las técnicas de pulvimetalurgia convencional y no convencional usando NaCl como espaciador. Además, se incluyen los resultados experimentales obtenidos recientemente usando carbonato de amonio como espaciador [14] y los modelos ya mencionados. Se observa que existe una falta de ajuste entre los modelos y los resultados obtenidos, lo cual quiere decir que se hace necesario proponer un modelo que represente mucho mejor el comportamiento de la resistencia relativa con respecto a la porosidad. Como era de esperarse, existe una notable pérdida de resistencia producida por el incremento de la porosidad, la cual es muy pronunciada.

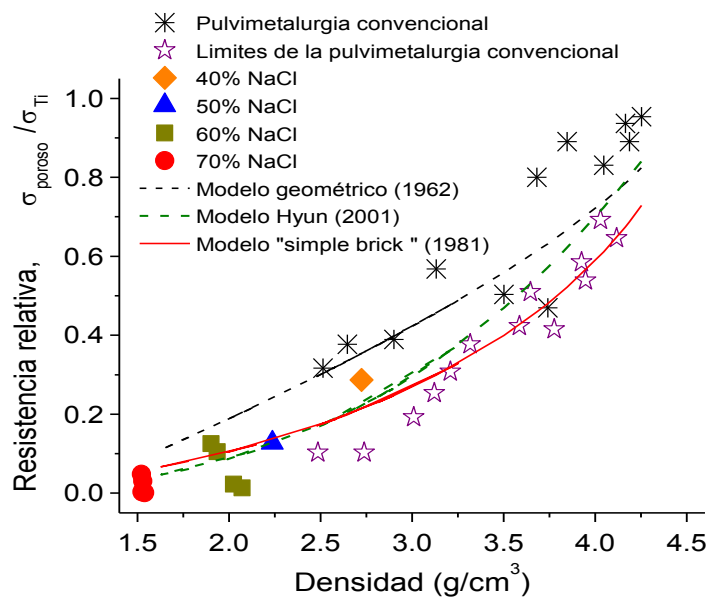


Figura 4-79. Resistencia relativa frente a la densidad para las muestras obtenidas con NaCl como espaciador y las obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional, incluidas las muestras obtenidas en los límites de presión y temperatura (*loose sintering* y bajas presiones).

La Figura 4-80 muestra este comportamiento, el cual confirma la tesis de que los poros, además de reducir el área efectiva resistente, actúan como microentallas produciendo concentración de tensiones a su alrededor. Asimismo, se observa que la resistencia a la fluencia decrece rápidamente con el aumento de la porosidad, lo cual corresponde a los niveles de alta densidad, mientras que a niveles inferiores de densidad (alta porosidad) la pérdida de resistencia se hace más gradual. Algunos trabajos [22, 23] demuestran que a niveles de porosidad relativa por debajo del 5% todos los poros están aislados mientras que a partir del 10% es completamente abierta o interconectada. Este comportamiento debe estar asociado a la naturaleza de los poros (interconectividad) y al efecto de la concentración de tensiones que ocasionan al interior del material. Analizando nuevamente la Figura 4-79, es posible notar que este cambio de tendencia asociado a las zonas de

baja y alta densidad tiene lugar en torno a 2.0-2.1 g/cm³ para las muestras obtenidas mediante la técnica de espaciadores, usando NaCl como espaciador. Por su parte, para las muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional el cambio tiene lugar entre 2.8 y 3.0 g/cm³. Es posible observar entonces, que en las muestras obtenidas usando NaCl como espaciador, muy a pesar de que exista un aumento en el porcentaje del espaciador, el cual se traduce en un aumento de la porosidad y por ende una reducción de la densidad, el límite elástico se mantiene casi constante, sobre todo para porcentajes elevados de espaciador.

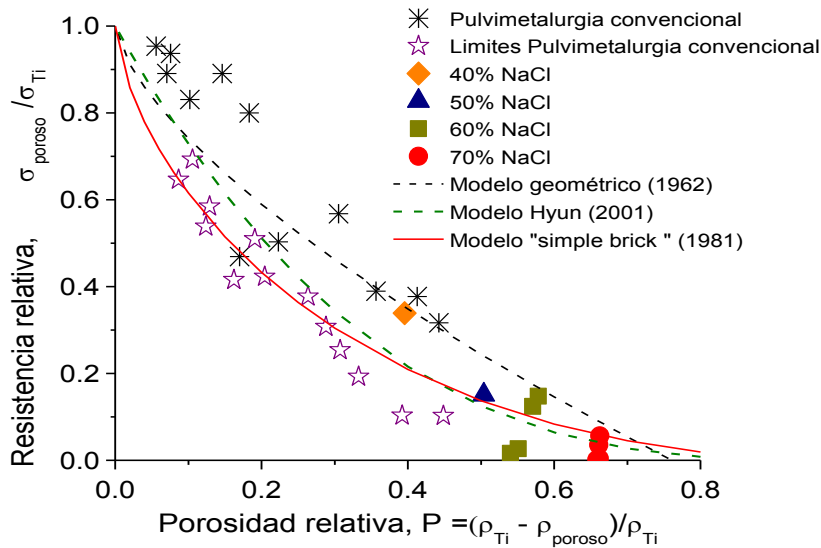


Figura 4-80. Resistencia relativa frente a la porosidad relativa para las muestras obtenidas con NaCl como espaciador y las obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional, incluidas las muestras obtenidas en los límites de presión y temperatura (*loose sintering* y bajas presiones).

El cambio observado en la respuesta mecánica del material tiene una fuerte dependencia de la forma de los poros y del tipo de porosidad conseguida, porosidad abierta o cerrada. Para ello es necesario recalcar una vez más el hecho de que los poros actúan como concentradores de tensiones al interior del sólido y por lo tanto, debido a que existe una distribución aleatoria de poros, de distinto tamaño y forma, cuando una pieza o probeta se somete a tensión la distribución de la deformación es altamente heterogénea. De acuerdo con Kubicki[24], mucho antes que la tensión promedio en el compacto alcance niveles cercanos al límite elástico, en las zonas aledañas a los concentradores se produce un estado esfuerzos triaxiales y deformación plástica localizada. Es conocido que como resultado de esta triaxialidad, en materiales dúctiles el límite elástico de una probeta entallada es mayor que el límite elástico uniaxial debido a que es más difícil expandir la zona plástica en presencia de esfuerzos triaxiales[25]. Por tanto, la deformación plástica localizada produce un endurecimiento macroscópico que se refleja en el aumento del

límite elástico del material. Este fenómeno se presenta en aleaciones dúctiles y se conoce como “endurecimiento por la presencia de entallas”, *notch strengthening*.

Lo expresado en el párrafo anterior permite inferir que la respuesta del material obedece a una interacción entre el área resistente efectiva (que depende de la cantidad de poros), el efecto de concentración de tensiones que causan los poros (que depende de la geometría y distribución de los mismos) y la triaxialidad que causan estos en los cuellos, especialmente en presencia de porosidad abierta (interconectada), donde el efecto concentrador de los poros es mayor. En este orden de ideas, es razonable que a medida que aumenta la cantidad de espaciador, aumentando por tanto la porosidad interconectada el límite elástico no decrezca tan rápidamente como lo hace cuando el porcentaje de espaciador es menor.

Bibliografía

- [1] "ASTM C373-88. Standard Test Method for Water Absorption Bulk Density, Apparent porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products," 1999.
- [2] Y. Torres, *et al.*, "PM Conventional Processing and Characterization of Porous Ti c.p for Biomedical Applications," in *Libro de Actas del III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia*, Valencia, España, 2010, pp. 229-240.
- [3] L. F. Nielsen, "Elasticity and Damping of Porous Materials and Impregnated Materials," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 67, pp. 93-98, 1984.
- [4] T. Imwinkelried, "Mechanical properties of open-pore titanium foam," *Journal of Biomedical Materials Research-Part A*, vol. 81, pp. 964-970, 2007.
- [5] B. V. Krishna, *et al.*, "Low stiffness porous Ti structures for load-bearing implants," *Acta Biomaterialia*, vol. 3, pp. 997- 1006, 2007.
- [6] W. Pabst and E. Gregorová, "New relation for the porosity dependence of the effective tensile modulus of brittle materials," *Journal of Materials Science*, vol. 39, p. 3501, 2004.
- [7] J. Akella, *et al.*, *Phys. Rev.*, vol. 1, pp. 1135-1140, 1969.
- [8] D. W. Kaufmann, *Sodium chloride; the production and properties of salt and brine*. New York: Reinhold Pub. Corp, 1960.
- [9] X. Zhao, *et al.*, *Materials Letters*, vol. 63, pp. 2402-2404, 2009.
- [10] Y. Y. Zhao and D. X. Sun, *Scripta Mater*, vol. 44, pp. 105 - 110, 2001.
- [11] S. M. Ott. (2009, Central Valley Bariatrics. Available: <http://www.dssurgery.com/newsletters/normal-bone-anatomy.php>
- [12] A. I. Itala, *et al.*, *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 58, pp. 679-683, 2001.
- [13] Z. Ke, *et al.*, "Measurement of the dynamic Young's Modulus of porous titanium and Ti6Al4V," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 7348-7353, 2007.
- [14] Y. Torres, *et al.*, "Development of porous titanium for biomedical applications: evaluation of the conventional PM frontier and space-holder technique," in *CIMM 2011*, Bogotá, DC, 2011.
- [15] L. J. Gibson and M. F. Ashby, *Cellular Solids: Structure and Properties*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1997.
- [16] F. P. Knudsen, "Dependence of Mechanical Strength of Brittle Polycrystalline Specimens on Porosity and Grain Size," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 42, pp. 373-387, 1959.
- [17] R. M. Spriggs, "Expression for Effect of Porosity on Elastic Modulus of Polycrystalline Refractory Materials, Particularly Aluminum Oxide," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 44, pp. 628-629.
- [18] K. Zhu, *et al.*, "Measurement of the dynamic Young's modulus of porous titanium and Ti6Al4V," *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 7348-7353, 2007.
- [19] M. Eudier, "The mechanical properties of sintered low-alloy steels," *Powder Metallurgy*, vol. 5, pp. 278-290, 1962.
- [20] S. Hyun, *et al.*, "Anisotropic mechanical properties of porous copper fabricated by unidirectional solidification," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 299, pp. 241-248., 2001.
- [21] N. Fleck and R. Smith, "The mechanical properties of sintered low-alloy steels," *Powder Metallurgy*, vol. 3, pp. 121-125, 1981.
- [22] R. Haynes, "Effect of porosity content on the tensile strength of porous materials," *Powder Metallurgy*, vol. 14, pp. 64-70, 1971.

- [23] B. Weiss, *et al.*, "The influence of porosity on static and dynamic properties of P/M iron," *Metal Powder Report*, vol. 45, pp. 187-192, 1990.
- [24] B. Kubicki, "Stress concentration at pores in sintered materials," *Powder Metallurgy*, vol. 38, pp. 295-298, 1995.
- [25] G. Dieter, *Mechanical Metallurgy*. London, England: Mc Graw Hill, 1988.

Capítulo V.

Conclusiones generales

En este capítulo se muestran las conclusiones del trabajo de tesis doctoral titulado: Desarrollo y Caracterización de Titanio c.p Poroso para aplicaciones biomédicas.

Contenido

5	CONCLUSIONES	311
5.1	Efecto del procesamiento sobre la morfología y distribución de la porosidad... 311	
5.1.1	PM convencional: efecto de la temperatura de sinterización y la presión de compactación.....	311
5.1.2	Loose sintering y PM convencional a bajas presiones: efecto de la temperatura de sinterización y la presión de compactación.	312
5.1.3	Técnica de espaciadores (<i>space-holders technique</i>): efecto de la temperatura de sinterización, presión de compactación y porcentaje de espaciador	313
5.2	Efecto del procesamiento sobre las propiedades mecánicas	314
5.2.1	PM convencional: efecto de la temperatura de sinterización y la presión de compactación.....	314
5.2.2	Loose sintering y PM convencional a bajas presiones: efecto de la temperatura de sinterización y la presión de compactación.	315
5.2.3	Técnica de espaciadores (<i>Space-holders Technique</i>): efecto de la temperatura de sinterización, presión de compactación y porcentaje de espaciador	316
5.3	Comparación de las técnicas empleadas.....	316

Capítulo V.

CONCLUSIONES GENERALES

El estudio realizado acerca del desarrollo y caracterización de Ti c.p poroso para aplicaciones biomédicas usando las técnicas de metalurgia de polvos y espaciadores, ha permitido llegar a las conclusiones que a continuación se presentan:

5.1 Efecto del procesamiento sobre la morfología y distribución de la porosidad.

Los resultados obtenidos en este trabajo ponen en evidencia la influencia que ejercen las condiciones de procesamiento en la porosidad alcanzada y las características microestructurales de los materiales estudiados. A continuación, se exponen las conclusiones más relevantes desde este punto de vista.

5.1.1 PM convencional: efecto de la temperatura de sinterización y la presión de compactación.

- a) El nivel de porosidad deseado en una pieza pulvimetalúrgica se puede controlar con la variación en las condiciones de procesamiento. Aumentando la presión de compactación se facilita la deformación plástica de las partículas del polvo, y por lo tanto, se obtiene una mayor densificación. Por su parte, un incremento en la temperatura de sinterización, promueve una mejor difusión entre las partículas, aumentando la densificación y reduciendo la porosidad.
- b) El aumento en densidad obtenido a través de las diferentes rutas de procesamiento está acompañado de variaciones en las características de la porosidad. En este contexto, no sólo se reduce la porosidad, sino que el tamaño de los poros y se morfología cambia, mientras que se aumenta la separación entre los mismos. En consecuencia el tamaño de los cuellos de sinterización se hace mayor cuanto más elevada es la temperatura de sinterización.
- c) La temperatura de sinterización tiene una mayor influencia en la porosidad total cuando la presión de compactación es baja, haciéndose menos sensible y a medida que la presión de compactación aumenta, la porosidad es menos sensible al cambio de la temperatura de sinterización. Esto responde al hecho de que la densificación es más alta en la etapa de compactación, cuando se emplean altas presiones, pues la deformación plástica de las partículas llena los espacios entre ellas, por lo cual en la etapa de sinterización la difusión es menor y la densificación se debe en gran parte a la etapa de compactación. Por el contrario, cuando se utilizan bajas presiones de compactación, hay más espacio entre las partículas, y

la difusión atómica se incrementa en el sinterizado, por ende la reducción de la porosidad depende fuertemente de la temperatura de sinterización.

- d) El aumento de la temperatura de sinterización de 1200°C a 1300°C produce un redondeo de los poros, el cual se ve reflejado en un mayor factor de forma y una mayor distancia entre los mismos, así como una reducción en la interconectividad entre poros.
- e) La distribución de poros obtenida mediante esta técnica es bastante heterogénea. Sin embargo, al aumentar la temperatura de sinterización la distribución del tamaño de poros se hace cada vez más homogénea. Cabe resaltar que a pesar de la heterogeneidad de la microestructura de este tipo de materiales, se han podido identificar tendencias similares tanto en la morfología de los poros y su distribución. Por tanto, se podría decir que en términos microestructurales se ha evidenciado una heterogeneidad “ordenada”, la cual es relativamente independiente de la porosidad de la mezcla.
- f) Los valores más altos de porosidad total obtenidos mediante esta técnica están entre 30% y 40%, los cuales corresponden a los valores más bajos de presión de compactación (38.5 MPa) y temperatura de sinterización (1000-1100 °C).
- g) El máximo tamaño de poros logrado mediante esta técnica está alrededor de 40 μm . Mediante este proceso se lograron poros con un tamaño que varía entre 19 y 10 μm . A bajas temperaturas de sinterización y presiones de compactación, se obtiene una porosidad de tipo interconectada, con poros irregulares. A medida que incrementan la temperatura y la presión de compactación se observa una reducción de la porosidad, y una morfología caracterizada por poros pequeños, aislados y redondeados, y algunos poros grandes.

5.1.2 Loose sintering y PM convencional a bajas presiones: efecto de la temperatura de sinterización y la presión de compactación.

- a) Al emplear menores presiones de compactación se obtiene una menor densificación y por ende mayor porosidad. La reducción de la porosidad implica una menor rigidez y menor resistencia mecánica. La técnica de *loose sintering* permite obtener compactos con una mayor porosidad, llegando a los límites de la PM convencional.
- b) Los límites de porosidad obtenidos mediante la técnica de loose sintering (47% aprox.) son mayores que los obtenidos mediante la técnica de PM convencional (39% aprox.). La mayor porosidad total e interconectada se obtienen para las experiencias de loose sintering y la menor temperatura evaluada (1000 °C), siendo estas de 46,72 % y 46,18%, respectivamente.
- c) La porosidad disminuye cuando la presión de compactación y la temperatura de sinterización aumentan. Al igual que en la técnica de PM convencional se observa

que a bajas temperaturas y presiones de compactación la porosidad es del tipo interconectada, cuando la temperatura aumenta, se observan poros pequeños, aislados y redondeados y algunos poros de mayor tamaño.

- d) A medida que disminuye la porosidad total, ya sea por un incremento de la presión de compactación y/o de la temperatura de sinterización, observamos que los poros son más pequeños (menor diámetro equivalente). Existe una excepción en los compactos de 13 Mpa y 38,5 MPa, donde a temperaturas de 1200° y 1300°C los poros coalescen y vuelven a ser del mismo tamaño que a temperaturas bajas. Con respecto a la distancia media entre poros, conforme disminuye la porosidad total, éstos están más separados (mayor tamaño de la matriz de titanio o camino libre medio) y aislados (menor interconectividad), así como que tienen contornos más suaves (mayor factor de forma).
- e) Las muestras más porosas (*Loose sintering* y 1000°C) presentan poros con diámetros de hasta 100 μm , y conforme va disminuyendo la porosidad el diámetro equivalente se reduce (hasta 40 μm). Por lo tanto, este parámetro, al igual que la contigüidad entre poros, sigue la tendencia de la porosidad interconectada. Asimismo, es posible establecer que el tamaño promedio de los poros oscila entre 18 μm y 10 μm , siendo mayor para las muestras obtenidas a bajas presiones de compactación y bajas temperaturas de sinterización. Esto es importante para posibilitar el crecimiento del hueso al interior del implante (bone- ingrowth).

5.1.3 Técnica de espaciadores (*space-holders technique*): efecto de la temperatura de sinterización, presión de compactación y porcentaje de espaciador

- a) El proceso de optimización de los parámetros involucrados en la técnica de espaciadores muestra que la agitación del agua y bajas presiones de compactación tienen una fuerte influencia en la integridad estructural de los compactos en verde. Los factores más importantes para controlar la velocidad de disolución del NaCl, la porosidad y por ende la rigidez de los compactos fueron el contenido de espaciador, la temperatura del agua y el tiempo de inmersión.
- b) Los parámetros que controlan la porosidad de las muestras son principalmente el contenido de NaCl, la temperatura del agua y el tiempo de inmersión por ciclo. Las condiciones óptimas para disolver la sal fueron una temperatura del agua entre 50-60 °C, tiempo máximo de inmersión por ciclos de 4 horas y agua en reposo. Estas condiciones aseguran una ruta más eficiente para la disolución de la sal, así como una mejor integridad estructural. La presión de compactación no tiene una influencia apreciable, especialmente para tiempos de inmersión prolongados y contenidos elevados de espaciador.

- c) La velocidad de disolución es altamente sensible al tiempo de inmersión por ciclo. Por otra parte, las curvas de disolución muestran una menor sensibilidad a la presión de compactación cuando se emplean tiempos largos de inmersión.
- d) La técnica de espaciadores permite lograr una mayor porosidad que la obtenida mediante la técnica de PM convencional (incluso la obtenida con *loose sintering*). El uso de espaciadores permite un mayor control sobre la morfología y distribución de la porosidad, pues esta no se ve afectada por cambios en la presión de compactación, y mejora la distribución del tamaño de los poros, lo cual es importante desde el punto de vista de la aplicación del reemplazo del hueso natural (diámetro de poros $> 50\mu\text{m}$), pues promueve el crecimiento de los poros al interior del implante (*bone-ingrowth*).
- e) El tamaño de los poros sigue la tendencia de la porosidad. El rango de tamaños de poros obtenidos bajo las diferentes condiciones está entre 25 y 90 μm , asimismo es posible encontrar poros de hasta 300 μm . Esto último es importante para promover del crecimiento óseo al interior del implante (*bone-ingrowth*).
- f) El porcentaje de espaciador tiene una fuerte influencia sobre la porosidad interconectada; a medida que aumenta el porcentaje de espaciador, la porosidad es mayor. La distancia entre poros se reduce cuando se emplean altas presiones (600 y 800 MPa) y altos porcentajes de espaciador. Esto se debe a un aumento en la interconectividad de poros, es decir, la porosidad es más del tipo interconectada, la cual es la deseada desde el punto de vista de las aplicaciones para el reemplazo del hueso. Luego, al aumentar la porosidad interconectada se reduce la distancia entre poros y su factor de forma, mientras que el diámetro de los poros aumenta. Mediante esta técnica es posible obtener porcentajes de porosidad de hasta 66%, para un 70% de espaciador.
- g) Este trabajo propone un procedimiento de bajo costo, viable y confiable para fabricar titanio poroso mediante la técnica de espaciadores. Esta metodología asegura la integridad estructural de las muestras así como la posibilidad de obtener un amplio rango de valores del módulo de Young para diferentes condiciones de procesamiento.

5.2 Efecto del procesamiento sobre las propiedades mecánicas

5.2.1 PM convencional: efecto de la temperatura de sinterización y la presión de compactación.

- a) La caracterización mecánica realizada por medio de los ensayos de compresión uniaxial permitió obtener los valores de la resistencia a la compresión, la resistencia a la cedencia y el módulo de *Young* de los compactos de Ti c.p poroso. Los resultados obtenidos tanto para el módulo de elasticidad como para la resistencia a la fluencia señalan que existe una notable influencia de la porosidad

sobre las propiedades mecánicas. Los mejores resultados de rigidez de las muestras porosas de Ti c.p grado-4 para el reemplazo del hueso cortical (20 a 25 GPa vs 20 GPa del hueso) fueron obtenidos para las condiciones mínimas de presión de compactación y temperatura de sinterización y (38.5 MPa y 1000-1100 °C), con una porosidad de 40% aproximadamente. Sin embargo, la resistencia a la cedencia de estas muestras supera los valores de resistencia del hueso cortical.

- b) Los parámetros morfológicos de los poros, tales como factor de forma, distancia entre poros, diámetro equivalente y grado de interconectividad de los poros, presentan una mayor sensibilidad a incrementos en la temperatura de sinterización para la menor presión de compactación. Esta tendencia es consistente con el comportamiento mostrado por el módulo de *Young* y la resistencia a la cedencia, obtenidos mediante los ensayos de compresión: mayor sensibilidad a incrementos en la temperatura de sinterización a bajas presiones de compactación, así como para aumentos de la presión de compactación para la menor temperatura de sinterización. Estos resultados podrían ser determinantes con el fin de mejorar tanto la resistencia mecánica como la vida a fatiga con una baja influencia en la porosidad, y por ende, en la rigidez de los compactos.
- c) La técnica de ultrasonidos, usada para la estimación del módulo de Young de las muestras de Ti poroso, ha mostrado ser una herramienta adecuada para el estudio de este tipo de materiales. Esto fue verificado comparando las mediciones obtenidas mediante esta técnica con los valores calculados a partir del modelo teórico de Nielsen.

5.2.2 Loose sintering y PM convencional a bajas presiones: efecto de la temperatura de sinterización y la presión de compactación.

- a) Los resultados obtenidos tanto para el módulo de elasticidad como para la resistencia a la fluencia señalan que existe una notable influencia de la porosidad sobre las propiedades mecánicas. Es posible lograr valores cercanos del módulo de Young necesarios para el reemplazo del hueso (20 GPa), cuando la porosidad es del 48%, la cual corresponde a las condiciones de 1000°C y *loose sintering*, es decir, los límites de la PM convencional.
- b) Los compactos de Titanio porosos obtenidos, así como los resultados de la caracterización mecánica y microestructural, permiten evaluar el efecto de las presiones de compactación bajas o nulas (*loose sintering*, límite de la PM), completando así los resultados de investigaciones previas para un amplio rango de los parámetros inherentes al procesado pulvimetalúrgico convencional. Tal cúmulo de resultados abre las puertas a diseñar compactos con porosidad y módulo de Young con función gradiente (longitudinal o radial) conociendo las presiones de compactación adecuadas para cada temperatura de sinterización.

- c) Se observó un mejor ajuste de los resultados del módulo de Young obtenido mediante ultrasonidos con respecto a los valores calculados mediante la relación de Nielsen. Por ello, se puede afirmar que la mejor técnica para la obtención del módulo de Young de los compactos de titanio poroso es la técnica de ultrasonidos.
- d) Un aspecto importante para resaltar es el amplio rango de valores de módulo de Young que han sido obtenidos por esta técnica. Esta gama de valores implica que hay una vía para la fabricación de nuevos implantes con una rigidez gradiente utilizando únicamente la técnica de PM convencional.

5.2.3 Técnica de espaciadores (*Space-holders Technique*): efecto de la temperatura de sinterización, presión de compactación y porcentaje de espaciador

- a) La resistencia de los compactos es menor cuando incrementa la presión de compactación cuando la eliminación se realiza en agua a temperatura ambiente, mientras que al realizar la eliminación en agua a temperaturas entre 50-60°C la resistencia aumenta al incrementarse la presión de compactación, lo cual indica que este método de eliminación es más eficiente y preserva mucho más la integridad de las muestras que la eliminación en agua a temperatura ambiente. Por lo cual, a pesar de que la porosidad aumenta a presiones elevadas, la mayor calidad de los cuellos reduce el daño y mejora el comportamiento mecánico de los compactos.
- b) La técnica de espaciadores permite obtener valores del módulo de Young cercanos al valor del módulo de Young necesario para el remplazo del hueso cortical (20 GPa aprox.), los cuales se consiguen para un 45% porosidad, la cual corresponde a unas condiciones de procesado de un 50% vol. de NaCl, eliminación en agua caliente (50-60°C) y presiones de compactación de 400-600 MPa. Cabe destacar que al observar las condiciones de procesamiento estudiadas, es posible obtener una amplia gama de valores para el módulo de Young (8-45 GPa). Esto sugiere que existe una vía de procesado para la fabricación de implantes de titanio con porosidad gradiente siempre con un núcleo Ti sólido que garantice la resistencia mecánica del implante.
- c) La técnica de ultrasonidos es un método confiable para la medición del módulo de Young de compactos porosos.

5.3 Comparación de las técnicas empleadas

- a) Las condiciones idóneas para alcanzar el valor del hueso cortical corresponden, para la pulvimetalurgia convencional, a una presión de compactación de 38.5 MPa y temperaturas de 1000 y 1100 °C y para la condición de loose sintering (0 MPa) y 1000°C. Para la técnica de espaciadores, usando NaCl como espaciador: 50% vol. de NaCl, a una temperatura del agua entre 50-60°C y a una presión de

compactación de 400-600 MPa. Esta equivalencia es importante a fin de considerar la técnica más adecuada desde el punto de vista económico y productivo, teniendo en cuenta presenta un amplio rango de valores de módulo de Young que han sido obtenidos por ambas técnicas. Esta gama de valores implica que hay una nueva vía para la fabricación de nuevos implantes con una porosidad gradiente, con una rigidez variable, la cual puede lograrse combinando ambas técnicas (PM convencional y espaciadores), con aplicabilidad para hueso cortical o incluso hueso trabecular, empleando una elevada porosidad y baja rigidez, para este último.

- b) En general existe un buen ajuste de los resultados del módulo de *Young* dinámico, obtenido por la técnica de ultrasonidos, a los valores de módulo de *Young* calculados por la relación de Nielsen sin importar la técnica de procesamiento usada, pulvimetalurgia convencional o espaciadores. Sin embargo, no se puede afirmar lo mismo del módulo de *Young* calculado a partir de los ensayos de compresión, pues existe una mayor dispersión y éste es muy inferior al que proporciona la relación de Nielsen.
- c) Las propiedades mecánicas aumentan con la densidad lo cual se debe a que la reducción progresiva de los poros se traduce en un incremento en el área resistente efectiva, y por lo tanto se requieren valores mayores de tensiones para inducir un nivel dado de deformación en el material. Varios autores han desarrollado modelos para intentar explicar la dependencia entre resistencia y densidad en materiales sinterizados. Estos modelos correlacionan la porosidad relativa (fracción volumétrica ocupada por los poros) con la correspondiente resistencia relativa (cociente entre la resistencia del material a un nivel dado y la resistencia del mismo material macizo). Se encontró una falta de ajuste de los resultados experimentales con respecto a estos modelos, lo cual indica que es necesario proponer un modelo que represente mucho mejor el comportamiento de la resistencia relativa con respecto a la porosidad.
- d) La resistencia a la fluencia decrece rápidamente con el aumento de la porosidad, lo cual corresponde a los niveles de alta densidad, mientras que a niveles inferiores de densidad (alta porosidad) la pérdida de resistencia se hace más gradual.

Capítulo VI.

TRABAJOS FUTUROS

Capítulo VI.

TRABAJOS FUTUROS

Los resultados obtenidos en este trabajo dan un primer indicio de la viabilidad de la fabricación de titanio poroso para aplicaciones biomédicas mediante metalurgia de polvos. Estos resultados han abierto también la posibilidad de extender las metodologías y análisis implementados para ser aplicados en la obtención de compactos con porosidad gradiente que repliquen la estructura jerarquizada del hueso y permitan solventar el problema del apantallamiento de tensiones (*stress shielding*). El amplio trabajo realizado aquí abre una gran cantidad de posibilidades futuras de investigación relacionadas, tanto con el material estudiado como con la metodología de caracterización empleada. De estas posibilidades se describen a continuación las más relevantes:

MATERIALES Y FABRICACIÓN:

- Emplear los parámetros de procesamiento pulvimetalúrgico de las muestras de Titanio c.p ya obtenido y titanio aleado mecánicamente (Ti AM) y el uso de otros espaciadores en la fabricación de Ti con porosidad gradiente.
- Desarrollar moldes de PM con la geometría de implantes.

COMPORTAMIENTO MECÁNICO:

- a) Determinar los mecanismos del comportamiento mecánico y micromecánico por nanoindentación, bajo sollicitaciones monotónicas, estáticas y cíclicas en fluido fisiológico simulado, al igual que la degradación mecánica bajo criterios de prevención del daño.

INGENIERÍA DE SUPERFICIES:

- b) Atacar químicamente la superficie del compacto y el interior de la porosidad interconectada para reproducir los parámetros de rugosidad y garantizar la osteointegración.
- c) Producir topografía superficial en moldes para PM a través de micromecanizado.

COMPORTAMIENTO BIOLÓGICO:

- d) Establecer el comportamiento biológico estimativo de la capacidad de osteointegración de las muestras de mejores propiedades mecánicas.

PUBLICACIONES

PUBLICACIONES

- Processing and Characterization of Porous Titanium by using NaCl as space holder. **Y. Torres, J. Pavón, G. B. Hernández, I. Nieto, S. Lascano & J. A. Rodríguez**, III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia; Valencia, España; Junio de 2010.
- PM Conventional Processing and Characterization of Porous Ti c.p. for biomedical applications. **Y. Torres, J. Pavón, I. Nieto, S. Lascano y J. A. Rodríguez**, III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia; Valencia, España; Junio de 2010.
- Processing and characterization of porous titanium for biomedical applications. **J. Bris, S. Lascano, Y. Torres, G.B. Hernández, J.A. Rodríguez, J. Pavón**; Powder Met 2011, San Francisco (CA), United States of America; May 2011.
- Development of porous titanium for biomedical applications: evaluation of the conventional PM frontier and space-holder technique. **Y. Torres, J.J. Pavón, S. Lascano, J. Bris and J.A. Rodríguez**. VI Congreso Internacional de Materiales; Bogotá, Colombia, Noviembre de 2011.