



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**DESARROLLO DE ALEACIONES
POROSAS BIOCOMPATIBLES
BASE Zr - Ti**

Abner E. Aguilar Maya

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

**Desarrollo de aleaciones porosas biocompatibles
base Zr-Ti**

por **Lic. Abner Eduardo Aguilar Maya** ^(*)

Directores

**Dra. María Inés Luppó
Dr. Gustavo Vigna**

^(*) Tesis para optar al título de *Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2011

AGRADECIMIENTOS

En momentos de nuestras vidas nos decidimos a iniciar proyectos que pasaron por nuestra cabeza como un sueño y es en estos instantes donde podemos dar gracias por todo lo aprendido, recorrido y superado. Es por esto que cada ciclo tiene su historia y cada historia nos deja una enseñanza.

Quiero agradecer a todas y cada una de las personas que fueron colaboradoras en el desarrollo de esta tesis.

A los directores, la Dra. María Inés Luppo y el Dr. Gustavo Vigna por su apoyo, confianza y dedicación en dirigir cada paso y proceso de la investigación.

A la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT) y a la Universidad Nacional de General San Martín por la financiación y las becas otorgadas para la realización del proyecto de investigación.

A la comisión de Energía Atómica y al Instituto de Tecnología Jorge A. Sabato por ser los artífices de mi formación para la realización de la maestría.

Al grupo de Daño por Hidrógeno por recibirme y hacerme sentir como en una familia, además de todos los aportes que cada uno me brindo para el desarrollo de la tesis: Gladiz, Alfredo, Ignacio, Pablo y Guillermo.

A Ramón Castillo, Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo quienes pertenecen a la sección de Metalografía, por sus asesorías para la preparación de cada una de las muestras que fueron utilizadas en la tesis.

A Adriana Domínguez, Gonzalo Zbihlei y Pablo Reynoso quienes pertenecen al grupo de Microscopía Electrónica de la Gerencia de Materiales, por su desinteresado apoyo en las observaciones de las muestras.

A Rubén González y Nicolás Di Lala por su colaboración en la fabricación de los botones de Zr-Ti-Nb.

A Gonzalo Porta por la realización de la compresión de los polvos y los ensayos de compresión de las muestras utilizadas en el proyecto.

Al grupo de Combustibles Nucleares por la medida en la cantidad de oxígeno presente en las muestras utilizadas en la tesis.

A Diego Lionello por su colaboración para desarrollar una aplicación en MatLab para realizar el conteo de poros en las muestras.

A Julio Papalia por la fabricación de la mezcladora tipo Y.

A Adriana (mi esposa) por su apoyo, contención y confianza depositada en cada decisión que hemos tomado, por ser tan maravillosa que siempre tiene algo para decirme ya sea para felicitar, corregir o tener una palabra de apoyo y animo. Para Juan Pablo (mi hijo) que nos lo ha brindado la creación, por regalarme esa sonrisa que motiva para seguir amándote y amando la vida, gracias, gracias mil gracias.

A mi familia en Colombia: Inés Andrea, Piedad (pipi) y mi papá por confiar siempre en mí y estar atentos a cada paso que doy, dándome también palabras de aliento y fortaleza muchas gracias.

A mis nuevos familiares: Luz Enelia, Mónica Andrea, Gustavo y Carlos Arturo por abrirme sus corazones y permitirme pertenecer a sus vidas y sobre todo estar pendientes y animarme a continuar adelante buscando nuestro recorrido en esta hermosa vida como pareja que formamos Adriana y yo. Gracias.

A mis amigos en Colombia y en diferentes partes del mundo: Nico, Carlos, Eider, Emerson, Aldo, Mauricio, Julián, Leonardo y Carolina gracias por estar allí escribiendo alguna palabra y acompañando desde la distancia.

A mis compañeros y/o amigos de la CNEA: Carolina, Patricia, Fátima, Ana, Mauricio, Damián, Lucio, Natalia, Julián, Vanesa, Carlitos, y Jorge; muchas gracias por estar allí cuando una mano se necesitó, cuando un saludo revitalizó, cuando una broma sirvió para

salir de ese mundo que en muchas ocasiones te quiere ahogar.... Gracias y mil gracias, siempre los recordaré.

A mis hermanos de meditación muchas gracias por enseñarme que la vida no se compone solamente del conocimiento y de esquemas que hemos tenido errados en nuestra cabeza, gracias por su paciencia, por su alegría, por abrirme sus vidas y por permitirme ser parte de ustedes y de uno solo.

A mis hermanos de comunidad y otros: Carla, Ceci, Gustavo, Pablo, Vicky, Euge, Eves, Coty, Anita, Yani, Anto, Lou, Maro, Fran, Rodri, Damian, Jor, Celes, Dani, Flor, Gaby, Lucho, Fer, Noe, Dani, Kuky, Mariano, Dante, Chelo y Vivi, les doy las gracias por entrar en mi vida, en mi corazón y sobre todo estar ahí cuando en el camino espiritual precisas de esos acompañamientos que solo Dios puede brindar a través de ustedes. Gracias Dios los acompañe y bendiga.

No puedo olvidar a las personas que hicieron posible que yo esté en este mundo con sus ejemplos, enseñanzas y valores: Oralia (mamá cuanto te amo y extraño), Angélica (abuelita fuiste un pilar fundamental) y Desiderio (abuelo), mis agradecimientos solo puede hacerlo a través de mi corazón que los recuerda y extraña con los mejores recuerdos, que descansen en paz y sigan siendo esa luz que fueron para mí cuando estuvieron a mi lado.

Para finalizar y no menos importante, sino todo lo contrario, a Dios por darme la vida por regalarme la familia que me educo, mi familia, los familiares, amigos, compañeros y comunidades de los cuales han hecho de mi vida un testimonio y de quienes he aprendido tanto cuanto soy.

RESUMEN

Numerosos estudios recientes relacionados con la producción de implantes se centran en el desarrollo de materiales porosos, ya que estos proporcionan una buena fijación biológica con los tejidos circundantes a través del crecimiento de tejido óseo en la red porosa.

La investigación sobre el comportamiento biológico de metales demostró que la composición de los materiales del implante deben seleccionarse cuidadosamente para evitar reacciones adversas.

En el presente estudio se fabricaron esponjas porosas de ZrTiNb de dos composiciones (64Zr-34,4Ti-1,6Nb y 60,1Zr-34,5Ti-5,5Nb) a partir de polvo metálico producido por el método de hidruración-deshidruración y utilizando partículas separadoras.

Ambas esponjas mostraron una estructura porosa interconectada con una porosidad del 70%. El tamaño de poro fue de 260 μm . Se observó que el módulo de Young y la tensión nominal en el "plateau" obtenidos en ensayos de compresión varían con el contenido de Nb entre 0,3 y 1,4 GPa y 11-32 MPa, respectivamente.

Palabras claves: materiales porosos, biomateriales, pulvimetalurgia, aleaciones de TiZr, biocompatibilidad.

ABSTRACT

Recent studies linked to the production of implants focus on the development of porous materials, as they provide good biological fixation to the surrounding tissue through bone tissue ingrowth into the porous network.

Research on the biological behavior of metals has shown that the composition of implant biomaterials must be carefully selected to avoid adverse reactions. Ti, Zr and Nb are non-toxic metals with a good compatibility.

In the present study, ZrTiNb foams of two compositions were fabricated starting from hydride-dehydride powdered metal using space-holding fillers. Both foams displayed an interconnected porous structure with a porosity of 70%. The average pore size was around 260 μm . The Young's modulus and the compressive plateau stress were observed to vary with the Nb content in the range 0.3-1.4 GPa and 11-32 MPa, respectively.

Keywords: porous materials, biomaterials, powder metallurgy, TiZr alloys, biocompatibility.

INDICE

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUCCIÓN | 3 |
| 2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO..... | 6 |
| 2.1 CONDICIONES QUE DEBERÍAN CUMPLIR LOS IMPLANTES..... | 13 |
| 2.2 MATERIALES UTILIZADOS COMO IMPLANTES | 15 |
| 2.3 EL TI Y SUS ALEACIONES..... | 22 |
| 2.4 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE METALES POROSOS..... | 25 |
| 2.5 MÉTODO DE PARTÍCULAS SEPARADORAS..... | 28 |
| 2.6 ANTECEDENTES EN LA PREPARACIÓN DE MATERIAL POROSO EMPLEANDO EL MÉTODO DE LAS PARTÍCULAS SEPARADORAS | 30 |
| 2.7 PRODUCCIÓN DE POLVOS METÁLICOS: MÉTODO DE HIDRURACIÓN – DESHIDRURACIÓN..... | 34 |
| 2.8 PRODUCCIÓN DE MATERIAL POROSO PARA IMPLANTES A NIVEL COMERCIAL | 34 |
| 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 37 |
| 3.1. PREPARACIÓN DE LAS ALEACIONES | 37 |
| 3.2. FABRICACIÓN DE LOS POLVOS METÁLICOS | 39 |
| 3.3. FABRICACIÓN DE LOS MATERIALES POROSOS. | 41 |
| 3.3.1. PARTÍCULAS SEPARADORAS | 41 |
| 3.3.2. TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS SEPARADORAS | 42 |
| 3.4. MEZCLA DE POLVOS METÁLICOS CON PARTÍCULAS SEPARADORAS | 42 |
| 3.5. COMPACTADO DE LA MEZCLA | 44 |
| 3.6. ELIMINACIÓN DE LAS PARTÍCULAS SEPARADORAS | 45 |
| 3.7. SINTERIZADO DEL MATERIAL POROSO | 45 |
| 3.8. CARACTERIZACIÓN DE LA ESPONJA..... | 46 |
| 3.8.1. DENSIDAD Y POROSIDAD..... | 46 |
| 3.8.2. ENSAYOS DE COMPRESIÓN..... | 46 |
| 3.8.3. SUPERFICIE DE FRACTURA EN LAS ESPONJAS. | 48 |
| 3.8.4. MEDICIÓN DE OXÍGENO..... | 48 |
| 3.8.5. DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE PORO..... | 48 |
| 3.8.6. MICROESTRUCTURA DE LAS ESPONJAS..... | 49 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES..... | 51 |
| 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS BOTONES FUNDIDOS | 51 |
| 4.2. MORFOLOGÍA DE LOS POLVOS METÁLICOS Y DE LAS PARTÍCULAS SEPARADORAS..... | 52 |

| | |
|--|----|
| 4.3. DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO..... | 53 |
| 4.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPONJAS Nb 1.6 Y Nb 5.5 | 62 |
| 4.4.1. MICROESTRUCTURA DE LAS ESPONJAS..... | 63 |
| 4.4.2. POROSIDAD DE LAS ESPONJAS | 66 |
| 4.4.3. DENSIDAD DE LAS ESPONJAS..... | 67 |
| 4.4.4. ENSAYOS DE COMPRESIÓN | 68 |
| 4.4.5. SUPERFICIE DE FRACTURA..... | 71 |
| 4.4.6. CANTIDAD DE OXÍGENO EN LAS ESPONJAS | 72 |
| 5. CONCLUSIONES..... | 76 |
| 6. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO | 77 |
| 7. REFERENCIAS | 78 |
| 8. APÉNDICES..... | 83 |
| A. DETERMINACIÓN DE VOLÚMENES Y DENSIDADES MEDIANTE UN PICNÓMETRO DE GAS | |
| B. ANÁLISIS DE IMÁGENES..... | 86 |

1. INTRODUCCIÓN

Los accidentes y diversas enfermedades (artritis reumatoidea, osteoporosis, periodontitis, etc) producen fractura, desgaste o deterioro del tejido óseo. La solución a este tipo de problemas se logra mediante cirugía reparadora y el empleo de endoprótesis que sustituyen al hueso, lo que ha dado lugar al desarrollo de una intensa investigación sobre una amplia gama de materiales biocompatibles [1].

A escala mundial los materiales más empleados en la fabricación de implantes son las aleaciones de Co y Ti como Co-Cr-Mo, Ti-Al-V con muy bajo contenido de impurezas intersticiales (ELI) y los aceros inoxidable austeníticos del tipo AISI 316 (L). Estos materiales han probado, en mayor o menor medida, su aptitud como materiales biocompatibles. Además, poseen alta resistencia para sostener cargas - particularmente cíclicas- como la requerida por una actividad biomecánica normal. Sin embargo, un punto crítico que compromete la eficacia del implante después de haber permanecido un tiempo en el organismo es la pérdida de fijación con el hueso donde se haya implantado. La incompatibilidad de las deformaciones elásticas bajo carga y la aplicación despareja de esfuerzos son responsables del aflojamiento de la prótesis ocasionando dolor y pérdida de funcionalidad, lo cual deriva en una necesaria remoción de la misma, muchas veces bajo un cuadro agravado por el deterioro del hueso y la imposibilidad de colocar una nueva prótesis [2].

Una alternativa inicialmente empleada para fijar la prótesis al hueso fue el empleo de adhesivos tales como resinas acrílicas autocurables. Aunque ésta técnica actualmente se mantiene en uso, en la práctica, se han presentado diversos problemas derivados de sus propiedades mecánicas frágiles, el excesivo calor de polimerización durante el curado, la toxicidad del monómero y la contaminación estructural [3].

Ya en 1969, investigadores de Battelle-Seatke Research Center, la Universidad de Washington y cirujanos ortopedistas en conferencias sobre biomateriales coincidieron en la importancia de desarrollar materiales porosos, los cuales en teoría facilitarían el

crecimiento del hueso a través de los poros y ayudarían a una mejor fijación de la prótesis. El desarrollo de materiales cerámicos porosos fue rechazado por el carácter frágil de los mismos siendo preferibles las aleaciones metálicas [4].

Entre las aleaciones mencionadas arriba el inoxidable auténtico 316L presenta menor resistencia a la corrosión en solución salina que el Ti [5]. Las aleaciones de Cr-Co, si bien poseen buenas propiedades desde el punto de vista de los biomateriales tales como resistencia, tenacidad, entre otros, tienen una desventaja económica y estratégica producto de los escasos yacimientos de Co que existen en el mundo. El Ti, en cambio, es el noveno material más abundante en la tierra y el cuarto metal estructural en la corteza terrestre [6]. De hecho la Argentina es uno de los países que poseen mineral de titanio ya que se encuentra en arenas titaníferas.

Como otra alternativa para favorecer la integración del hueso y la prótesis, muchos investigadores y fabricantes de implantes eligieron la posibilidad de recubrir superficialmente la prótesis con un material poroso ya sea polvo, fibras o una malla de alambre [7]. Sin embargo, Fujibayashi y colaboradores [8], enfocando sus estudios hacia la capacidad del material de inducir la formación de hueso (osteoinducción) y permitir la conexión a través de los poros (osteoconductividad), encontraron que el Ti poroso tratado química y térmicamente induce la formación de tejido óseo en los poros internos, no así en los materiales con recubrimientos superficiales; tampoco observaron osteoinducción entre las fibras de una malla de Ti sinterizada sobre Ti.

Por otra parte, un aspecto que va en detrimento de la fijación del implante (sin porosidad) en el hueso es la gran diferencia entre el módulo elástico de los metales sólidos (110 GPa para Ti) y el hueso (10-30 GPa). Esta gran diferencia es la que provoca que el hueso en la vecindad del implante deje de estar sometido a las cargas que habitualmente soporta. Ello inhibe el crecimiento normal o la regeneración del tejido óseo. Por este motivo, y en un esfuerzo por reducir el módulo elástico de las aleaciones biocompatibles, nuevas investigaciones han comenzado muy recientemente a proponer los materiales porosos [9-13]. Sin embargo, resta resolver

un problema común a estos materiales porosos que es la disminución del límite elástico por debajo de los valores del hueso.

El objetivo del presente trabajo fue fabricar dos aleaciones porosas compuestas de elementos no tóxicos de base Ti-Zr: 64Zr-34,4Ti-1,6Nb y 60,1Zr-34,3Ti-5,5Nb. Se investigó el efecto de la composición y de las variables de proceso sobre las propiedades estructurales y mecánicas de los dos materiales porosos obtenidos por el método de las partículas separadoras.

2. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

La sustitución de partes del cuerpo humano con implantes es una práctica muy antigua: la primera pierna artificial hecha de madera y metal data del 300 A.C. [14]. En el ámbito odontológico se tiene evidencia de que los mayas fueron los primeros en realizar implantes dentales. Registros que datan del 400 D.C. mencionan que dichos implantes eran realizados con fragmentos de conchas marinas, las cuales eran introducidas en los alveolos de los incisivos [15]. En la Edad Media se comenzó a utilizar oro como metal para realizar implantes. Esta edad es reconocida como el inicio o revolución de los métodos de implantes y, hasta la Edad Contemporánea, se produjo un interés considerable en los implantes a tal punto que incrementaron las sustituciones con diferentes tipos de metales, con resultados bastante desalentadores [15].

A comienzos de la Primera Guerra Mundial se utilizaron como implantes dentales todo tipo de tornillos, clavos y placas en hospitales militares con resultados nefastos con excepción del Vitalium (Cr-Co) el cual fue incorporado por Benable y Strock en 1937 [15]. El Vitalium es el primer material dental utilizado con resultados alentadores para la reparación y/o reemplazo de piezas dentales [15].

En el siglo XX, con el desarrollo de nuevas aleaciones metálicas y el conocimiento de los mecanismos de fractura de los implantes, se realizaron continuas mejoras. Así, se empezaron a utilizar las aleaciones de titanio, Cr-Co y Fe-Cr-Ni (acero inoxidable austenítico) para la fabricación de implantes ortopédicos y dentales, lo que vino impulsado tanto por sus buenas propiedades mecánicas como por su excelente resistencia a la corrosión en comparación con los materiales empleados hasta el momento [15].

En los últimos años se incrementó considerablemente la investigación de nuevos materiales con aplicaciones en el campo de la medicina, en particular aquellos que se denominan biomateriales, ya sea como herramientas quirúrgicas o como implantes.

Un biomaterial es un material sintético (hecho por el hombre) que no produce efectos adversos en el organismo cuando se pone en contacto con los tejidos vivos y los líquidos fisiológicos; puede emplearse para evaluar, tratar, aumentar, completar o reemplazar un órgano o un tejido vivo [16].

Los biomateriales deben ser biocompatibles, es decir que el organismo no los rechace ni los afecte durante su funcionamiento; deben provocar una respuesta apropiada al organismo y no causar problemas como inflamación, secreción, infecciones, coágulos, tumores o toxicidad a corto, mediano o largo plazo [16].

Los biomateriales se pueden clasificar en inertes o bioactivos. Los primeros son materiales que no provocan ningún tipo de reacción con el organismo, mientras que los bioactivos son aquellos que provocan en el organismo reacciones favorables para lo que se quiere mejorar o sustituir. Estos materiales se pueden clasificar a su vez en estables y reabsorbibles. Los estables son aquellos que permanecen en el organismo en la misma forma y tamaño durante todo el tiempo que están implantados, por ejemplo los implantes de cadera. Los reabsorbibles se van degradando en el organismo a medida que pasa el tiempo, como en el caso de las suturas de tejidos internos, que deben desaparecer a medida que el tejido se restaura [16].

Hoy en día, a pesar del desarrollo alcanzado por la ciencia en general y por la medicina en particular, el tema que todavía no se ha resuelto es la reacción exagerada del sistema inmunológico cuando detecta la presencia de cuerpos o tejidos extraños [14]. Las primeras investigaciones tenían como objetivo estudiar biomateriales inertes, pero ningún cuerpo extraño pasa desapercibido en el organismo, por lo que las investigaciones en la actualidad tienden a la fabricación de materiales que estén diseñados para interactuar con el cuerpo y aprovechar esta inevitable interacción. Por ejemplo, sustitutos temporales de huesos están diseñados para promover el crecimiento de los huesos y ser biodegradables en el cuerpo, por lo que el material actúa como un andamio para la formación del hueso sano y se desvanece a medida que el hueso natural se desarrolla [17].

La función principal de los huesos es sostener el cuerpo, se lo puede considerar un andamio cubierto por partes blandas. Un material para la sustitución ósea debería ser suficientemente rígido y resistente al desgaste y a la corrosión [14].

Naturalmente la forma más deseable de reparar un hueso dañado sería regenerar el hueso natural. O sea, los implantes no sólo tendrían que tener la resistencia del hueso que reemplazan, sino también tener su densidad, flexibilidad y sus características de contacto con los huesos reales [14]. Los huesos están compuestos de un componente celular y una matriz extracelular. El componente celular está hecho de osteoblastos, células formadoras de huesos; osteoclastos, células destructoras de huesos, y osteocitos, células que mantienen el hueso que son osteoblastos inactivos atrapados en la matriz extracelular. La matriz, que es la responsable de la resistencia mecánica del tejido del hueso, está formada por una fase orgánica (principalmente compuesta de colágeno) y una mineral (cristales de hidroxiapatita). En la Figura 2.1 se muestra el corte longitudinal de un fémur humano. El hueso presenta dos tipos de tejido: tejido de hueso cortical y el tejido de hueso trabecular o esponjoso [18].

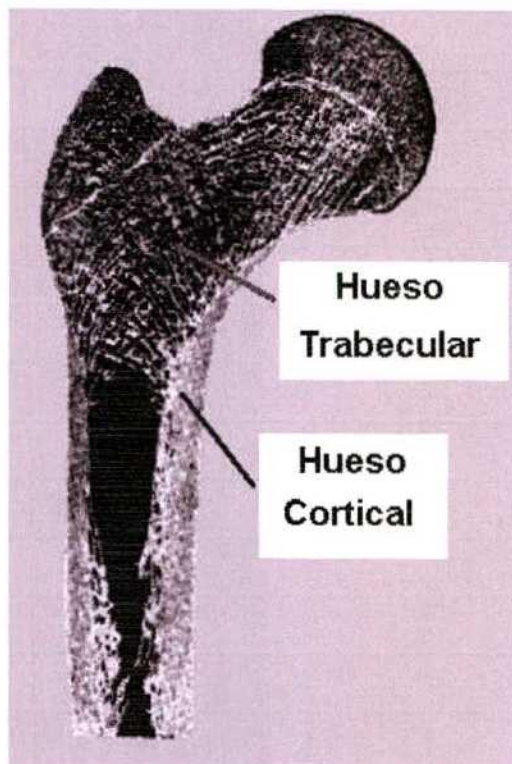


Fig. 2.1: Corte longitudinal del fémur [18].

El hueso cortical es más denso y normalmente se lo encuentra en las superficies de los huesos. Está organizado en elementos de forma cilíndrica llamados osteones compuestas de láminas concéntricas (Figura 2.2) [18].

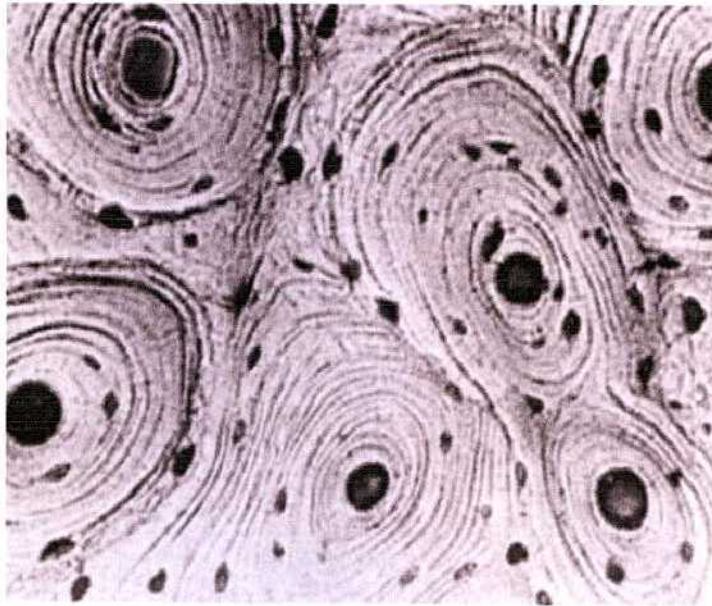


Fig.2.2 Tejido del hueso cortical [18].

El hueso trabecular es bastante poroso. Su configuración es bastante variable y depende del sitio anatómico. La Figura 2.3 muestra la estructura esponjosa de la vértebra L1 y la Figura 2.4 la estructura en el calcáneo de una mujer de 24 años de edad [18].

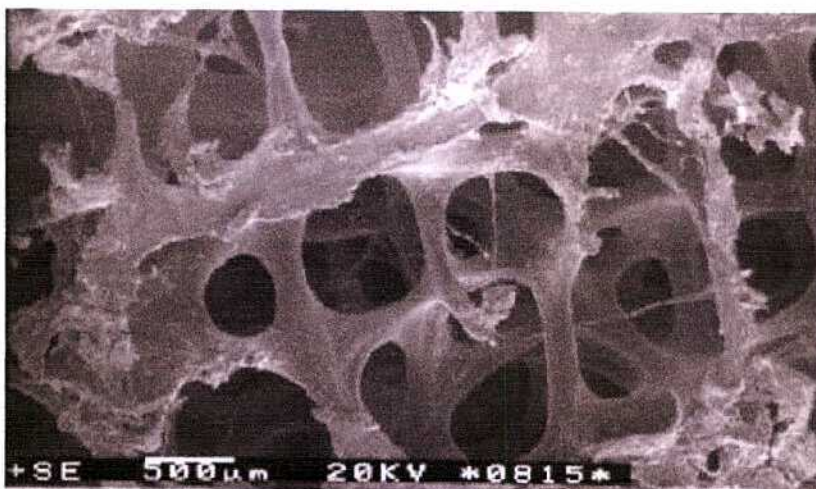


Fig. 2.3: Estructura esponjosa en la vértebra L1 de una mujer de 24 años [18].

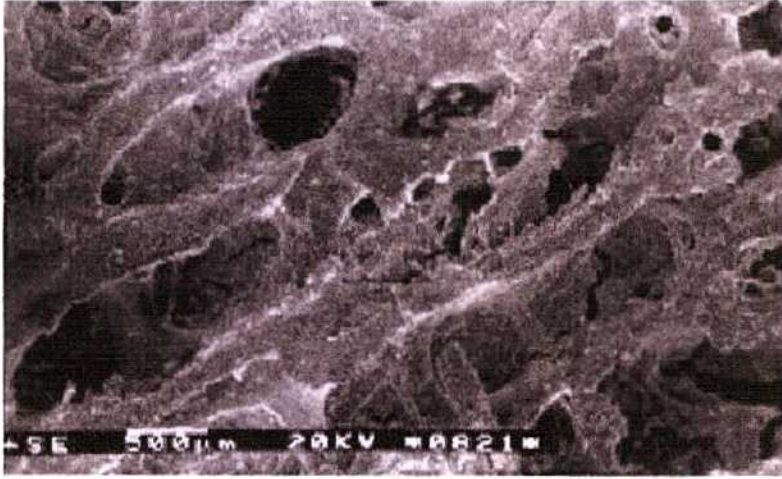


Fig. 2.4: Estructura esponjosa en el calcáneo de una mujer de 24 años [18].

Las Figuras 2.5 y 2.6 muestran el efecto de la edad sobre la estructura de una vértebra.

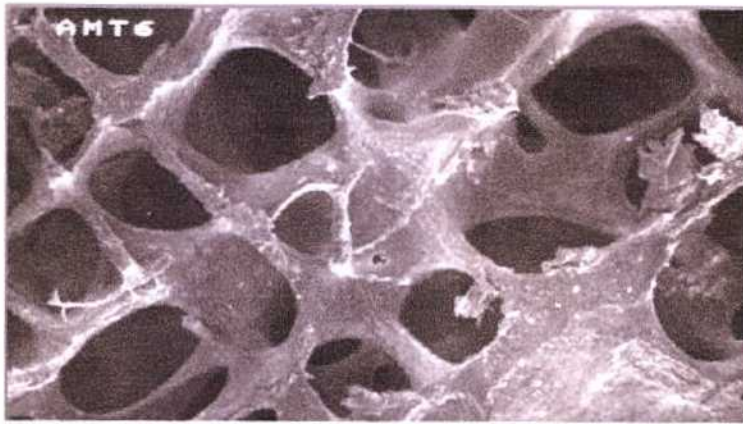


Fig. 2.5: Estructura esponjosa de una vértebra de una mujer de 36 años [18].

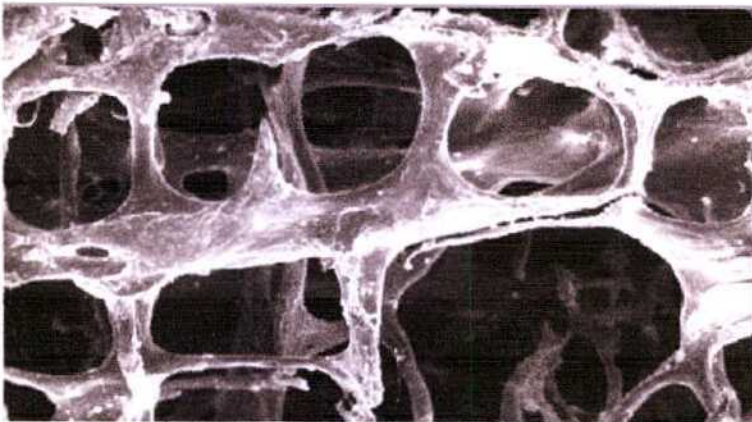


Fig. 2.6: Estructura esponjosa de una vértebra de una mujer de 74 años [18].

Las propiedades mecánicas del hueso esponjoso dependen de las trabéculas que lo forman y de su alta porosidad. La Figura 2.7 muestra la dependencia del módulo de Young del hueso trabecular con la densidad del hueso [18].

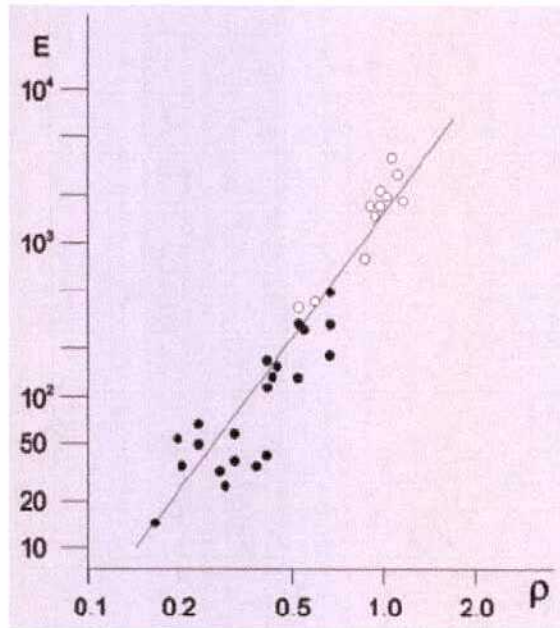


Fig. 2.7: Módulo de Young (E, MPa) como función de la densidad (ρ , g/cm^3) para hueso esponjoso [18].

El hueso se adapta y remodela en respuesta a la tensión aplicada. Cuando se produce un cambio en la aplicación de tensiones en un hueso, este cambia en consecuencia. La arquitectura interna se adapta en términos de cambios en la densidad y en la disposición de las trabéculas y los osteones y la conformación externa en términos de forma y dimensiones. Cuando la tensión se intensifica, se forma nuevo hueso. A escala microscópica aumenta la densidad del hueso y a escala macroscópica se incrementan las dimensiones externas del hueso. Cuando la tensión disminuye, se produce la resorción del hueso. A escala microscópica la densidad disminuye y a escala macroscópica las dimensiones externas del hueso se reducen (Figura 2.8) [18].

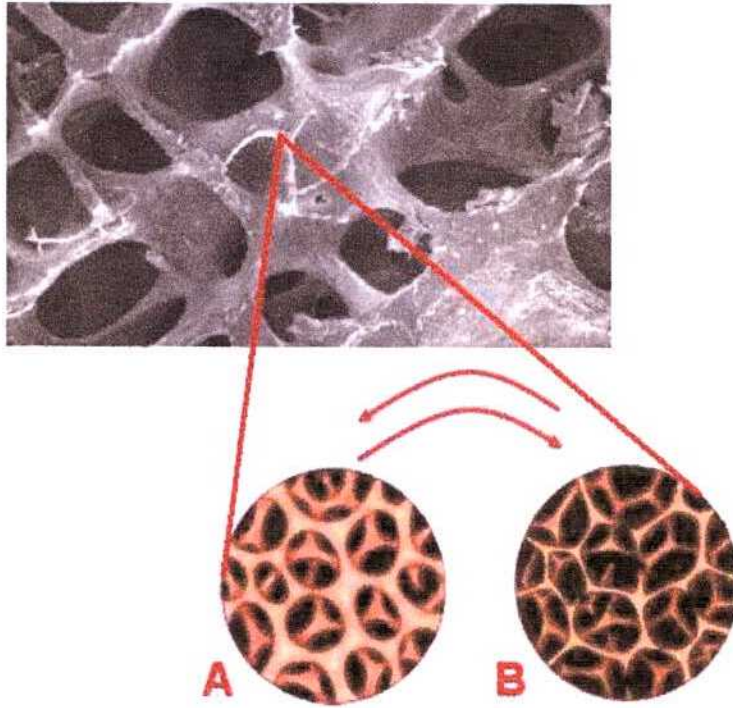


Fig. 2.8: Remodelado del hueso: efecto sobre las trabéculas del hueso al reducir (de A a B) o incrementar (de B a A) la tensión [18].

En la Tabla 2.1 se muestran las propiedades mecánicas de diferentes huesos del cuerpo humano: módulo de Young, límite elástico a compresión y tensión de rotura a tracción y compresión [19].

| Tipo de hueso | Hueso | E, GPa | σ_{YC} , MPa | σ_R , MPa | |
|---------------|----------------|----------|---------------------|------------------|-----------|
| | | | | Compresión | Tracción |
| CORTICAL | Fémur | 12-27,4 | 121 | 167-206 | 133-134,5 |
| | Tibia | 14-18,1 | 140 | 130-201 | 156 |
| | Radio | 12-18,6 | 149 | 114-200 | - |
| | Húmero | 17,2 | 130 | 132 | - |
| ESPONJOSO | Cabeza femoral | 2,9 | - | 68 | - |
| | Vérttebras | 0,23-1,5 | 3,1-3,7 | 4,1-10 | - |

Tabla 2.1: Propiedades mecánicas de diferentes huesos del cuerpo humano [19]

2.1 CONDICIONES QUE DEBERÍAN CUMPLIR LOS IMPLANTES

Un material implantado en el cuerpo humano suele estar sometido a exigencias muy elevadas por lo que su durabilidad depende de varios factores. Algunos de estos factores son responsabilidad del fabricante, otros, como la técnica de implantación, dependen del cirujano, aunque el éxito final depende también de características propias del paciente, como su condición médica, la respuesta biológica y fisiológica, su conducta en relación al aumento de peso, al transporte de cargas pesadas o adoptar un alto nivel de actividad física [19].

La gran diversidad de factores intervinientes provocan que en el diseño de un implante deban ser tenidos en cuenta diversos aspectos tales como [19, 20]:

- Seguridad biológica: No generar reacciones dañinas al interactuar con el cuerpo humano. Los materiales seleccionados deben ser biocompatibles para asegurar que todo el sistema (incluyendo también las partículas resultantes del desgaste, los productos de corrosión, sistema de anclaje, etc.) sea totalmente aceptado por el cuerpo.
- Respuesta apropiada de los tejidos: La integración de un elemento ajeno al cuerpo humano genera reacciones (fisiológicas y biológicas) principalmente en la interfaz entre el elemento implantado y los tejidos anexos, por lo que la compatibilidad del implante con los tejidos y los fluidos del cuerpo resulta de vital importancia para su eficiencia y durabilidad. En este sentido, resulta tan importante fomentar un apropiado crecimiento del hueso en los implantes permanentes (osteointegración), como no generar partículas tóxicas.
- Propiedades mecánicas: Además de la resistencia para soportar las cargas a las que se verá sometido el implante, con el fin de regenerar un hueso sano y fuerte, es necesario estimular los osteoblastos (células de producción de hueso nuevo) mediante la transmisión eficiente de esfuerzos en la intercara entre el implante y el hueso. Para ello resulta fundamental que la rigidez del implante sea lo más semejante posible a la del hueso, pues si éste no se regenera, se producirá su debilitamiento y aflojamiento.

- Resistencia a la fatiga: A diferencia del hueso, que se remodela mediante la aplicación de esfuerzos, los implantes generalmente fracasan en su comportamiento frente a la fatiga. Por eso, además de la resistencia ante cargas estáticas, en el tratamiento de fracturas óseas resulta de gran importancia la resistencia a la fatiga.
- Resistencia a la corrosión: Sólo los metales más nobles, como el oro y algunos del grupo del platino, o los más pasivos, como el titanio y el cromo, tienen alguna posibilidad de mantener un ritmo de corrosión lo suficientemente bajo como para ser considerados alternativas aceptables. Un metal es inoxidable cuando se forma una fina película superficial de óxido adherente, compacta y que dificulta los fenómenos de difusión de oxígeno a través de ella, disminuyendo así la velocidad de progresión de la corrosión. Por ello, en implantes metálicos, resulta de vital importancia el tema de la liberación de los productos de corrosión a los tejidos biológicos.
- El desgaste de las superficies articulares: Los fenómenos de desgaste en implantes tienen lugar en situaciones en las que existe un movimiento relativo de deslizamiento entre dos componentes en contacto, lo que ocurre fundamentalmente en prótesis articulares, tendones y ligamentos. Los efectos que produce resultan adversos no sólo por la pérdida de material, sino también por la liberación de pequeñas partículas al organismo que normalmente provocan reacciones y conducen necesariamente a un recambio del implante.
- La durabilidad de los recubrimientos y tratamientos superficiales: La aplicación de recubrimientos y tratamientos superficiales puede realizarse tanto con el objeto de proporcionar una superficie bioactiva a una superficie bioinerte como para mejorar la resistencia al desgaste.
- Optimización de la unión del implante al hueso para garantizar la movilización temprana del paciente.
- Técnicas de implantación reproducibles y simples usando diseño de implantes variados adaptados a cada paciente de manera individual y con un conjunto especial de instrumentos.

- Consideración de posibles complicaciones (por ejemplo, reacciones alérgicas y pérdidas del implante).
- Construcción optimizada biomecánicamente para mejorar la libertad de movimiento y tolerancia al ejercicio.
- Disponibilidad: La fabricación de componentes para aplicaciones biomédicas debe realizarse a un precio asequible, con el fin de mantener un stock adecuado que permita intervenir quirúrgicamente al paciente de urgencia en caso de necesidad.

2.2 MATERIALES UTILIZADOS COMO IMPLANTES

La variedad de materiales capaces de hacer frente a las exigencias anteriormente comentadas resulta verdaderamente amplia, pudiendo utilizar tanto polímeros, como materiales cerámicos o metálicos. No obstante, la idoneidad de unos u otros depende de la aplicación concreta [21].

Dentro de los diferentes materiales existentes, los metales y cerámicos son principalmente empleados para implantes que soportan cargas moderadas y altas, mientras que los polímeros se suelen utilizar para sustituir tejidos blandos e implantes en contacto con la sangre. De igual modo, materiales como polímeros reabsorbibles y determinadas pastas cerámicas deben utilizarse a corto plazo o en aplicaciones que no soporten cargas, pues previsiblemente sus propiedades mecánicas decrecen con el tiempo al ser implantados. En relación a los materiales cerámicos, los más comúnmente utilizados como biomateriales son la alúmina, circona estabilizada con itria y fosfatos de calcio, principalmente la hidroxiapatita (HA). Los cerámicos se han empleado habitualmente tanto en superficies articulares (como la cabeza femoral) donde presentan buena resistencia al desgaste, como en forma de recubrimientos, para mejorar la osteointegración [19]. Los cerámicos también se utilizan como implantes dentales, implantes del oído medio y válvulas cardíacas. Sin embargo, son los materiales menos empleados en implantes comparados con los metales y los polímeros debido a su fragilidad y sus pobres propiedades a la tracción [22].

Los polímeros son los materiales más utilizados en aplicaciones biomédicas. Son los materiales de elección para aparatos cardiovasculares así como para la sustitución y aumento de diversos tejidos blandos (corazones artificiales, implantes mamarios, lentes intraoculares, revestimiento para tabletas y cápsulas farmacéuticas, suturas, adhesivos y sustitutos de sangre, etc.). Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen de varios factores, incluyendo su composición, estructura de las cadenas y peso molecular. En comparación con los metales y los cerámicos, los polímeros tienen mucha más baja la resistencia y el módulo, pero pueden deformarse en mayor medida antes de la fractura. Por lo tanto, los polímeros no se usan en aplicaciones biomédicas que tengan que soportar carga, salvo el polietileno de ultra alto peso molecular que se utiliza como superficie de apoyo en las prótesis de cadera y rodilla. Sin embargo, las propiedades mecánicas de los polímeros son suficientes para numerosas aplicaciones médicas [22].

Los materiales metálicos presentan buenas propiedades mecánicas con respecto a los polímeros y los cerámicos lo que los hace más adecuados para ciertas aplicaciones estructurales como las prótesis articulares, placas de osteosíntesis, tornillos de fijación, implantes dentales, entre otras. Sin embargo, no todos los metales son aceptados biológicamente por parte de los tejidos que están en contacto con ellos y los estudios de biocompatibilidad son fundamentales para la selección de los que se pueden utilizar como biomateriales. Los metales y aleaciones que cumplen los requisitos anteriormente citados y que son por tanto los más comúnmente utilizados en aplicaciones clínicas como implantes, se muestran en la Tabla 2.2 [23, 67].

| MATERIAL | COMPOSICIÓN | CONDICIÓN |
|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Acero austenítico AISI 316 | Fe-18Cr-14Ni-3Mo | Forjado |
| Acero austenítico AISI 316 LVM | Fe-21Cr-9Ni-4Mn-3Mo-Nb-N | Forjado |
| Aleaciones Cr-Co | Co-28Cr-6Mo | Colado, forjado, pulvimetalurgia |
| | Co-35Ni-20Cr-10Mo | forjado |
| Ti comercialmente puro | Ti (>99.9) | forjado |
| Aleaciones de Ti | Ti-6Al-4V | forjado |
| | Ti-6Al-7Nb | |
| | Ti-5Zr-8Nb-2Ta | Fundición |
| | Ti-10Zr-8Nb-2Ta | |
| | Ti-15Zr-8Nb-2Ta | |
| | Ti-10Zr-4Nb-2Ta | |
| | Ti-10Zr-8Nb-4Ta | |
| | Ti-10Zr-8Nb-2Ta-0,2Pd | |
| | Ti-10Sn-8Nb-2Ta-0,2Pd | |
| | Ti-15Zr-8Nb-2Ta-0,2Pd | |
| | Ti-10Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd | |
| | Ti-20Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd | |
| | Ti-10Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd | |
| | Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd | |
| | Ti-20Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd | |
| | Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,2Pd | |
| | Ti-15Sn-4Nb-4Ta-0,2Pd | |
| | Ti-15Zr-4Nb-4Ta-0,5Pd-0,2 O | |
| | Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd-0,2 O-0,05 N | |
| | Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd-0,2 O-0,10 N | |
| | Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd-0,2 O-0,15 N | |
| | Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0,2Pd-0,3 O-0,05 N | |
| | Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd-0,2 O-0,05 N | |
| Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd-0.2 O-0.10 N | | |
| Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0,2Pd-0,2 O-0,15 N | | |

Tabla 2.2: Metales y aleaciones empleadas para hacer implantes [23, 67].

Como se puede observar en la Tabla 2.2, los metales más utilizados están basados en aleaciones de hierro, Cr-Co y titanio.

El acero inoxidable austenítico forjado es la aleación más usada como implante debido a que se puede trabajar fácilmente en caliente o en frío, no endurece por tratamiento térmico y tiene bajo precio. El 316L además de usarse para prótesis de caderas se usa temporalmente como placas de osteosíntesis, tornillos, clavos y fijadores, etc. [23]. El

Cr forma el óxido que protege al acero de la corrosión. No obstante, estudios electroquímicos realizados sobre medios corrosivos (solución Hank, sangre y solución salina), demostraron que la resistencia a la corrosión del acero inoxidable austenítico es notablemente inferior a la de las aleaciones de titanio y de Cr-Co [21].

En las aleaciones de Cr-Co utilizadas como biomateriales que aparecen en la Tabla 2.2 se añade Mo para aumentar la resistencia a la corrosión y disminuir el tamaño de grano lo cual incrementa la resistencia del material después de moldear o forjar. Las aleaciones moldeadas fueron las primeras utilizadas para acetábulos de prótesis total de cadera. También deben evitarse las soldaduras ya que las uniones son lugares más susceptibles a la corrosión. Las aleaciones de Cr-Co empleadas para la fabricación de implantes reciben diversos nombres comerciales como Stellite^R, Vitallium^R o Vinertia^R. Sus propiedades mecánicas son superiores a las de los aceros inoxidables austeníticos, con una resistencia a fatiga y a corrosión excelentes [21]. Un aspecto importante que se debe tener en cuenta para la aplicación de estas aleaciones es que el ritmo de liberación del Ni difiere sustancialmente del acero austenítico 316L y, por lo tanto, es desaconsejable para personas susceptibles de alergia al Ni [23]. El módulo de elasticidad de las aleaciones Cr-Co está entre 220 y 224 GPa que es superior incluso al de los aceros inoxidables austeníticos (200-210 GPa). Este hecho afecta negativamente sin duda al proceso de transferencia de carga entre el implante y el hueso [23].

Si bien el Ti presenta mejores propiedades para ser usado como implante que el acero inoxidable austenítico y las aleaciones de Cr-Co, la extracción y procesamiento del titanio tiene algunas dificultades, lo cual provoca que sus costos sean elevados (doble que el acero inoxidable). En el campo de la biomedicina los costos están justificados si realmente el implante aporta una mejora en la calidad de vida del paciente. Por otra parte, su densidad ($4,5 \text{ g/cm}^3$), relativamente baja en comparación con el acero ($7,9 \text{ g/cm}^3$) y las aleaciones de Cr-Co de moldeo y forja ($8,3$ y $9,2 \text{ g/cm}^3$, respectivamente), le confiere mayor resistencia específica [24]. Además, pese a que no puede considerarse completamente bioinerte, pues se ha demostrado cierta liberación de iones bajo condiciones que probablemente se repetirían in vivo, es el metal más empleado para el desarrollo de implantes y recubrimientos porosos.

En la Tabla 2.3 se observan las propiedades mecánicas de gran parte de aleaciones de titanio empleadas en biomedicina [19, 25, 26].

| Aleación | Tipo | E^1 , GPa | σ_R^2 , MPa | σ_Y^3 , MPa | A^4 , % |
|------------------|----------------|-------------|--------------------|--------------------|-----------|
| Ti puro | α | | 256 | 106 | 72 |
| TiCP, grado 1 | α | 102 | 240 | 170 | 24 |
| TiCP, grado 2 | α | 103 | 345 | 275 | 20 |
| TiCP, grado 3 | α | 105 | 450 | 380 | 18 |
| TiCP, grado 4 | α | 105 | 550 | 483 | 15 |
| Ti6Al4V (ELI) | α/β | 100 – 113 | 860 | 795 | 10 |
| Ti6Al4V | α/β | 100 – 113 | 930 | 860 | 10 |
| Ti5Al2,5V | α/β | | 690 | 586 | 15 |
| Ti5Al2,5Fe | α/β | 110 | 1033 | 914 | |
| Ti5Al7Nb | α/β | 105 | 862 | 793 | 10 |
| Ti13Nb13Zr | β | 75 – 79 | 1030 | 900 | 15 |
| Ti12Mo6Zr2Fe | β | 74 – 85 | 1000 | 965 | 15 |
| Ti15Mo | β | 78 | 793 | 655 | 22 |
| Ti16Nb10Hf | β | | 486 | 276 | 16 |
| Ti15Mo2,8Nb0,2Si | β | | 793 | 655 | 22 |
| Ti15Mo5Zr3Al | β | 75 – 113 | 882 – 1312 | 870 – 1284 | |
| Ti30Nb | β | 42 | 700 | 500 | 20 |
| Ti35Zr10Nb | β | | 897 | 621 | 16 |
| Ti29Nb13Ta4,6Zr | β | 60 | | | |
| Ti35Nb7Zr5Ta | β | 55 | 590 | 530 | 20 |
| Ti30Ta | β | 58 | 740 | 590 | 28 |
| 55Ti8Ni | Intermetálico | | 1034 | 345 | 20 |

Tabla 2.3. Propiedades mecánicas de aleaciones de titanio empleadas en aplicaciones biomédicas [19, 25, 26]. ¹Modulo de Young, ²Resistencia a la tracción, ³Tensión de fluencia, ⁴Elongación.

Tal como se observa en Tabla 2.3, las aleaciones tipo α presentan la menor resistencia y máxima ductilidad, mientras que las β y α/β presentan rangos de propiedades más amplios, función de la microestructura generada tras el proceso de fabricación y tratamiento térmico aplicado [27].

El Ti puro y la aleación Ti-6Al-4V son las aleaciones de titanio más usadas para aplicaciones médicas. La aleación Ti-6Al-4V es una de las aleaciones más empleadas especialmente en aplicaciones ortopédicas y de osteosíntesis [19]. Las aleaciones de Ti-6Al-4V empleadas para la fabricación de implantes reciben diversos nombres comerciales en función del fabricante (Tivanium^R, Tivaloy^R, Tikrutan^R) [19]. Estas aleaciones fueron desarrolladas inicialmente para estructuras aeroespaciales. Hoy se busca el desarrollo de nuevas aleaciones de Ti para aplicaciones médicas, es decir, compuestas de elementos no tóxicos [28]. Las aleaciones de Ti compuestas de elementos no tóxicos son principalmente del tipo bifásicas ($\alpha + \beta$).

Las investigaciones realizadas para determinar qué aleantes de Ti son no tóxicos ni alérgicos dieron como resultado que los elementos más seguros son el Nb, Ta y Zr. Además de estos elementos, también fueron seleccionados el Mo y el Sn. Luego, las aleaciones de Ti informadas recientemente como biomateriales pertenecen a los sistemas Ti-Zr, Ti-Mo, Ti-Ta, Ti-Ta-Zr, Ti-Nb-Hf, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Sn, etc, las cuales tienen desde pequeñas a grandes cantidades de Nb, Ta, Zr, Mo y/o Sn. Además, muchas de las aleaciones son tipo β debido a que tienen bajo módulo de elasticidad [28].

Las aleaciones de Ti también se presentan como candidatas alternativas de la aleación Ag-Pd-Au-Cu empleada en aplicaciones dentales, debido al costo del paladio. Si bien el Ti puro y la aleación Ti-6Al-4V son las más empleadas en el campo dental, la aleación Ti-6Al-7Nb, desarrollada para implantes quirúrgicos también es atractiva para aplicaciones dentales. Otras aleaciones propuestas son: Ti-40Zr, 32Ti-61Zr-4Al-3V [28].

La biocompatibilidad de las aleaciones de Ti es inferior a la del fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) o de la hidroxiapatita (HAP: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) las cuales son consideradas

materiales bioactivos. Luego, se puede mejorar sus biocompatibilidad con un recubrimiento de hidroxiapatita [28].

A pesar del gran progreso que se alcanzó en el desarrollo de biomateriales, un problema que falta resolver es la fijación de los implantes al hueso huésped. El desajuste entre los módulos de Young de los biomateriales y los huesos que lo rodean se identificó como la razón principal de la pérdida del implante por “stress shielding” [29]. Como la prótesis es más rígida que el hueso, actúa sobre éste como un escudo; el hueso ya no recibe carga, lo cual conduce a una pérdida de masa ósea por resorción (osteopenia) y, por eso, al “stress shielding” se lo llama también “osteopenia asociada al uso de implantes protésicos u ortopédicos”, “osteoporosis proximal por transferencia de cargas a través de la prótesis”, “osteopenia asociada a implantes ortopédicos”, “protección al esfuerzo”, etc.

El material implantado tiene que poseer suficiente resistencia mecánica a través de los años. Se debe encontrar un adecuado equilibrio entre la resistencia y la rigidez para que coincidan con el comportamiento de los huesos a los que están reemplazando. Una manera de alcanzar este objetivo fue desarrollando materiales con superficie porosa o completamente porosos. La fabricación de materiales porosos se investiga de manera activa desde 1943 cuando B. Sosnik introdujo poros dentro del aluminio agregando mercurio a la fundición. En aplicaciones biomédicas, recién en 1972 Weber y White fueron los primeros en mencionar el uso de materiales porosos para la oseointegración. Numerosas investigaciones sobre materiales porosos fueron iniciadas al comienzo de los 70 lo cual incluía materiales cerámicos, poliméricos y metálicos porosos. Dichos trabajos mostraban estudios hechos en animales en los cuales los potenciales implantes porosos permitirían el crecimiento del hueso en su interior. A pesar de la excelente resistencia a la corrosión de los cerámicos, la opinión general es que las estructuras cerámicas porosas disponibles actualmente no pueden soportar cargas debido a su intrínseca fragilidad. De igual manera, los sistemas porosos poliméricos no pueden sostener las fuerzas mecánicas presentes en la cirugía de reemplazo de las articulaciones. Esto condujo a los investigadores a focalizarse en los metales porosos, basados en los materiales metálicos ortopédicos, dado que estos

presentan mayores resistencias a la fatiga y a la fractura, condiciones requeridas cuando hay que soportar cargas [29].

En la literatura de los últimos 30 años se observa que varios autores llevaron a cabo estudios con la idea de clarificar los aspectos fundamentales de la interacción entre metales porosos y tejidos duros. Por un lado, con materiales porosos se reducen los desajustes entre la rigidez del implante y del hueso que reemplaza. Por otro lado, se logra una fijación a largo plazo por el crecimiento del hueso dentro de los poros del implante [29].

Las propiedades mecánicas de los materiales porosos se pueden alterar y optimizar controlando la porosidad, el tamaño y la forma del poro así como la distribución de poros [29].

En general, no se informó sobre una diferencia significativa a la respuesta biológica como función de la forma del poro. Sin embargo, se reconoce que uno de los factores críticos para el crecimiento interno del hueso es el tamaño de los poros interconectados. Si bien el tamaño de poro óptimo requerido para la fijación de un implante todavía no está definido, el consenso es que a fin de optimizar el crecimiento interno del hueso, los tamaños de poros deben estar entre 100 y 400 μm . Sin embargo, Bobyn y colaboradores [30] mostraron que hay crecimiento interior de hueso en recubrimientos porosos con un tamaño de poro menor que 50 μm . A la inversa, cuando el tamaño de poro es superior a 1 mm hay una tendencia a la formación de tejido fibroso. La porosidad en la mayoría de los implantes está determinada por un compromiso entre el mantenimiento de la resistencia mecánica proveyendo un adecuado tamaño de poro para el crecimiento interno del hueso [10, 31].

2.3 EL TI Y SUS ALEACIONES

La selección del Ti y de sus aleaciones para realizar implantes está determinada por una combinación de características favorables entre las cuales se encuentra la resistencia a la corrosión, su biocompatibilidad, osteointegración, excelente cociente

resistencia/peso, buena tenacidad a la fractura, elevada resistencia a la fatiga, bajo módulo y densidad [13, 28, 32, 33, 34]. Estas características incrementan el uso de las aleaciones de Ti como biomateriales cuando se las compara con las aleaciones más convencionales de acero inoxidable austenítico y Cr-Co.

Las propiedades de las aleaciones de Ti dependen de sus fases y sus estructuras cristalinas y ciertas fases se pueden estabilizar agregando elementos de aleación [35]. Un elemento candidato para alearse con el Ti es el Zr, el cual es un elemento neutro cuando se lo disuelve en Ti y puede aumentar la resistencia y mejorar la elasticidad de la aleación [36]. Por otro lado, el Zr es un material de interés para ser empleado en implantes quirúrgicos porque tiene una aceptable resistencia mecánica, una biocompatibilidad satisfactoria, buena osteointegración y buena resistencia a la corrosión [37]. Estudios que comparan implantes de Ti y de Zr mostraron que el grado de contacto hueso-implante es más alto en el caso del Zr [38].

El zirconio y el titanio son metales de transición con características físicas, cristalográficas y metalúrgicas muy similares. Ambos son metales de transición del grupo IV de la tabla periódica, ambos presentan una fase cúbica centrada en el cuerpo (bcc) de alta temperatura β y una fase hexagonal compacta (hcp) de baja temperatura α , a presión normal. En la Tabla 2.4 se muestran algunas propiedades físicas [39].

| | Temperatura de fusión (°C) | Temperatura α/β (°C) | Parámetros de red (nm) | | Peso atómico |
|-----------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|--------------|--------------|
| | | | Fase α | Fase β | |
| Ti | 1670 | 882 | a = 0,295 c = 0,468 c/a = 1,588 | a = 0,332 | 47,88 |
| Zr | 1876 | 863 | a = 0,323 c = 0,515 c/a = 1,594 | a = 0,3609 | 91,22 |

Tabla 2.4: Propiedades físicas de Ti y Zr [39].

El sistema Zr-Ti presenta una fase α hcp a bajas temperaturas y una β cúbica centrada en el cuerpo estable hasta el liquidus (Figura 2.9). La solubilidad es total en todo el rango de composiciones, con un campo de dos fases muy angosto.

Como se mencionó anteriormente, el Nb es uno de los elementos que no produce reacción adversa a los tejidos. Por otro lado, en las aleaciones de Ti el Nb es un estabilizador β [40]. Luego, la adición de Nb al Ti podría mejorar la resistencia, manteniendo el módulo de Young bajo [41]. Luego, las aleaciones de TiZrNb son biomateriales prometedores debido a la combinación de propiedades mecánicas adecuadas con una excelente biocompatibilidad.

Schneider y colaboradores [42] evaluaron el comportamiento elástico de algunas aleaciones de Ti-Nb-Zr (Ti-8Nb-13Zr, Ti-13Nb-13Zr, Ti-18Nb-13Zr y Ti-41.1Nb-7.1Zr) y si bien los elementos de aleación y los procesamientos termomecánicos cambian las propiedades mecánicas finales, no encontraron una relación directa del porcentaje de Nb sobre el módulo elástico.

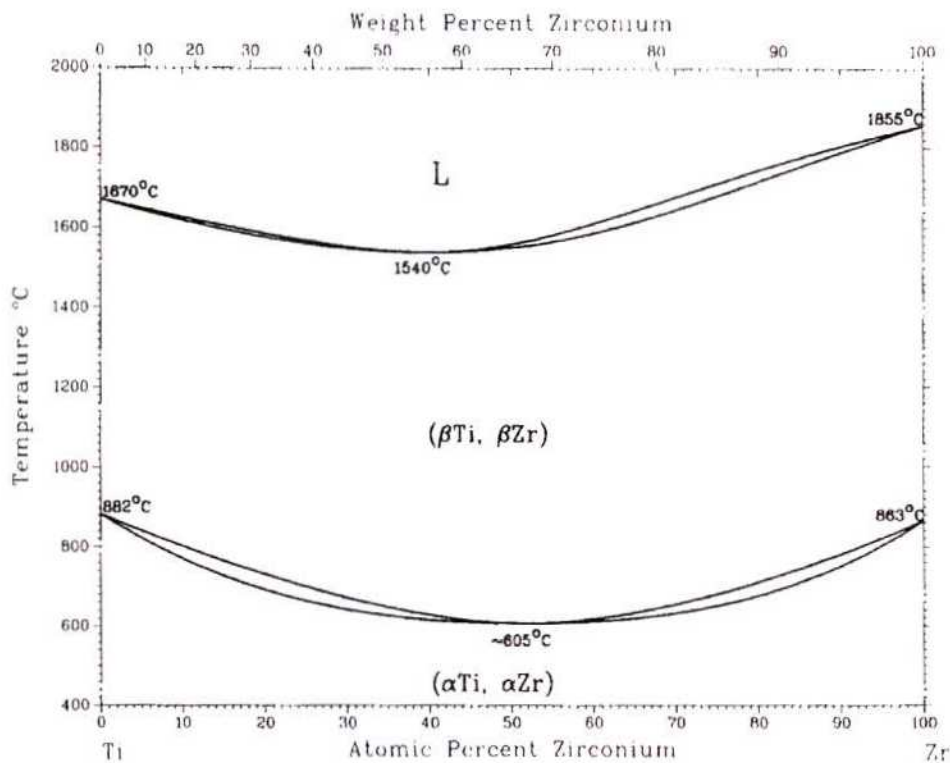


Figura 2.9: Diagrama de equilibrio sistema Ti-Zr [39].

2.4 MÉTODOS DE PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE METALES POROSOS

Hay muchas maneras de manufacturar materiales metálicos porosos. Algunos métodos son similares a las técnicas usadas para producir materiales porosos de otros materiales (polímeros, por ejemplo), mientras que otros son diseñados especialmente aprovechando las propiedades características de los metales.

Los diversos procesos para obtener metales porosos se clasifican según el estado de la materia en la cual el metal es procesado: sólido, líquido, gaseoso o ionizado. El metal líquido puede convertirse en metal poroso directamente inyectando gas o por la liberación de gas de agentes espumantes agregados a la fundición, o produciendo soluciones sobresaturadas metal-gas. Los métodos indirectos incluyen el de la fundición de la cera perdida, el uso de partículas separadoras o la fundición de polvos compactos que contienen un agente espumante. Si un gas inerte se atrapa en polvos compactos, un calentamiento posterior puede producir metales porosos aún en estado sólido. Lo mismo es válido para varios métodos de sinterizado, entre ellos el sinterizado de mezclas de polímeros con polvos metálicos. También se pueden obtener estructuras metálicas con una porosidad alta a partir de métodos de electrodeposición o de deposición de vapor metálico. El detalle de todos estos procesos se encuentra muy bien descrito en el trabajo de J. Banhart [43] y, en el caso de la presente Tesis, sólo se describirá el método que se llevó a cabo: el de las partículas separadoras.

Los materiales porosos se pueden caracterizar de varias maneras. En general se puede distinguir entre métodos de caracterización destructivos y no destructivos de acuerdo a si la esponja queda irreversiblemente deformada o sólo es mínimamente afectada durante la caracterización [43]. Entre los métodos no destructivos se encuentran los siguientes:

- **Medición de densidad:** La densidad de un material poroso se puede determinar pesándolo y midiendo su volumen usando el principio de Arquímedes. Si la muestra que se quiere caracterizar no tiene la superficie cerrada se debe prevenir la penetración del líquido dentro de los poros cubriéndola con un revestimiento, por ejemplo, una película polimérica.

- Tomografía computada: Se puede obtener una distribución de la densidad tridimensional mediante tomografía. Se toman imágenes de rayos X en una gran cantidad de direcciones, rotando y trasladando la fuente y el detector alrededor de la muestra. A partir de las imágenes obtenidas se reconstruye matemáticamente la atenuación de los rayos X en todo punto del objeto y, por lo tanto, la densidad local.
- Porosimetría: En materiales metálicos celulares con poros abiertos se puede estar interesado en determinar parámetros relacionados a la estructura interna: área superficial específica, distribución de tamaño de poro y distribución de tamaño de canal. Para determinar estos parámetros se usan varios métodos, entre ellos:
 - Picnómetro de gas: opera detectando el cambio de presión que resulta del desplazamiento de un gas por un objeto sólido. Este método no sólo determina volúmenes del esqueleto del material poroso y densidades con bastante precisión, sino también porosidad. El gas más usado es He porque puede difundir en poros pequeños.

Entre los métodos destructivos para caracterizar material poroso se encuentran:

- Análisis de imágenes ópticas: La morfología de los poros se puede analizar mediante observaciones ópticas a varias magnificaciones. Aunque el análisis real no es destructivo, la preparación de la muestra por lo general requiere cortes, inclusiones o pulidos de los materiales lo cual lo convierte en una técnica de análisis destructiva. Se puede determinar la distribución del tamaño de poro usando programas de análisis de imágenes comerciales. Sin embargo, los resultados son bastante difíciles de obtener porque requieren una cuidadosa preparación de la muestra. El interior de los poros puede aparecer con diferente brillo. Una forma de evitar esto es incluyendo la muestra en una resina negra y pulir el plano de preparación. Se necesitan algunas correcciones manuales para ayudar al programa a identificar los poros individualmente y calcular la distribución de tamaño de poro.
- Ensayos mecánicos: en principio, estos métodos de caracterización son los mismos que se usan para materiales no porosos. Sin embargo, a veces se

necesita hacer ciertas modificaciones en los procedimientos de los ensayos teniendo en cuenta la naturaleza específica de los materiales porosos. Si una esponja metálica de una determinada aleación se ensaya, el resultado de las propiedades mecánicas de un número de muestras con la misma densidad total debería mostrar mayor dispersión que la comúnmente encontrada en los materiales convencionales. La razón de esto son los “parámetros ocultos” como la distribución de masa, microestructura heterogénea, etc. que distingue a las muestras que presentan igual densidad total. Por lo tanto, se requiere un número de ensayos mayor que los requeridos para materiales no celulares.

Uno de los ensayos más frecuentes realizados en los metales porosos es el ensayo de compresión porque se pueden emplear muestras cuboides simples y no se necesita sujetarlas. En la Figura 2.10 se muestra una curva típica obtenida de los ensayos de compresión. La misma presenta una zona lineal a bajas tensiones, de donde se obtiene el módulo de Young, seguido de un largo “plateau” del cual es posible calcular la tensión nominal en el “plateau” y, por último, la tensión aumenta abruptamente debido a que se entra en un régimen de densificación [10].

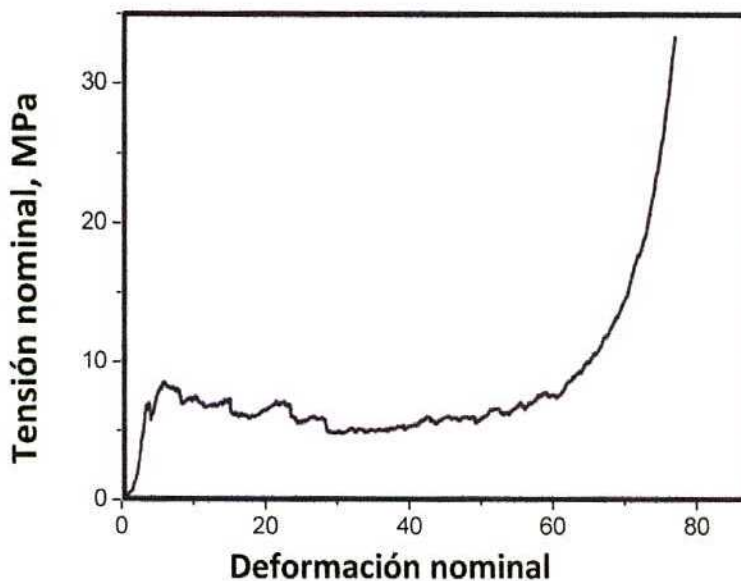


Figura. 2.10: Curva de compresión típica de materiales porosos [10]

- Porosimetría:
 - Porosímetro de mercurio: se basa en la intrusión y extrusión de mercurio dentro del poro bajo presión. La técnica no permite detectar poros mayores a pocos cientos de micrones.

2.5 MÉTODO DE PARTÍCULAS SEPARADORAS

Entre los métodos que existen para producir metales porosos, el método de partículas separadoras presenta la ventaja de permitir ajustar la porosidad, el tamaño y la forma del poro y la distribución del tamaño de poro [17, 31, 34, 44, 45, 46]. En la Figura 2.11 se muestra los pasos relevantes del proceso, el cual comienza con la mezcla de partículas metálicas con partículas separadoras apropiadas. La mezcla se puede hacer “en seco”, usando un solvente adecuado o un aglutinante orgánico. El tamaño del polvo metálico debe ser menor que el promedio del tamaño de las partículas separadoras.

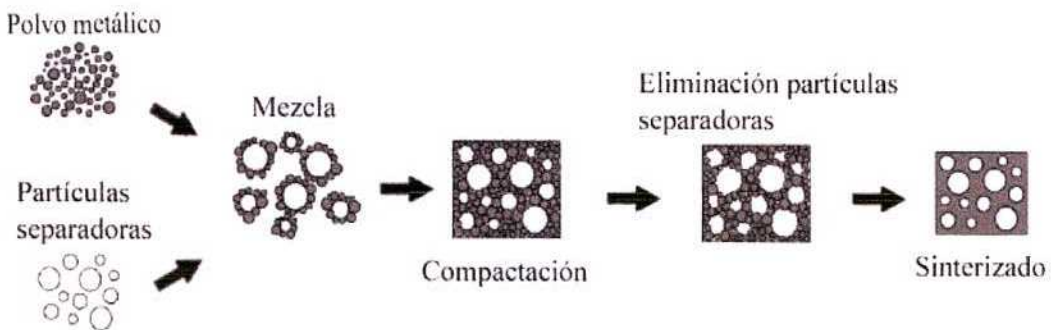


Figura 2.11: Esquema de la fabricación de materiales porosos mediante el método de las partículas separadoras [43].

Se pueden fabricar esponjas de Ti usando partículas de cerámica o esferas huecas, granulos de polímeros o esferas de polímeros huecas, sales o metales como partículas separadoras. En particular se pueden emplear las siguientes partículas separadoras [43, 47]:

- Carbamida o urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, o bicarbonato de amonio, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, los cuales se descomponen a temperaturas menores a 200°C en componentes gaseosos sin reaccionar con el titanio. La urea presenta la desventaja de descomponerse

formando gases inflamables y tóxicos y otros compuestos. Por ejemplo amoníaco, dióxido de carbono, cianato de amonio y biurea. Por ese motivo, las reacciones con la urea deben realizarse en vacío. Por otro lado, la descomposición del bicarbonato de amonio es limpia, produciendo amoníaco, dióxido de carbono y agua, los cuales pueden ser eliminados fácilmente durante el proceso.

- Gránulos de magnesio metálico. En este proceso, un determinado volumen de gránulos se llena con polvo metálico y se comprime en caliente a temperaturas por debajo del punto de fusión del magnesio. Los gránulos de magnesio se eliminan por evaporación a temperaturas no mayores a 1400 °C a las cuales simultáneamente tiene lugar el proceso de sinterización entre las partículas de Ti. La ventaja del magnesio es su bajo punto de ebullición (1107 °C) y su completa inmuniscibilidad con el titanio.

En el paso siguiente, se compactan (uniaxial o isostáticamente) la mezcla de los polvos metálicos con las partículas separadoras a temperatura ambiente o, si las partículas separadoras son resistentes al calor, son comprimidas a altas temperaturas para mejorar el compactado e iniciar el proceso de sinterizado entre las partículas del polvo metálico. En ambos casos se obtiene un compuesto que consiste en una matriz metálica embebida en gránulos de relleno. La presión de compactación de la mezcla de polvo metálico con partículas separadoras debe ser lo suficientemente elevada como para como darle a la estructura suficiente resistencia mecánica tal que pueda retener su geometría a lo largo de todo el proceso de formación de la esponja

Si el contenido de metal es suficientemente bajo, es posible remover a las partículas separadoras casi completamente en un paso siguiente del proceso porque la red formada por las partículas separadoras está interconectada. Esto se puede hacer mediante un tratamiento térmico, lixiviación o usando un solvente acuoso. El último paso es el sinterizado que se aplica para lograr una mayor densificación de la red porosa metálica [43].

Este método le da al material poroso una estructura de poros bastante homogénea y con altos niveles de porosidad (60-80%). Las propiedades mecánicas del material se ajustan eligiendo el tamaño, forma y cantidad de partículas separadoras [29].

2.6 ANTECEDENTES EN LA PREPARACIÓN DE MATERIAL POROSO EMPLEANDO EL MÉTODO DE LAS PARTÍCULAS SEPARADORAS

En la Tabla 2.5 se hizo un resumen de las condiciones empleadas en la elaboración de esponjas de Ti y/o de sus aleaciones, encontradas en la literatura. En la misma tabla también se muestran las propiedades estructurales y mecánicas de los materiales porosos obtenidos.

Tabla 2.5. Condiciones empleadas para la elaboración de esponjas de Ti, propiedades estructurales y mecánicas.

| Referencias | Polvos metálicos | Partículas separadoras | Aglutinante en la mezcla | Tratamientos térmicos | Porosidad de tamaño de poro | Tensión nominal "plateau" (MPa) |
|-------------|---|--|---|--|--|---|
| [48] | Ti puro 44-74 μm | carbamida de 200-600 μm | <ul style="list-style-type: none"> Con polietilenglicol en una mezcladora tipo V durante 1 hora. uniaxial | 200, 300 y 1250°C, durante 3 horas cada uno, en vacío. | <ul style="list-style-type: none"> 55-75%, 200 y 500 μm y un valor medio de 410 μm | <ul style="list-style-type: none"> 10-35 MPa 3-6,4 GPa |
| [49] | Ti 48 μm | Bicarbonato de amonio de 350-500 μm | <ul style="list-style-type: none"> - 400 MPa | 150°C en aire + 1300°C en vacío durante 3 hs | <ul style="list-style-type: none"> 62-74% 350-500 μm | <ul style="list-style-type: none"> 9,1-36,3 MPa 0,7-3 GPa |
| [45] [50] | Ti < 45 μm | Bicarbonato de amonio de 200-500 μm | <ul style="list-style-type: none"> - 100 MPa | 250°C, 5 h + 1200°C, 2 h | <ul style="list-style-type: none"> 70-80% 200-500 μm | <ul style="list-style-type: none"> 25-53 MPa 2,9-3,4 GPa |
| [10] | TiZr Ti<45 μm Zr<150 μm | Bicarbonato de amonio de 200-500 μm | <ul style="list-style-type: none"> - Uniaxial a 200 MPa | 200°C, 5 h + 1300°C, 2 h en vacío. | <ul style="list-style-type: none"> 70% 200-500 μm | <ul style="list-style-type: none"> 78,4 MPa 15,3 GPa |

| | | | | | | |
|------|--|--|--|---|---|--|
| [51] | Ti gr 4 25-40 μm | Bicarbonato de amonio 425-710 μm | <ul style="list-style-type: none"> - - | 95°C en un horno de convección durante 12 h, sinterizado bajo atmósfera de Ar (400 mbar) a 1300°C por 3 h. | <ul style="list-style-type: none"> 50-80% 100-500 μm | Para P=62,5% (OPTINIUM®): <ul style="list-style-type: none"> 67,7 MPa 9 GPa. |
| [44] | Ti-6Al-4V < 78 μm | Carbamida 0,2-0,6 mm | <ul style="list-style-type: none"> - 100-450 MPa | De ambiente a 193°C durante 4 horas con un flujo de argón de alta pureza + 193°C entre 6-10 h + 450°C, 30 min + 1080°C, 2h en atmósfera de Ar. | <ul style="list-style-type: none"> 60-75% Valor medio: 400 μm | <ul style="list-style-type: none"> 7-63 MPa 0.3-4 GPa |
| [24] | Ti < 45 μm | NaCl 200-400 μm | <ul style="list-style-type: none"> Sin aglutinante 800 MPa | Calent. lento hasta 1250°C en vacío + 1250°C, 2 h en atm.Ar alta pureza, presión parcial de 1 torr + enfria. controlado a 96°C/h hasta 200°C + argón. | <ul style="list-style-type: none"> 38-72% 200-400 μm | No hacen ensayos mecánicos. |
| [34] | Ti 45-150 μm | Polvos de magnesio 425-600 μm | <ul style="list-style-type: none"> 2,5% polivinil alcohol + agua 500 MPa | Calentamiento lento hasta 1200°C + 1200°C, 1h bajo un flujo de Ar puro. | <ul style="list-style-type: none"> 45-75% Promedio 525 μm | <ul style="list-style-type: none"> 15-116 MPa 0,42-8,8 GPa |
| [27] | Ti35Nb Ti < 45 μm Nb < 45 μm | Bicarbonato de amonio 300-500 μm | <ul style="list-style-type: none"> - 750 MPa | 175°C, 4h + 1200°C, 2h en vacío. | <ul style="list-style-type: none"> 52-66% Promedio 252 μm | <ul style="list-style-type: none"> 56-131 MPa 1,3-3,7 GPa |

| | | | | | | |
|------|---|-------------------------------------|--|---|---|---|
| [52] | Ti6Al4V 45-250 µm | Polvo de Mg 300-1500 µm | <ul style="list-style-type: none"> • 5% PVA • 500 MPa | Calentamiento a 12°C/min hasta 1200°C bajo flujo de Ar de alta pureza + enfriamiento a temperatura ambiente a 8°C/min | <ul style="list-style-type: none"> • 43-64% • 220-1400 µm | <ul style="list-style-type: none"> • 28,2-150 MPa • 1,42-14,4 GPa |
| [4] | Ti | Alambre de Mg 0,18-0,45 mm | <ul style="list-style-type: none"> • - • - | Evaporación del Mg a 100°C + sinterizado a 1400°C. | <ul style="list-style-type: none"> • 25-82% | <ul style="list-style-type: none"> • 15-107 MPa • 3-9 GPa |
| [53] | Ti | Gránulos de polímeros | <ul style="list-style-type: none"> • - • - | Los gránulos de polímeros fueron removidos químicamente a 130°C. Sinterizado a 1100-1250°C. | <ul style="list-style-type: none"> • 55-80% | <ul style="list-style-type: none"> • 1,5-30 MPa • 0,3-16 GPa |
| [54] | Ti-10Nb-10Zr. Polvos de Ti, Zr y Nb < 45 µm | Bicarbonato de amonio 500-800 µm | <ul style="list-style-type: none"> • Mezcla de polvos • Mezcla con el bicarbonato más compresión | 175 °C, 2h 1200 °C, 10h en vacío | <ul style="list-style-type: none"> • 69% • 300-800 µm | <ul style="list-style-type: none"> • 67 MPa • 3,9 GPa |

2.7 PRODUCCIÓN DE POLVOS METÁLICOS: MÉTODO DE HIDRURACIÓN – DESHIDRURACIÓN

Los polvos de Ti o aleaciones de Ti se pueden obtener por diversos procesos: electrodo rotante (REP), plasma con electrodo rotante (PREP) y por hidruración – deshidruración (HDH), entre los más usuales [55, 56, 57]. En el grupo Daño por Hidrógeno de la Unidad de Actividad Materiales se desarrolló, a escala laboratorio, un proceso de obtención de polvo de Ti empleando el método de hidruración-deshidruración [58].

Mediante el método de HDH es posible introducir grandes cantidades de hidrógeno a elevadas temperaturas en Ti y en otros elementos del grupo IV. A temperatura ambiente la solubilidad del hidrógeno en estos materiales es bastante baja. Durante el enfriamiento se forman hidruros frágiles y el material puede ser molido fácilmente. Para remover el hidrógeno de los polvos de elementos del grupo IV basta con colocar a los mismos en un horno a alta temperatura y alto vacío.

2.8 PRODUCCIÓN DE MATERIAL POROSO PARA IMPLANTES A NIVEL COMERCIAL

Una nueva serie de metales de alta porosidad se desarrollaron para usar en cirugía ortopédica con características similares a las de los huesos esponjosos [59]. A modo de ejemplo, se mostrarán dos implantes porosos de uso clínico: Regenerex[®] y PlivioPore[®].

Regenerex[®] [60]

Es una construcción de titanio poroso que provee fijación biológica y presenta las siguientes características:

- Porosidad promedio del 67%
- 300 µm de tamaño medio de poro.
- Fijación en dos semanas en estudios caninos.
- Módulo de Young similar al del hueso esponjoso.
- Alta resistencia a la compresión

Regenerex se puede usar solo o puede unirse a una pieza de titanio sólido, para un diseño más complejo. Tiene múltiples aplicaciones en la reconstrucción de rodilla,

cadera y hombro (Figura 2.12). El uso clínico de Regenerex se inició a principios del 2007.



Rodilla

Cadera

Hombro

Fig 2.12: El material poroso presente en estas fotos es Regenerex

PlivioPore® [61]

PlivioPore (Figura 2.13) es un implante poroso abierto y osteoconductor empleado en la cirugía de fusión. Esta cirugía es un procedimiento quirúrgico que junta vértebras reemplazando al disco que se encuentra entre ellas. Estos implantes están hechos de Ti poroso llamado Optinium®, con una porosidad entre 60-65%

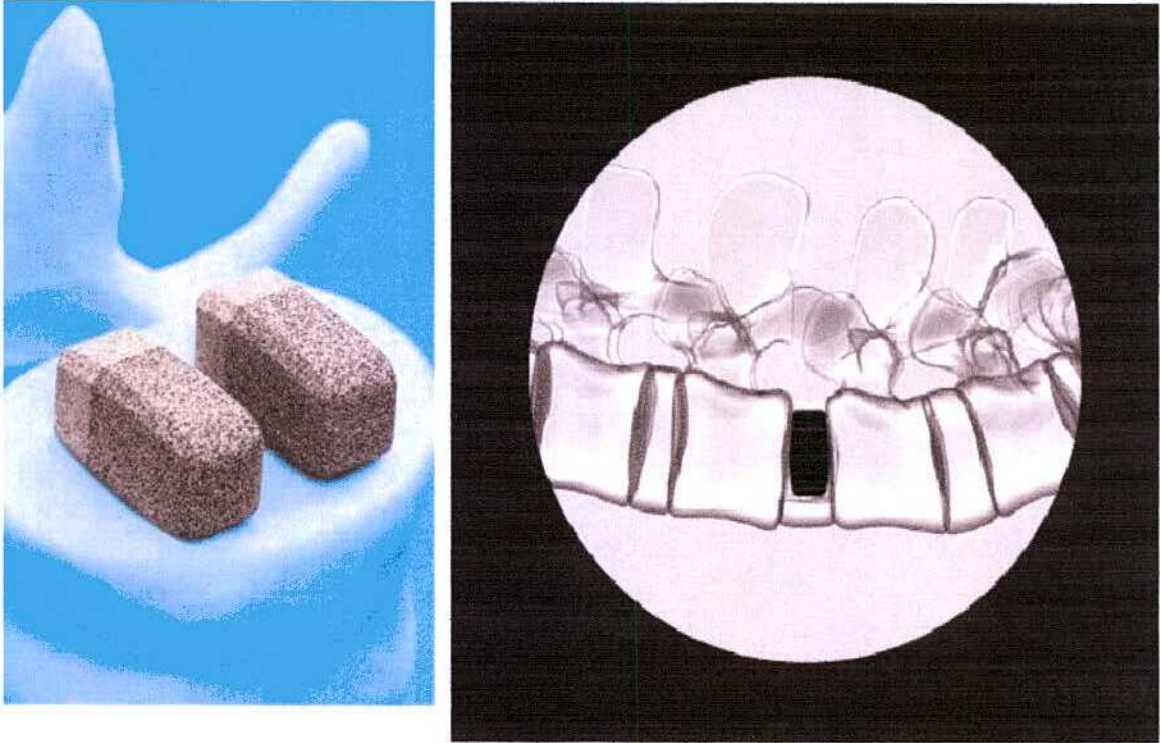


Fig. 2.13. PlivioPore: estructura porosa abierta y osteoconductora para una fusión optimizada.

Como se muestra en la Tabla 2.5, cuando la esponja metálica (Optinium[®]) tiene una porosidad del 62,5%, la tensión nominal en el “plateau” toma un valor de 67,7 MPa y el módulo de Young es de 9 GPa.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. PREPARACIÓN DE LAS ALEACIONES

Se prepararon dos aleaciones de Zr-Ti con distinto contenido de Nb, con la siguiente composición:

- 64Zr-34.4Ti-1.6Nb (Nb1.6)
- 60.1Zr-34.5Ti-5.5 Nb (Nb5.5)

refundiendo en un horno de arco bajo atmósfera de Ar de alta pureza, muestras de Ti grado 1 y Zr-2.5Nb para la aleación Nb1.6 y Ti grado 1, Zr puro y Zr-20Nb para la aleación Nb5.5, las cuales fueron previamente desengrasadas con tricloroetileno en un equipo de ultrasonido, enjuagadas con alcohol y secadas a 100 °C durante media hora.

Las aleaciones iniciales tienen las siguientes composiciones químicas:

TITANIO Gr 1

| Composición química (% Peso) (Valores máximos) | | | | |
|--|------|------|-------|-----|
| O | N | C | H | Fe |
| 0,18 | 0,03 | 0,08 | 0,015 | 0,2 |

Zirconio 99.8

| Composición química (ppm) | |
|---------------------------|-----------|
| O | Fe |
| 1000 – 1100 | 500 - 600 |

Zr-2,5Nb

| Composición química (ppm) | |
|---------------------------|--------|
| O | H |
| 820 ± 82 | 16 ± 4 |

Zr-20Nb

| Composición química (ppm) | | | | |
|---------------------------|-----|------|----|----|
| Fe | O | Nb | C | Hf |
| 205 | 470 | 19,6 | 54 | 66 |

Para mejorar la homogeneidad de los botones obtenidos, de aproximadamente 20 gramos, el material se fundió 5 veces. Se controló la homogeneidad de los botones mediante microscopía óptica cortándolos por la mitad y puliéndolos mecánicamente hasta papel 600.

La preparación de las aleaciones para las observaciones microscópicas, consistió en los siguientes pasos:

1. Desbaste con papeles de SiC hasta malla 600.
2. Pulido químico y mecánico con dicromato de amonio lubricado con una solución de HF al 0,5%.
3. Ataque químico con una solución de 30 ml H₂O, 60 ml H₂O₂ (100 volúmenes), 10 ml HF y 15 ml HNO₃ enfriada en un recipiente con hielo y agua [39]. Para revelar la microestructura, la muestra se sumerge en el reactivo de ataque y se la frota con un hisopo alrededor de 30 segundos.

Las fases presentes en las aleaciones se estudiaron en un equipo de difracción de rayos X utilizando radiación K α de Cu con filtro de Ni para unas muestras y K α de Co para otras, 45kV/40 mA. Antes de las mediciones, las muestras fueron pulidas mecánicamente hasta malla 1500.

Se midió la densidad de cada botón mediante un picnómetro de He (ver Apéndice A). Los botones fueron previamente desengrasados con tricloroetileno en un equipo de ultrasonido, enjuagados con alcohol y secados a 100 °C durante media hora.

3.2. FABRICACIÓN DE LOS POLVOS METÁLICOS

La fabricación de los polvos metálicos se realizó mediante el método hidruración-desidruración (HDH) en un equipo tipo Sieverts con el que cuenta el Grupo de Daño por Hidrógeno del Departamento de Materiales del CAC. En la figura 3.1 se observa esquemáticamente el equipo que consta de una cámara de hidruración, que es un tubo de cuarzo de 500 mm de longitud y 25 mm de diámetro, conectada a un sistema de vacío y a un sistema de inyección de hidrogeno a presiones inferiores a 820 torr. Un horno eléctrico deslizable es el encargado de suministrar temperatura al sistema [62].

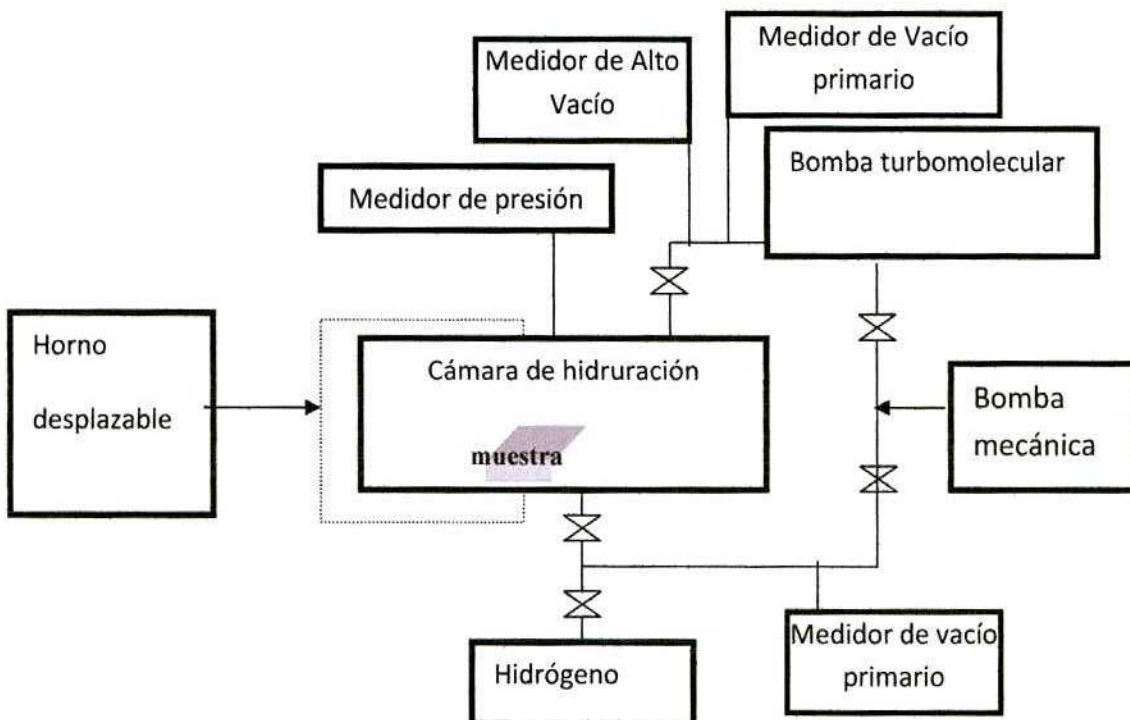


Figura 3.1. Esquema del equipo tipo Sieverts

El método de HDH consistió en realizar cargas de hidrógeno a 600°C a las aleaciones, siguiendo los pasos enumerados a continuación:

1. Se colocó el botón en la cámara del equipo tipo Sieverts y se hizo vacío hasta alcanzar 2×10^{-6} Torr.
2. Se realizó un tratamiento térmico de desgasado a 650°C durante media hora.
3. Se bajó la temperatura hasta 600°C y se hicieron sucesivas entradas de hidrógeno, inferiores a 820 Torr (máxima presión admitida en la cámara), hasta que el flujo de ingreso de hidrógeno en la muestra disminuyera notablemente.

4. Se dejó durante 12 horas con una presión inferior a 820 Torr para homogeneizar la distribución de hidrógeno dentro del material.
5. Se retiró el horno y se enfrió la cámara rápidamente con un secador de pelo hasta temperatura ambiente para evitar el ingreso de hidrógeno a la superficie del material.
6. Se ingresó argón en la cámara hasta presión atmosférica. Luego se permitió el ingreso lento de aire para que se intercambie con el argón antes de sacar la muestra. Esto se realizó para evitar una posible ignición de la aleación.
7. Luego se retiró el botón hidrurado.

La molienda de la aleación hidrurada se llevó a cabo de la siguiente forma:

1. Se colocó la aleación hidrurada en un mortero cerámico para reducirla a partículas con tamaños menores de 3 mm, lo cual se logra fácilmente debido a la fragilidad del material hidrurado.
2. Estas partículas se colocaron en dos recipientes de acero inoxidable AISI 440 que contienen 3 bolas de 20 mm de diámetro de acero al cromo.
3. Para pulverizar las partículas en ausencia de aire los recipientes se introdujeron en un desecador, conectado a una bomba mecánica. Una vez que se alcanza vacío en el interior del desecador, se sellan los recipientes ingresando rápidamente Ar de alta pureza a presión atmosférica. La molienda se realizó a una velocidad de 200 rpm durante 10 minutos en un molino planetario marca Retsch modelo PM400.
4. Los recipientes que contienen los polvos se colocaron nuevamente en el desecador para abrirlos realizando vacío mediante una bomba mecánica. Para sacar los polvos del desecador se hace ingresar argón de alta pureza para evitar oxidación e ignición del polvo.

Para separar los polvos por tamaño de partícula se emplearon tamices de mallas de acero inoxidable de 37, 74 y 125 μm de tamaño de poro. Los tamices se colocaron en un tamizador estándar, el cual consiste en un sistema de agitación por eje desequilibrado de alta velocidad montado sobre rulemanes, durante 30 minutos. Los polvos fueron guardados en un desecador en vacío de mecánica separados en distintos

recipientes por tamaño de partícula. Para la fabricación del material poroso se eligieron tamaños entre 37 y 74 μm . Estos últimos tamaños fueron elegidos porque ensayos preliminares realizados con polvos menores a 37 μm arrojaron que partículas pequeñas conducen a obtener materiales con alto contenido de oxígeno.

Para la deshidruración de los polvos se realizaron los siguientes pasos en el equipo tipo Sieverts:

1. Se colocaron los polvos en una cápsula semicilíndrica de acero inoxidable la cual fue tapada (la cara plana abierta) con una malla de 30 μm del mismo material.
2. Se colocó la cápsula en la cámara del equipo tipo Sieverts y se le hizo vacío con la bomba mecánica de forma gradual para que los polvos ubicados en la cápsula no fueran absorbidos en los primeros instantes de bombeo.
3. Cuando el vacío llegó a ser del orden de 10^{-6} Torr, se deslizó el horno para mantener los polvos a una temperatura de 620°C durante 12 horas.
4. Una vez terminado el tratamiento térmico (con una presión estable en la cámara de 10^{-6} Torr), se corrió el horno y se enfrió rápidamente el tubo con un secador de pelo hasta temperatura ambiente para evitar el ingreso de oxígeno al polvo.
5. Se presurizó la cámara del equipo hasta 760 Torr ingresando argón de alta pureza para evitar la ignición del polvo.
6. Se finalizó con un intercambio gradual de aire con el argón dentro de la cámara durante cinco horas.

Luego de la deshidruración los polvos presentan un principio de sinterizado, por lo que se realizó nuevamente una molienda y tamizado como se describió previamente.

3.3. FABRICACIÓN DE LOS MATERIALES POROSOS.

3.3.1. PARTÍCULAS SEPARADORAS

Como se comentó en 2.5 existen diferentes materiales candidatos a ser empleados como partículas separadoras. La carbamida y el bicarbonato de amonio son utilizados

con mayor frecuencia debido a que se pueden descomponer a temperaturas relativamente bajas.

La carbamida se descompone a temperaturas cercanas a los 150 – 160°C, produciendo gases inflamables y tóxicos. El bicarbonato de amonio, en cambio, se descompone a una temperatura superior a los 59°C, sin producir gases tóxicos. Por este motivo se decidió trabajar con el bicarbonato de amonio como separador de partículas.

3.3.2. TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS SEPARADORAS

El tamizado, clasificación y elección de tamaño de las partículas del bicarbonato se realizó de la siguiente manera:

1. Para deshidratar el bicarbonato se lo colocó dentro de un desecador con silicagel por varios días.
2. Se utilizó un mortero cerámico para reducir el bicarbonato a partículas más pequeñas.
3. Se tamizó el bicarbonato en un ambiente relativamente seco (humedad menor al 60% mediante el sistema de aire acondicionado del laboratorio) empleando tamices de mallas de acero inoxidable de 300, 425, 500, 600 y 700 μm de tamaño de poro en un tamizador estándar durante 20 minutos.
4. El bicarbonato se guardó en recipientes clasificándolo por tamaño de partícula dentro de un desecador con silicagel para evitar la humedad.

3.4. MEZCLA DE POLVOS METÁLICOS CON PARTÍCULAS SEPARADORAS

Para realizar la mezcla se seleccionaron polvos metálicos con tamaño de partícula entre 37 y 74 μm y partículas separadoras entre 300 y 700 μm . Los mismos se mezclaron en una mezcladora tipo Y como se observa en la figura 3.2 fabricada para tal fin [63].



Figura 3.2. Mezcladora tipo Y.

Las cantidades de cada material para obtener 80% de porosidad fueron determinadas a partir de:

1. Volumen total de la mezcla del orden de 2 cm^3 para todas las muestras.
2. Se decidió fabricar esponjas de alta porosidad partiendo de la expresión:

$$Vol_{Total} = \left[(80\%)(Vol_{Total})_{Separ} + (20\%)(Vol_{Total})_{Metal} \right]$$

3. Se colocó de cada tamaño de partícula de bicarbonato la misma cantidad en masa.
 - a. 300-425 μm (25%)
 - b. 425-500 μm (25%)
 - c. 500-600 μm (25%)
 - d. 600-700 μm (25%)

La ventaja de extraer la humedad de las partículas de bicarbonato es evitar el aglomerado de éstas y poder clasificarlas por tamaño, la desventaja se presenta cuando son mezcladas con las partículas metálicas ya que no se pegan entre sí. Este inconveniente se resolvió adicionando vapor de agua dentro de la mezcladora tipo Y, el cual funcionó como aglutinante. Para evitar la descomposición del bicarbonato debido a la temperatura del vapor de agua, se inició la mezcla 10 minutos después de ingresado el vapor. Los polvos metálicos y las partículas separadoras se mezclaron durante 1 hora.

3.5. COMPACTADO DE LA MEZCLA

Para realizar el compactado, la mezcla de los polvos metálicos con las partículas separadoras se colocó en una matriz de carburo de tungsteno como la observada en la figura 3.3. El prensado uniaxial en frío se llevó a cabo en una máquina de tracción marca Shimadzu a 400 MPa. En la figura 3.4 se puede observar el producto obtenido llamado compacto en verde ("green"), el cual presenta un diámetro $\phi=13\text{mm}$ y una altura que osciló entre 8 y 17 mm.



Figura 3.3. Matriz de carburo de tungsteno.

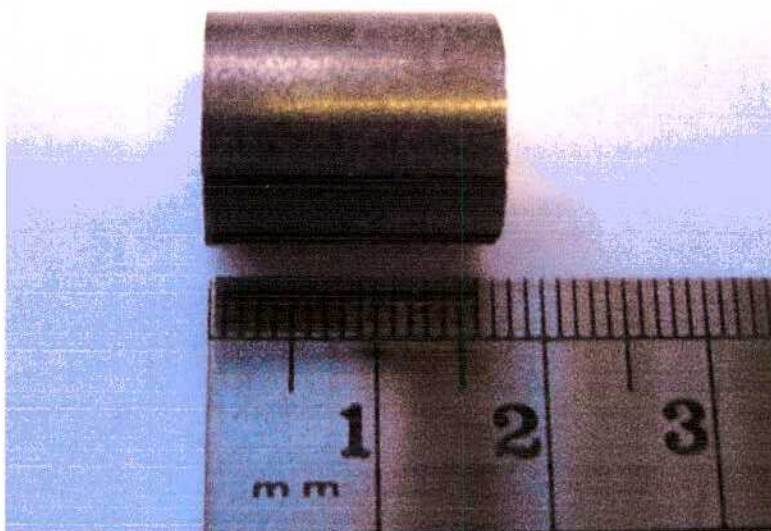


Figura 3.4. Compacto en verde obtenido por compresión.

3.6. ELIMINACIÓN DE LAS PARTÍCULAS SEPARADORAS

En un segundo equipo tipo Sieverts, en el cual la cámara es un tubo de silimanite en lugar de ser un tubo de cuarzo, se realizó la descomposición del bicarbonato de la siguiente manera:

1. Se colocó el compacto en una capsula de alúmina y se introdujo en la cámara del equipo tipo Sieverts.
2. Se hizo vacío de mecánica a través de una válvula fina para controlar la despresurización de la cámara y así evitar dañar el compacto.
3. Una vez alcanzado un vacío de 10^{-3} Torr, se realizó vacío empleando una bomba difusora hasta obtener un vacío del orden de 10^{-6} Torr.
4. Se incrementó la temperatura de forma gradual para que la descomposición y salida del bicarbonato sea lenta y no altere el compacto, las temperaturas utilizadas para la descomposición fueron:
 - a. 80°C por una hora
 - b. 120°C por una hora
 - c. 220°C por cinco horas

3.7. SINTERIZADO DEL MATERIAL POROSO

Finalizado el proceso de eliminación de las partículas separadoras se inició el proceso de sinterizado en el mismo equipo tipo Sieverts:

1. Se incrementó nuevamente la temperatura de forma gradual
 - a. 750°C por una hora, para realizar el desgasado del tubo de silimanite y del material poroso.
 - b. 1300°C por dos horas, para lograr el sinterizado del material.
2. El enfriamiento de las muestras se realizó dentro de la cámara apagando el horno hasta alcanzar la temperatura ambiente de forma lenta.
3. Se ingresó argón hasta presión atmosférica en la cámara para retirar la esponja.

3.8. CARACTERIZACIÓN DE LA ESPONJA

3.8.1. DENSIDAD Y POROSIDAD

Para medir la densidad y el volumen de las esponjas mediante un picnómetro de He, se necesita limpiarlas y posteriormente pesarlas. Esto último se realizó con tricloroetileno en un equipo de ultrasonido. Antes de colocarlas en el picnómetro las esponjas fueron lavadas con alcohol y secadas en un horno eléctrico a 100 °C por media hora.

La comparación del valor en la densidad del botón y la esponja da información sobre la interconectividad de la esponja. Los valores arrojados por el picnómetro corresponden al volumen del esqueleto y densidad del mismo (ver Apéndice A).

La medición del volumen externo de una muestra, cualquiera sea su forma geométrica, se realizó de la siguiente manera:

1. Para muestras con formas geométricas regulares se realizaron medidas directas de longitudes con un calibre digital.
2. Para muestras con formas geométricas irregulares se sumergió la muestra en cera caliente marca Ancowax MF 3817 color marrón luego se quitaron los excesos de la superficie con una pinza caliente. Se determinó el volumen envolvente de la muestra con el picnómetro.

3.8.2. ENSAYOS DE COMPRESIÓN

Debido a que la distribución de poros en la superficie del cilindro poroso no era homogénea en comparación con la parte central ya que la excesiva contracción producida durante el sinterizado distorsiona la forma de las esponjas, las muestras para los ensayos de compresión fueron paralelepípedos extraídos de la parte central de la esponja. Para cortar las muestras se utilizó una cortadora marca Struers Miniton, con discos diamantados de 0,3 mm a una velocidad de 250 rpm. El tamaño aproximado de las muestras para los ensayos de compresión cumplían con la relación de 1,5-2 h/D, (h ~ 13 mm es la altura de la muestra y D ~ 8 mm la diagonal de la base del prisma rectangular) siguiendo la norma ASTM E9-89 [64]. En la figura 3.5 se observa el corte

de una muestra a ensayar. La dirección en la cual se realizó el ensayo fue la misma en la que se compactaron los polvos.

A estas muestras se las limpió como se hizo en todas las muestras anteriores: tricloroetileno en un equipo de ultrasonido, enjuagadas con alcohol y secadas en un horno eléctrico a 100 °C por media hora y se les midió la porosidad empleando el picnómetro de He (Ver apéndice A).

Los ensayos se realizaron en una maquina de tracción de marca Shimadzu a una velocidad de 10^{-3}s^{-1} . Se engrasaron las superficies de contacto entre las probetas y la máquina para disminuir el coeficiente de rozamiento y así evitar el pandeo de las muestras. Las deformaciones se midieron empleando un extensómetro.

A partir de las curvas de la tensión nominal en función de la deformación nominal obtenidas de los ensayos, se pudo calcular el módulo de Young y la tensión nominal en el "plateau".



Figura 3.5. Fotografía de una muestra a comprimir.

3.8.3. SUPERFICIE DE FRACTURA EN LAS ESPONJAS.

Los ensayos mecánicos se interrumpieron antes de llegar a la tercera zona de la curva, la de densificación (ver figura 2.10), para tener muestras para futuras observaciones con el microscopio electrónico de barrido (MEB).

3.8.4. MEDICIÓN DE OXÍGENO

Con el fin de conocer la cantidad de oxígeno que ingresa en cada uno de los pasos de la fabricación de las esponjas metálicas se tomaron muestras para analizar con un equipo LECO perteneciente al Departamento Combustibles Nucleares.

3.8.5. DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE PORO

Para el estudio metalográfico de las esponjas, se las incluyó en resina epoxi de encapsulado transparente Wilpox con las siguientes proporciones: Resina 9080A (100 gramos), Endurecedor 920-1 (38 gramos), al que se le adicionó 0,2 g de anilina marca Colibrí marrón oscura por cada 10 g del adhesivo para obtener un compuesto oscuro. Se utilizó una resina oscura en lugar de una transparente para evitar los reflejos de luz causados por el microscopio.

Antes de incluirlas en la resina las esponjas se limpiaron con tricloroetileno en un equipo de ultrasonido y se secaron con alcohol en un horno eléctrico a 100 °C durante media hora.

En la figura 3.6 se observa un desecador acondicionado con dos boquillas, una para realizar vacío y la otra para el ingreso del epoxi en el cual las esponjas fueron incluidas de la siguiente manera:

- a) Se introdujo la esponja en el desecador dentro de una pequeña sección de tubo de PVC con la parte de la esponja a analizar hacia abajo. Se realizó vacío en el desecador mediante una bomba mecánica, hasta obtener un valor del orden de 10^{-3} Torr.
- b) Se dejó pasar la resina hasta cubrir toda la muestra. Como este procedimiento produce burbujas en la resina se dejó conectada la bomba mecánica hasta que éstas se dejaron de observar.

- c) Luego de un par de horas se dejó entrar aire en el desecador. La inclusión se dejó a temperatura ambiente durante 24 horas para su correspondiente curado.

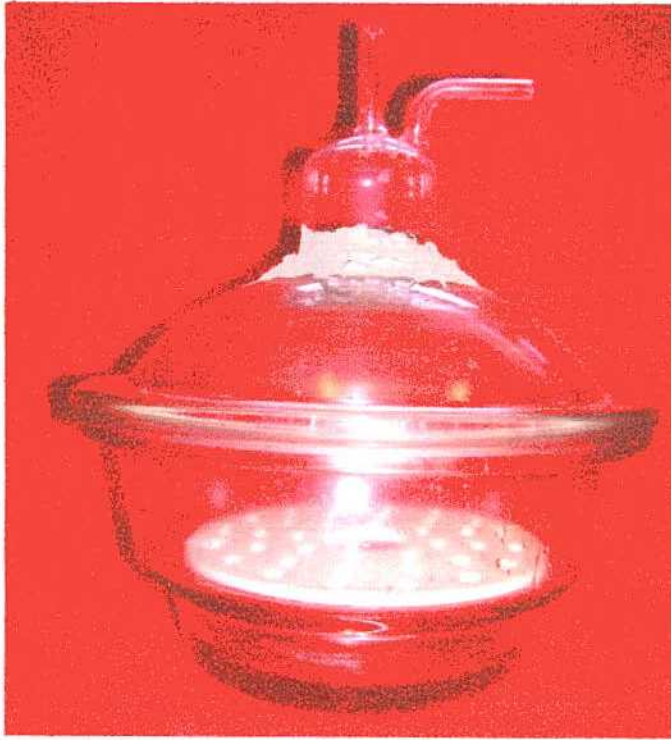


Figura 3.6. Desecador acondicionado para inclusión de material poros bajo vacío.

Las esponjas incluidas para su observación metalográfica fueron desbastadas con papeles de SiC hasta malla 600 y pulidas química y mecánicamente con dicromato de amonio lubricado con una solución de HF al 0,5%. Las micrografías fueron adquiridas con un microscopio óptico marca Leica modelo DMI5000M, con aumento de 5X.

El análisis de las micrografías para determinar la distribución y el tamaño de los poros se realizó a través de tres software (Apéndice B).

3.8.6. MICROESTRUCTURA DE LAS ESPONJAS

Las esponjas, pulidas como se comentó anteriormente, fueron atacadas químicamente con una solución de 30 ml H_2O , 60 ml H_2O_2 (100 volúmenes), 10 ml HF y 15 ml HNO_3 [38] para revelar la microestructura de cada aleación. Estas fueron observadas mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB).

Las fases presentes en las esponjas fueron estudiadas en un equipo de Rayos X utilizando radiación Cu K α con filtro de Ni, 45kV/40 mA. La terminación superficial de las muestras fue un pulido mecánico hasta malla 1500.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS BOTONES FUNDIDOS

En la figura 4.1 se observan micrografías ópticas de los botones Nb1.6 y Nb5.5.

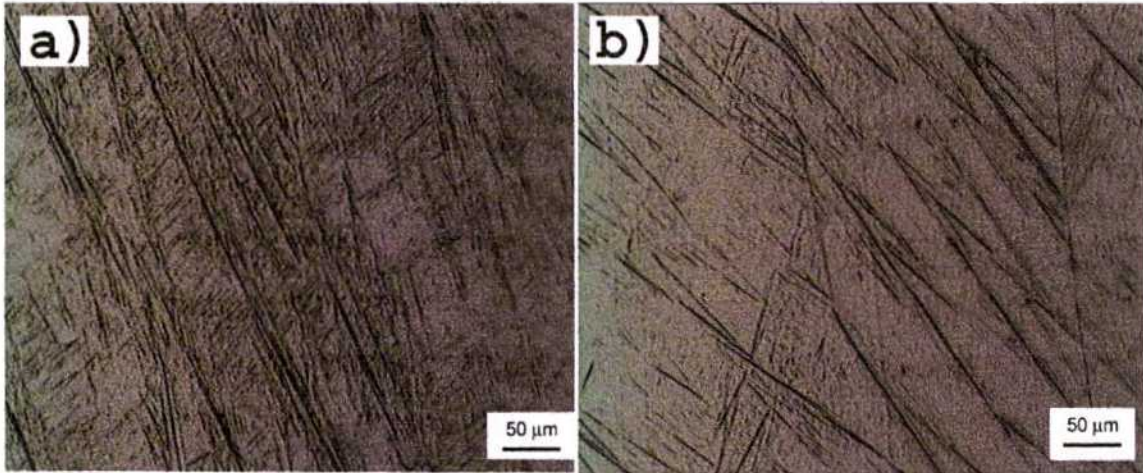
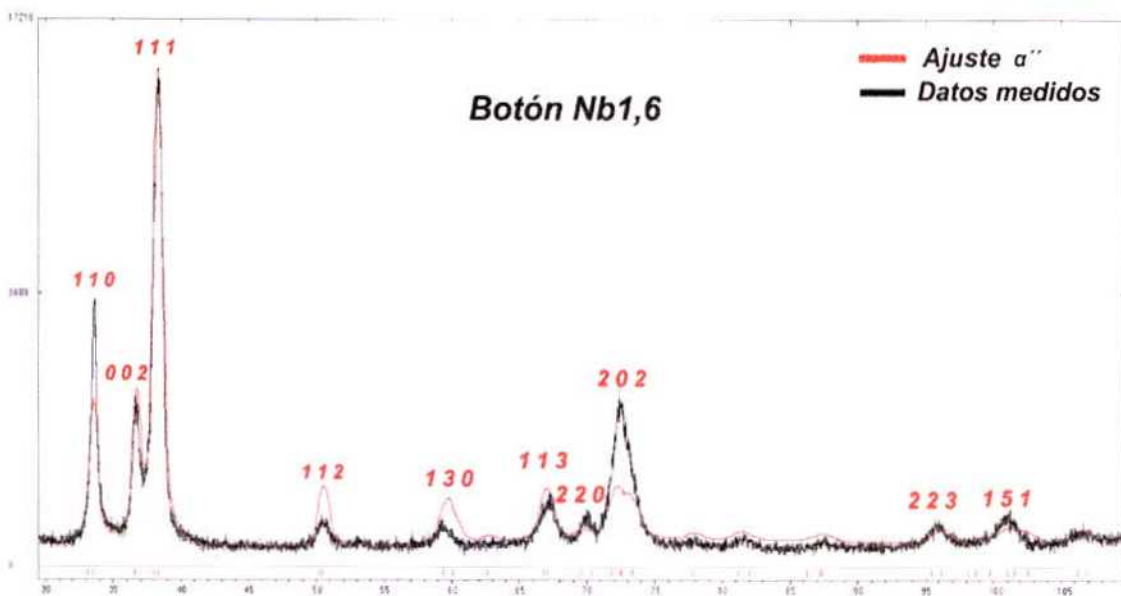


Figura 4.1. Micrografías ópticas de los botones fundidos de Zr-Ti-Nb. (a) aleación Nb1.6, (b) aleación Nb5.5.

Las densidades medidas de las dos aleaciones con el picnómetro de He fueron $(5,6 \pm 0,1)$ g/cm^3 para ambas aleaciones.

En la figura 4.2 se presentan los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para los botones de Nb1.6 y Nb5.5.



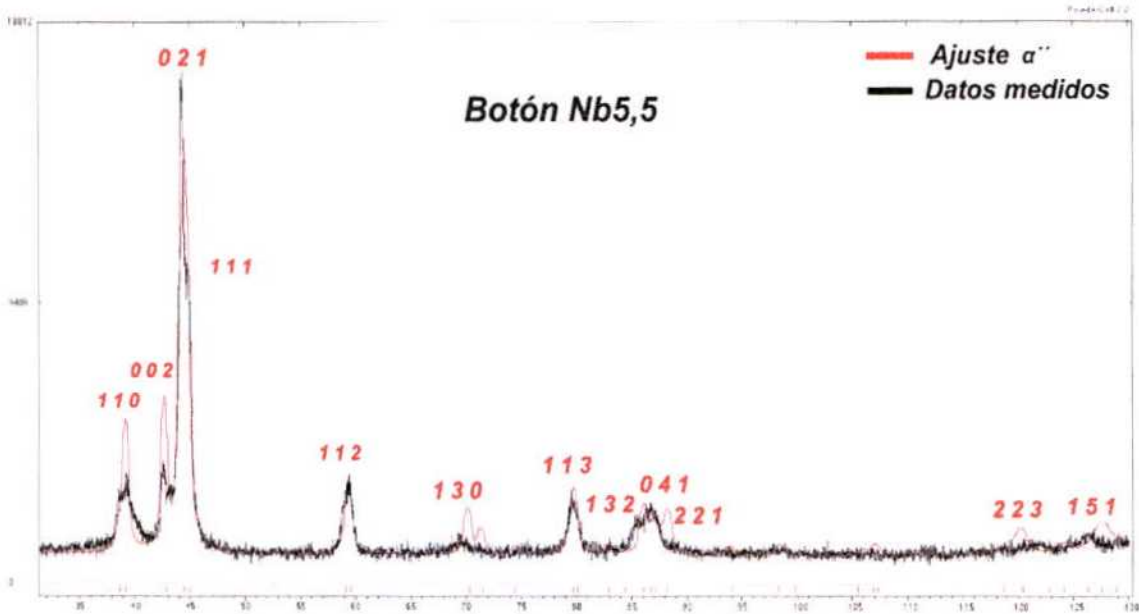


Figura 4.2. Diagrama de difracción de rayos X de los botones fundidos. (a) Nb1.6; (b) Nb5.5

Los picos de los diagramas de difracción se ajustaron empleando el programa Powdercell. En la Tabla 4.1 se muestra la fase presente, α'' obtenida para cada aleación.

| Fase | Estructura cristalina (Grupo espacial) | Nb1.6 | Nb5.5 |
|------------|---|--|--|
| | | Parámetros de red (nm) | Parámetros de red (nm) |
| α'' | Ortorrónica (63) | a = 0,3067 b = 0,5417 c = 0,4911 | a = 0,3058 b = 0,5414 c = 0,4903 |

Tabla 4.1. Fases presentes en las aleaciones: Nb1.6 y Nb5.5

4.2. MORFOLOGÍA DE LOS POLVOS METÁLICOS Y DE LAS PARTÍCULAS SEPARADORAS

En la figura 4.3 podemos observar dos micrografías MEB de polvos hidrurados y deshidrurados de las aleaciones. Dado que los polvos hidrurados son propensos a la ignición, se tomaron recaudos como manipularlos con pinzas plásticas, guardarlos en envases plásticos y abrir el desecador siempre con Argón.

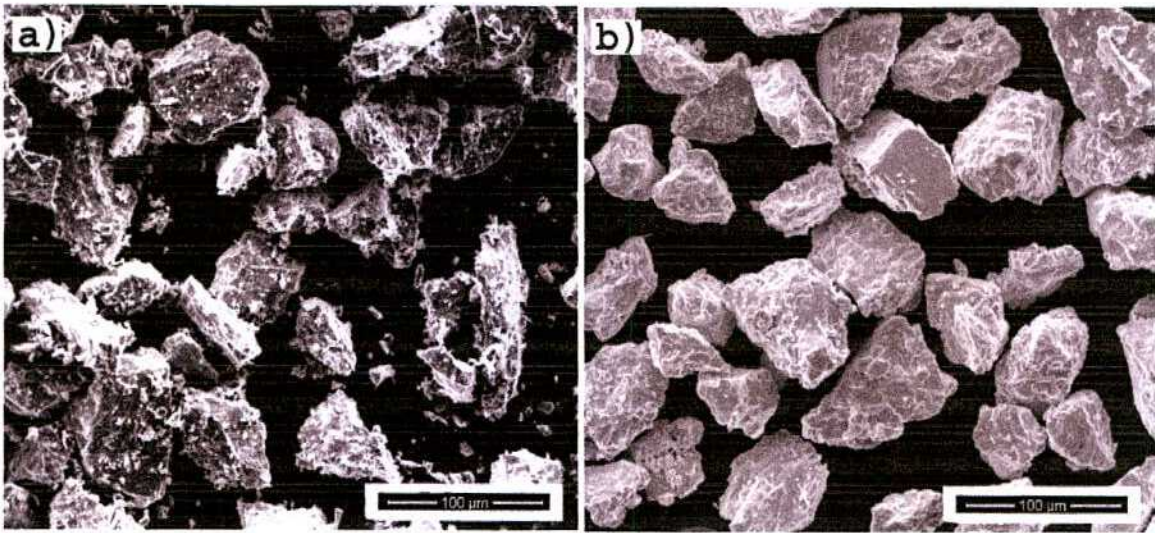


Figura 4.3. Polvos hidrurados (a) y deshidrurados (b) de Nb1.6.

Como se observa en la figura 4.3, los polvos hidrurados y deshidrurados presentan la morfología angular típica obtenida por el método de HDH.

En la figura 4.4 observamos dos micrografías del bicarbonato de amonio, una óptica y la otra mediante el MEB.

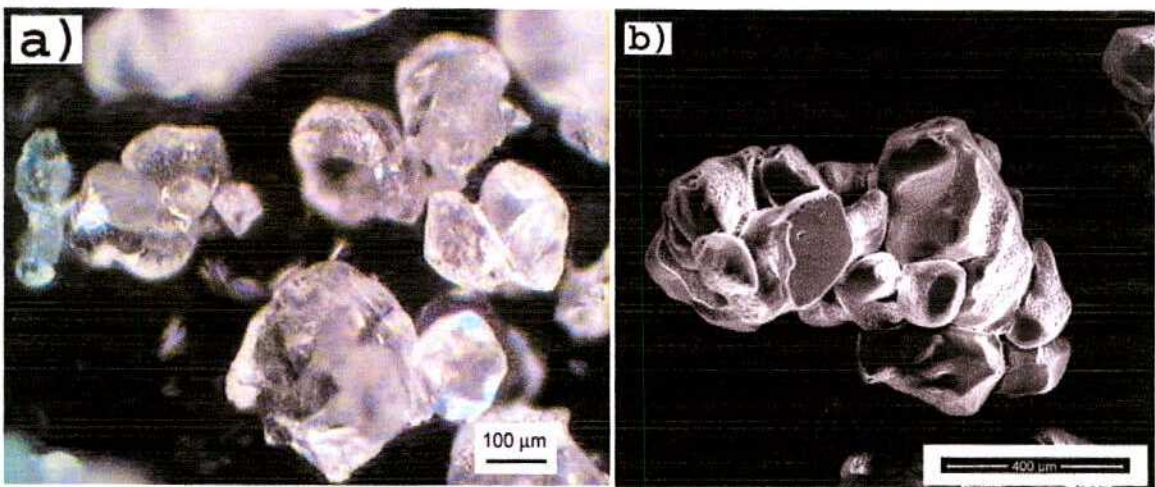


Figura 4.4. Micrografías del bicarbonato de amonio. (a) Óptica, (b) MEB.

4.3. DETERMINACIÓN DE LAS VARIABLES DEL PROCESO

Las variables del proceso de las esponjas descritas en el Capítulo 3 son las empleadas en la fabricación del material poroso del presente trabajo, las cuales fueron el resultado de estudios previos que mencionaremos a continuación.

Para la preparación de la primera esponja (E1), el bicarbonato de amonio fue tamizado con las siguientes mallas en partes iguales:

212-300 μm

300-425 μm

425-500 μm

Inmediatamente después del tamizado, las partículas espaciadoras se mezclaron con los polvos metálicos de tamaño menor a 37 μm .

Como se puede observar en la Figura 4.5, los valores de tamaño de poro para la esponja E1 oscilan entre 50-400 μm . Como se mencionó, en numerosas investigaciones concluyeron que para que una matriz porosa resulte satisfactoria para ser empleada como implante debe tener un tamaño de poro entre 100-400 μm , motivo que llevó a modificar algunas condiciones en la preparación de las esponjas.

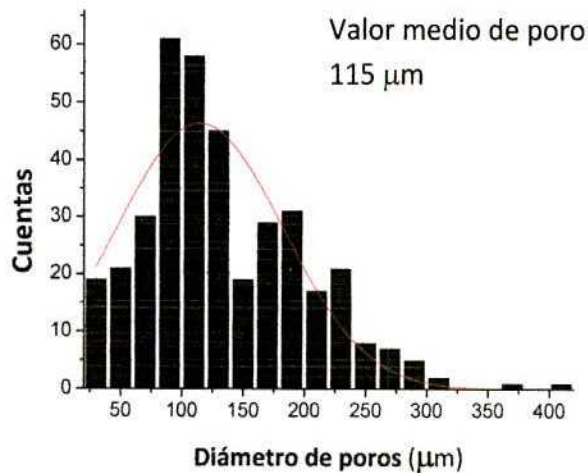


Figura 4.5. Distribución de tamaño de poro de los primeros ensayos.

Con la idea de estudiar cómo afecta la elección del tamaño de bicarbonato sobre la distribución de tamaño de poro de las esponjas, se decidió realizar un estudio más detallado empleando polvos de Ti-6Al-4V comprados a la empresa Goodfellow y con un tamaño máximo de polvo de 45 μm . Además, con la idea de aumentar el tamaño de poro, se agregaron dos tamices (500-600 μm ; 600-700 μm).

En la figuras 4.6 se muestran micrografías electrónicas de la mezcla de partículas de bicarbonato de amonio con polvos de Ti6Al4V de menos de 45 μm de tamaño. Como se puede apreciar en las partículas grandes de bicarbonato, el polvo metálico se adhiere en la superficie de las "subpartículas" que la forman. Por lo tanto, el tamaño final de poro no estaría relacionado al tamaño de la partícula grande sino al tamaño de

las mencionadas "subpartículas". Por eso se decidió cambiar el tamaño de partícula metálica por uno mayor (entre 37 y 74 μm), pero verificando que el polvo metálico sea 10 veces más pequeño que la partícula separadora. Por otro lado, aumentando el tamaño de polvo metálico se reduciría la cantidad de oxígeno presente en la esponja. El oxígeno medido en las muestras realizadas con partículas de polvo menor a 37 μm era superior a 8000 ppm.

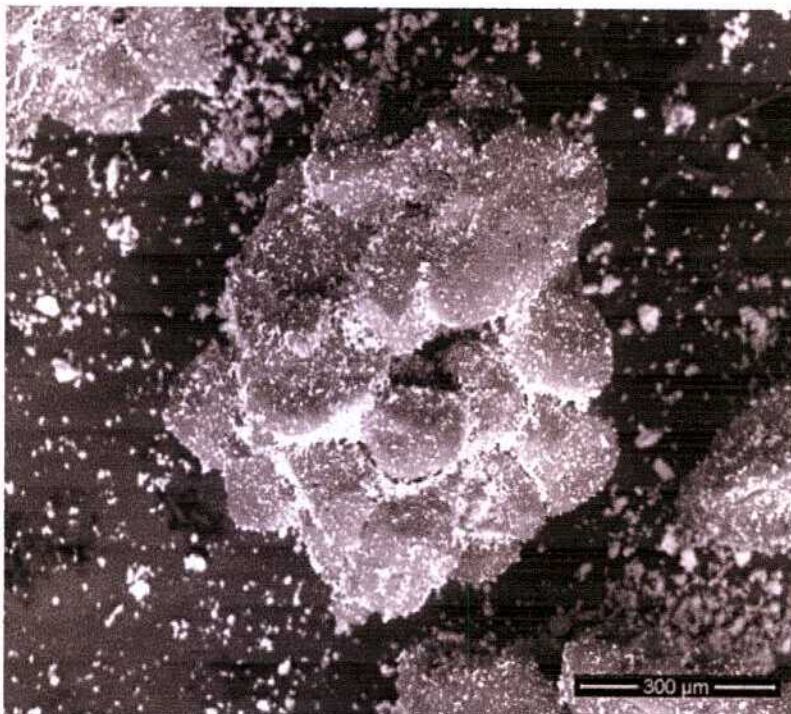
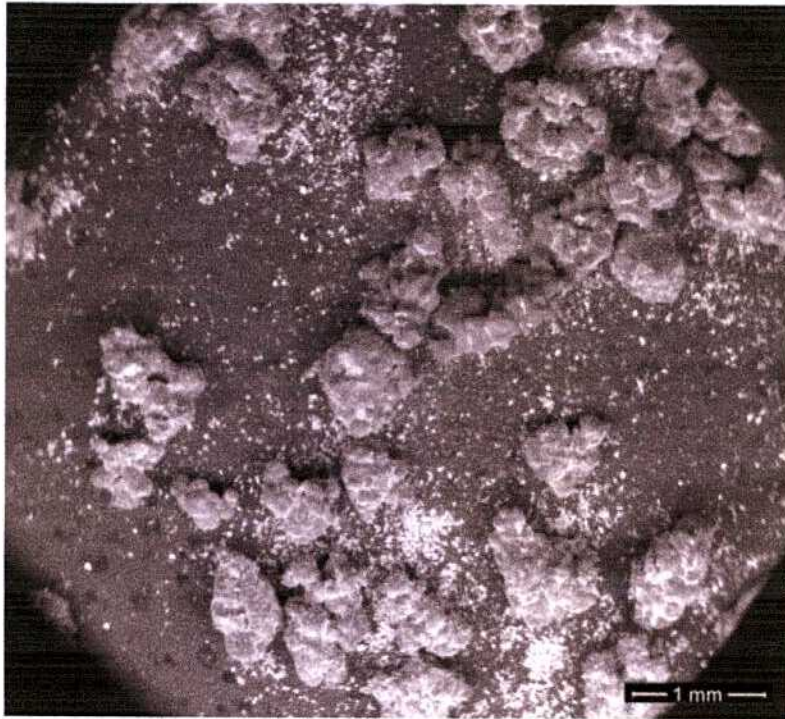


Figura 4.6. Micrografías MEB mezcla del bicarbonato de amonio entre 200 y 500 μm y polvo metálico Ti-6Al-4V menor a 45 μm .

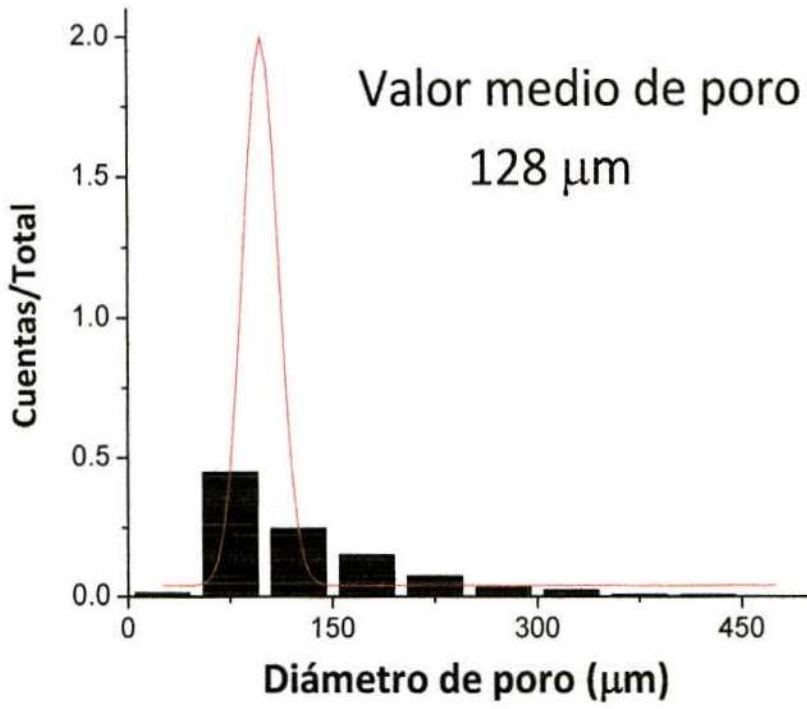
En la tabla 4.2 se pueden observar las cantidades de bicarbonato seleccionadas para estudiar la distribución de tamaños de poros en las esponjas de Ti-6Al-4V.

| Muestra | Tamaño de partícula (μm) | Cantidad del total de bicarbonato (%) |
|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Ti64(1) | 212-300 | 5 |
| | 300-425 | 10 |
| | 425-500 | 30 |
| | 500-600 | 30 |
| | 600-700 | 25 |
| Ti64(2) | 212-300 | 10 |
| | 300-425 | 10 |
| | 425-500 | 30 |
| | 500-600 | 30 |
| | 600-700 | 20 |
| Ti64(3) | 212-300 | 0 |
| | 300-425 | 25 |
| | 425-500 | 25 |
| | 500-600 | 25 |
| | 600-700 | 25 |

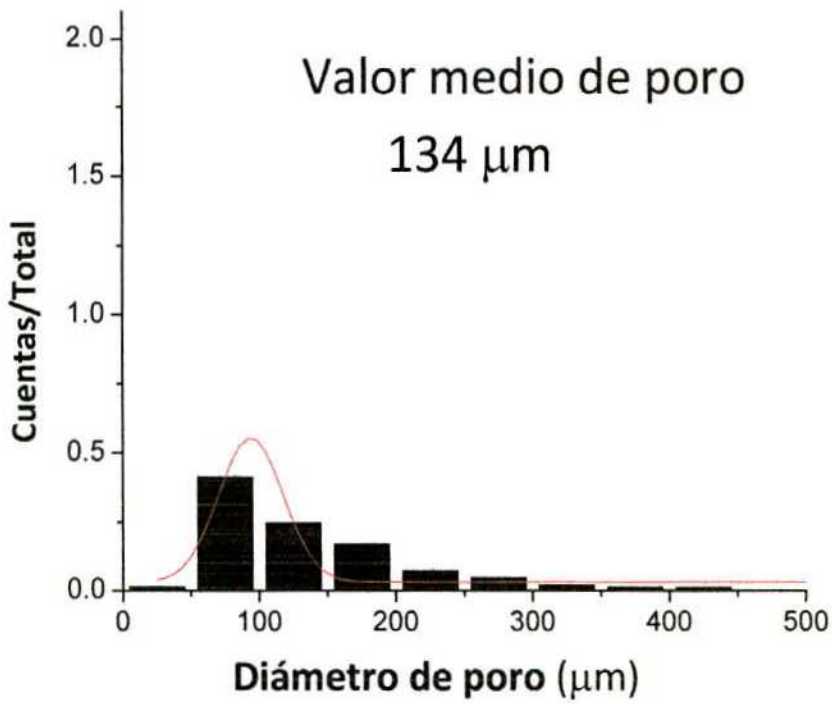
Tabla 4.2. Proporciones a utilizar en la fabricación de esponjas metálicas.

Las distribuciones del tamaño de poro para cada muestra son las mostradas en la figura 4.7.

a)



b)



c)

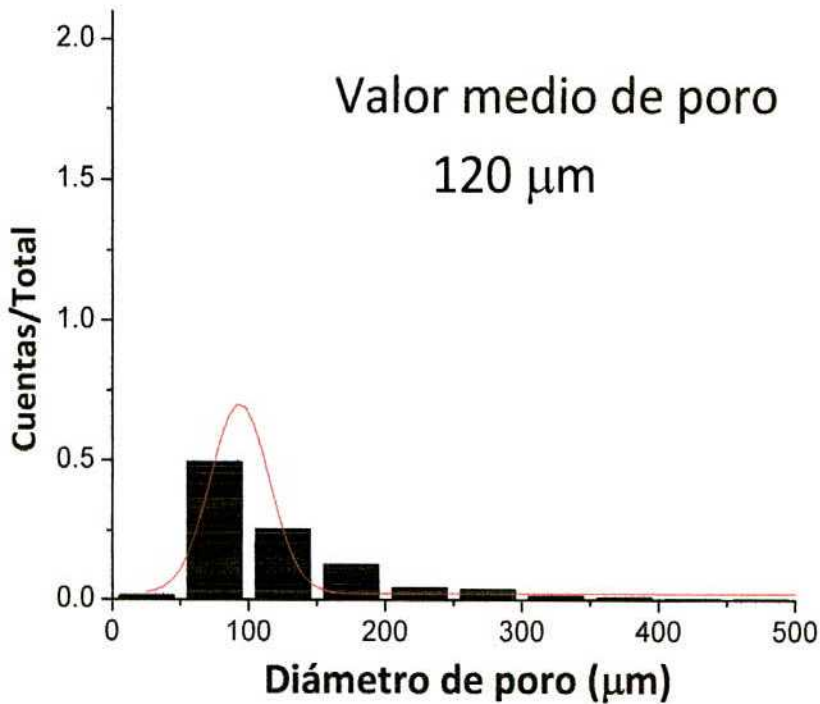


Figura 4.7. Distribución tamaño de poro en los ensayos con Ti-6Al4V, (a) Ti64(1), (b) Ti64(2) y (c) Ti64(3). Las líneas rojas continuas representan el ajuste tipo función gaussiana.

El valor máximo de tamaño de poro para la muestra Ti64(1) fue de 479 µm. En las muestras Ti64(2) y Ti64(3) los valores máximos de tamaño de poro alcanzados fueron 637 y 634 µm, respectivamente. Como los tamaños obtenidos no eran consistentes con la cantidad y tamaño de partículas espaciadoras se pensó entonces que la humedad ambiental afectaba el tamaño de las partículas de bicarbonato tamizadas. Se observó que si se volvía a tamizar polvos previamente tamizados y guardados en el desecador, el tamaño de los mismos era menor que el correspondiente al tamaño con que habían sido etiquetados. Este tamizado adicional permitió considerar que la humedad que habían perdido (guardados en ambiente libre de humedad) era la causante de la pérdida de tamaño. El procedimiento utilizado en la fabricación de las siguientes esponjas fue descrito en el ítem 3.3.2, en el cual se tomó el recaudo de guardar en el desecador con silicagel la cantidad de bicarbonato de amonio a utilizar en la separación por tamaño de partículas, con la idea de tamizar partículas de bicarbonato sin humedad.

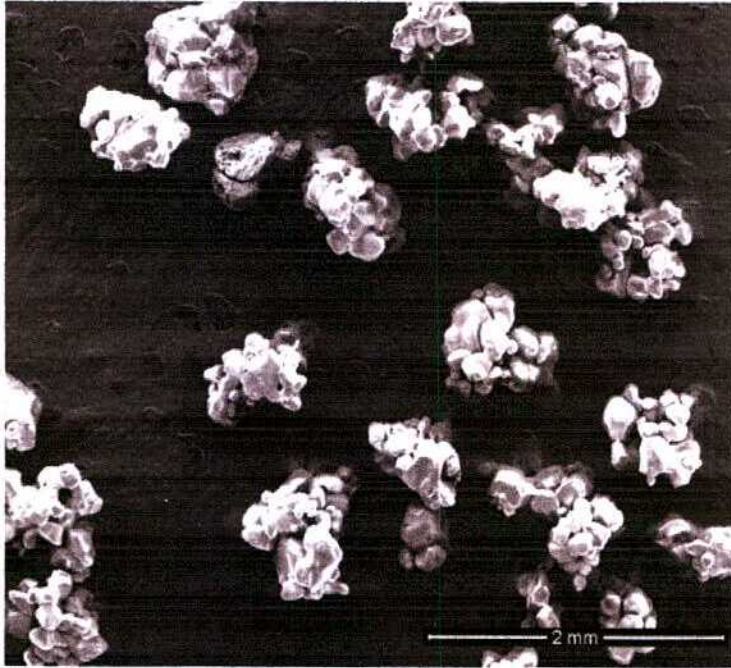


Figura 4.8. Micrografía MEB del bicarbonato de amonio tamizado con mallas entre 300 y 700 μm .

Teniendo ahora un bicarbonato con un contenido menor de humedad en comparación con los ensayos iniciales, en la figura 4.9 se muestra la distribución de tamaño de partículas obtenida de micrografías MEB con la proporción de bicarbonato de amonio indicada como **Ti64(3)** en la Tabla 4.2, se decidió elegir esta proporción porque la ausencia de partículas espaciadoras chicas y el aumento de las grandes, permitiría obtener poros de mayor tamaño

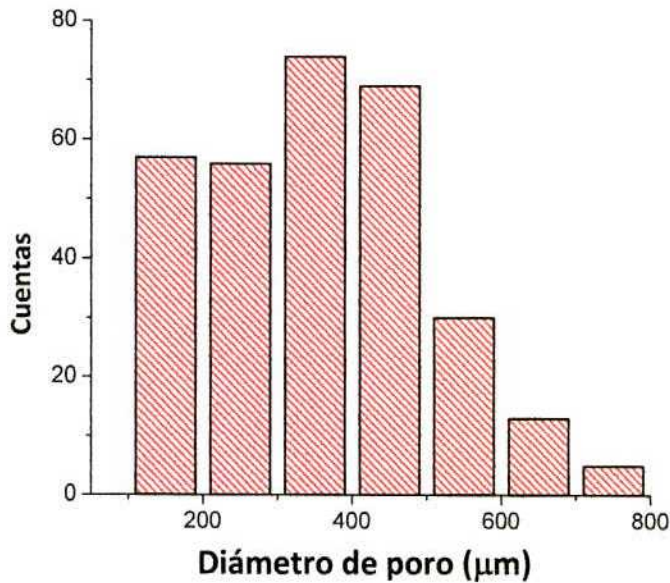


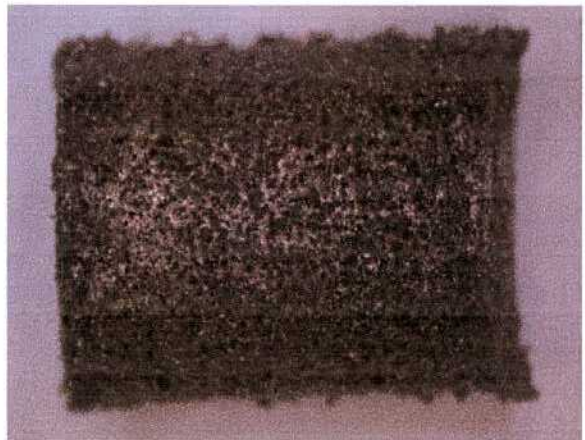
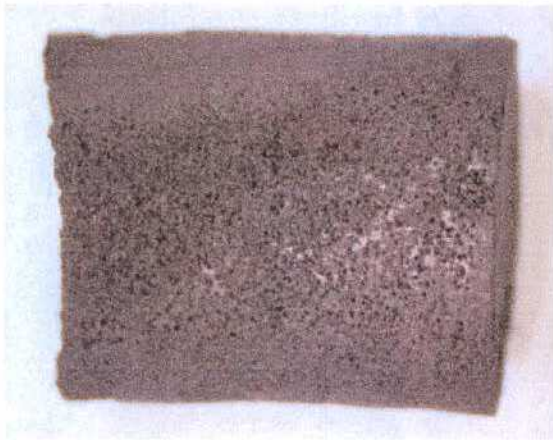
Figura 4.9. Distribución del bicarbonato de amonio utilizado en la fabricación de esponjas porosas.

El prensado uniaxial en frío de la primera esponja se realizó a 200 MPa. Debido a que la esponja E1 perdía partículas en su manipulación se incrementó el prensado a 400 MPa.

En la figura 4.10 se compara la esponja obtenida con polvo metálico de la aleación Nb1.6 con tamaño de partícula menor a 37 μm y partículas espaciadoras entre 200 y 500 μm (E1) y una esponja de las obtenidas con partículas de polvo entre 37 y 74 μm y partículas espaciadoras entre 300 y 700 μm (esponjas finales: Ef).

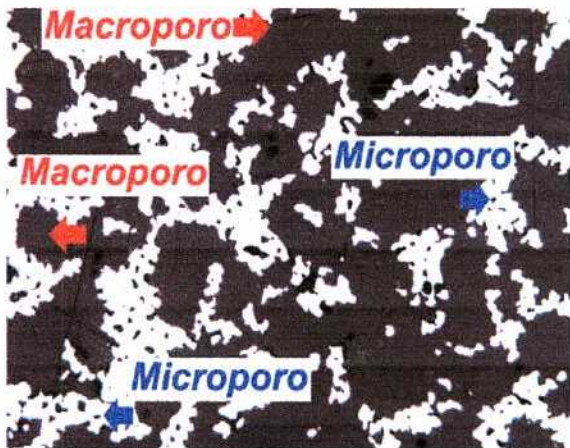
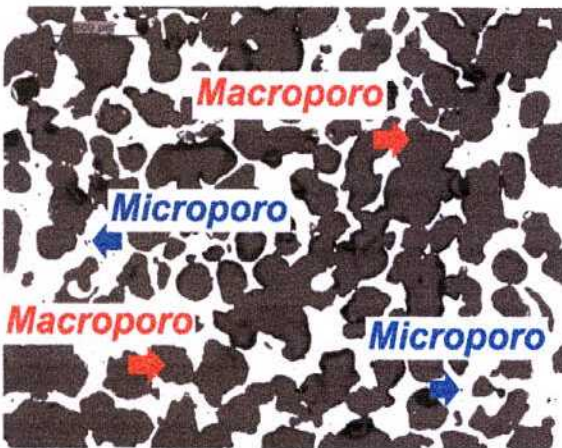
E1 ($\phi \leq 37 \mu\text{m}$)

Ef ($37 \leq \phi \leq 74 \mu\text{m}$)



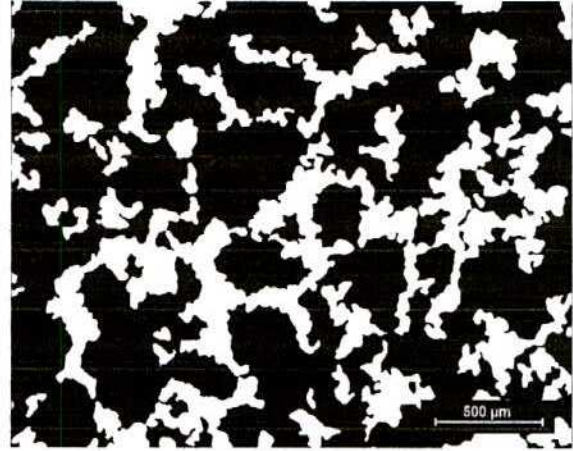
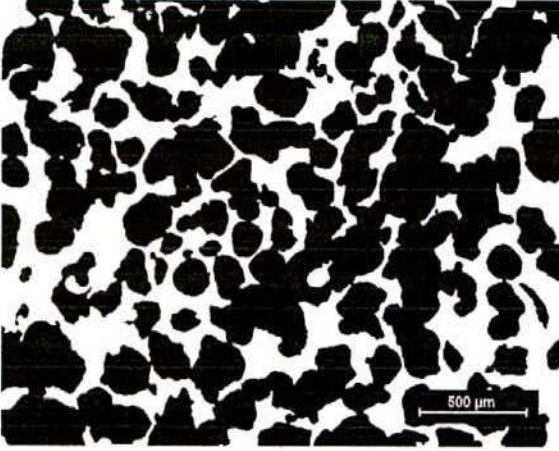
a. Esponja Nb1.6 con $\phi \leq 37 \mu\text{m}$.

b. Esponja Nb1.6 con $37 \leq \phi \leq 74 \mu\text{m}$.



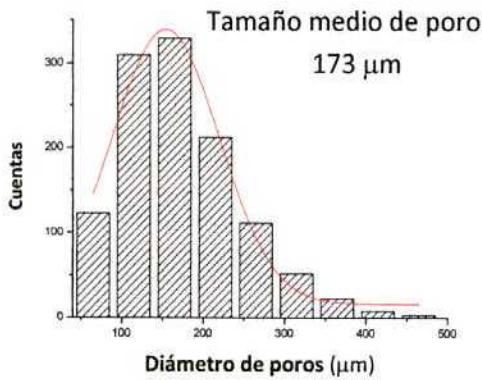
c. Micrografia esponja Nb1.6 con $\phi \leq 37 \mu\text{m}$.

d. Micrografia esponja Nb1.6 con $37 \leq \phi \leq 74 \mu\text{m}$.

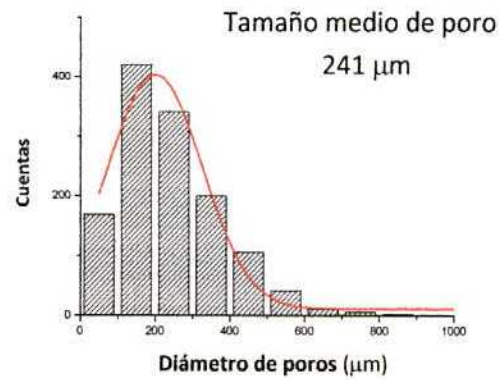


e. Idem micrografía c) con procesamiento digital.

f. Idem micrografía d) con procesamiento digital.



g. Distribución de tamaño poro para una esponja Nb1.6 con $\phi \leq 37 \mu\text{m}$.



h. Distribución de tamaño poro para una esponja Nb1.6 con $37 \leq \phi \leq 74 \mu\text{m}$.

Figura 4.10. Comparación de esponjas metálicas de Nb 1.6 fabricadas con tamaño de partícula menor a 37 μm en la columna izquierda y entre 37 y 74 μm en la columna derecha.

Se aprecia una diferencia en el aspecto exterior de los cilindros obtenidos en las esponjas Ef con respecto a la E1 (comparar figuras 4.10 a y b). Mientras el cilindro E1 muestra una superficie externa bastante lisa, los cilindros Ef presentan una superficie irregular por la evaporación del bicarbonato. En las figuras 4.10 c y d se muestran micrografías ópticas de un corte de la esponja en las cuales se señalan los macroporos y los microporos. Las figuras 4.10 e y f corresponden a las mismas micrografías anteriores pero después del proceso digital explicado en el Apéndice B. Las distribuciones de tamaños que se obtienen a partir de las micrografías anteriores son las mostradas en las figuras 4.10 g y h.

Como se comentó en el Capítulo 2, en las esponjas porosas para implantes biomédicos es importante la interconexión entre los poros para garantizar el crecimiento de hueso y la vascularización. Cabe destacar que en las Ef se observa una gran interconexión en

todas las micrográficas de las esponjas fabricadas, lo cual se verificó por mediciones de densidad, como se describe más adelante.

4.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPONJAS Nb 1.6 Y Nb 5.5

En la Figura 4.11 se puede observar las distribuciones de poros para las dos aleaciones estudiadas en el presente trabajo, Nb1.6 y Nb5.5.

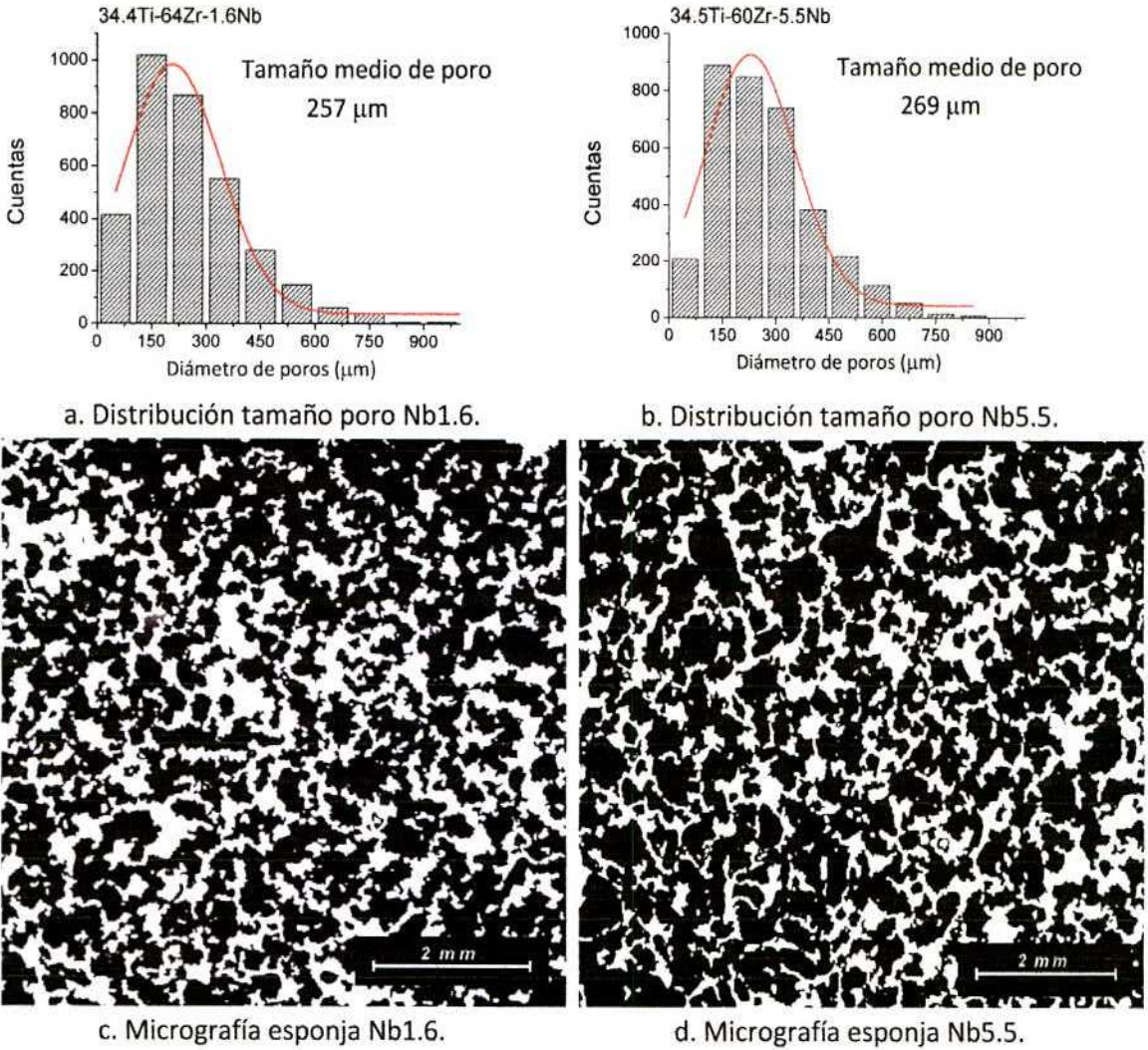
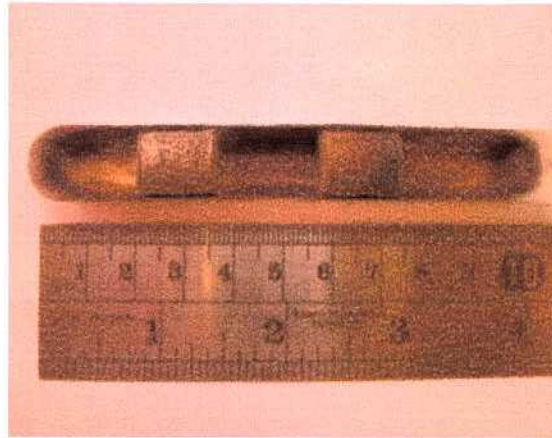


Figura 4.11. Comparación esponjas Nb1.6 y Nb5.5.

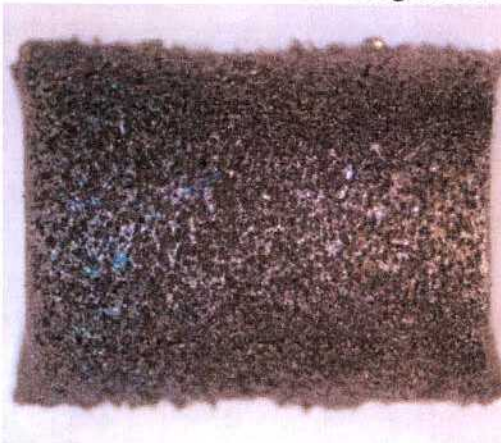
Los resultados presentados en la Fig. 4.11 muestran que el tamaño de poro se encuentra principalmente entre 100-750 μm , valores próximos a los utilizados en aplicaciones biomédicas. Además, se observa que los macroporos estarían interconectados, lo cual garantizaría el desarrollo óseo a través de la pieza.

4.4.1. MICROESTRUCTURA DE LAS ESPONJAS

En la figura 4.12 se observan las esponjas obtenidas de las dos aleaciones: **Nb1.6** y **Nb5.5**.



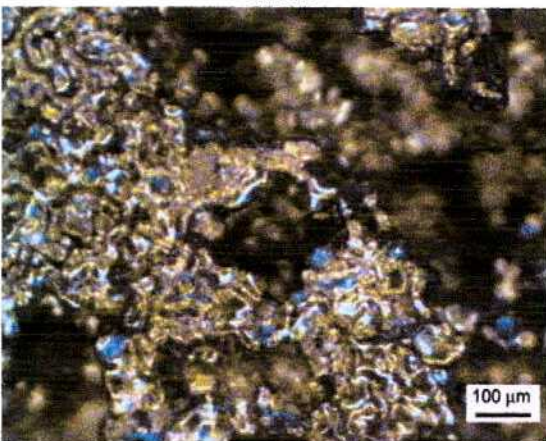
a. Fotografía de dos esponjas sinterizadas.



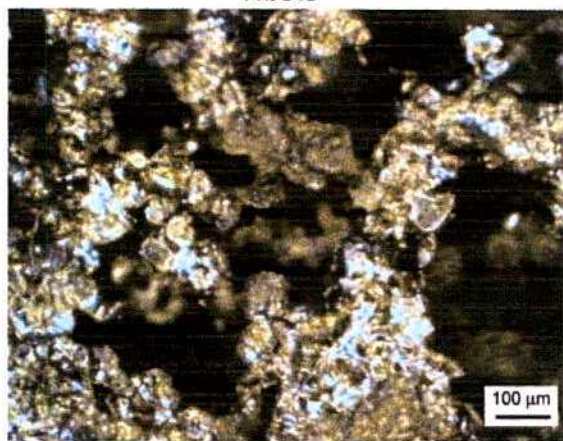
b. Fotografía con lupa de una esponja de Nb1.6



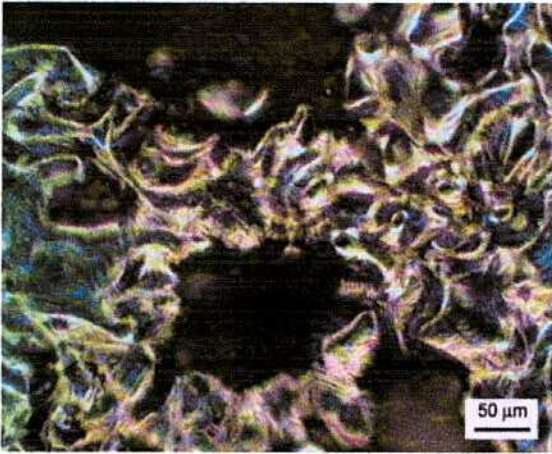
c. Fotografía con lupa de una esponja de Nb5.5



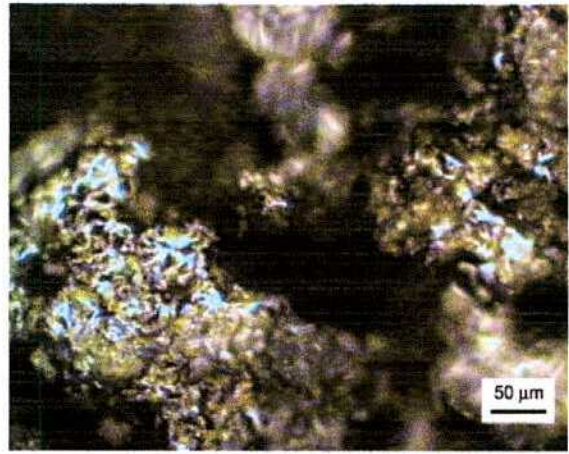
d. Microscopia óptica de una esponja de Nb1.6



e. Microscopia óptica de una esponja de Nb5.5



f. Microscopia óptica de una esponja de Nb1.6

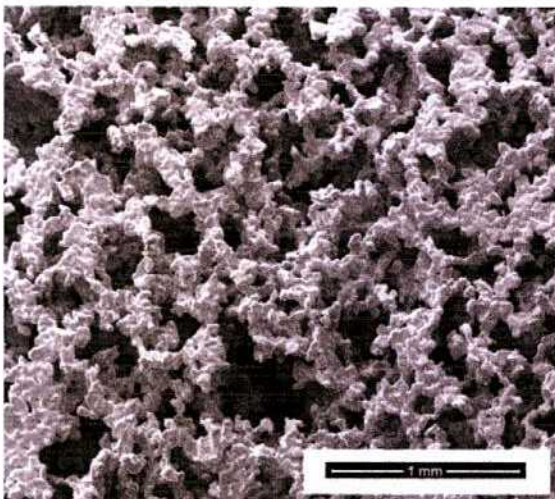


g. Microscopia óptica de una esponja de Nb5.5

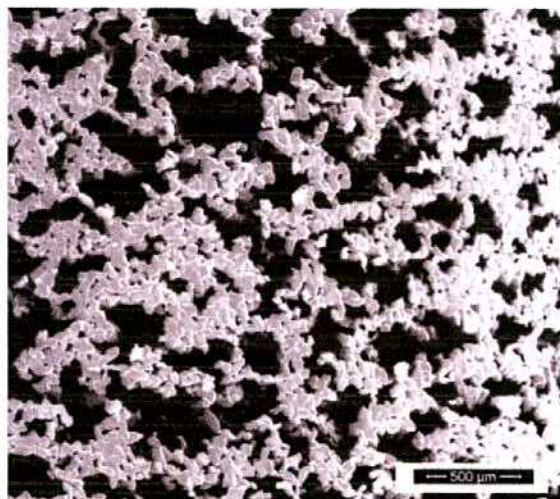
Figura 4.12. Aspecto exterior de las esponjas de Nb1.6 y Nb5.5

En la figuras 4.12 se aprecian las esponjas que se obtienen al final del proceso. La superficie de estas es muy irregular, lo cual se considera que es debido a la salida del bicarbonato de amonio durante su descomposición. Cabe indicar además que las muestras presentaron una capa de óxido en la zona más próxima a la bomba mecánica. Esta parte de la muestra fue descartada en los estudios posteriores para su caracterización.

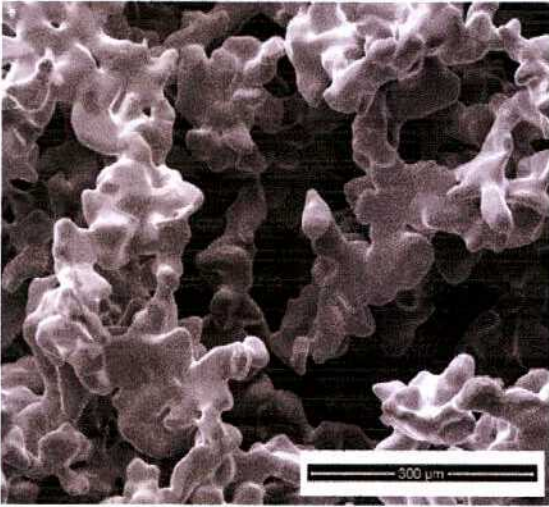
En la figura 4.13 se observan micrografías MEB de las superficies de las dos esponjas fabricadas.



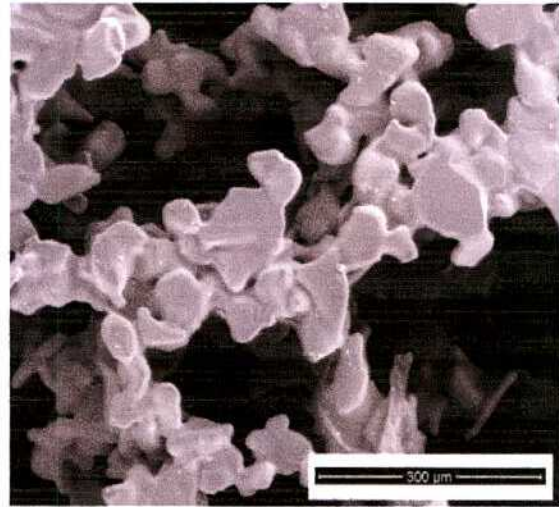
a. Micrografía MEB esponja Nb1.6.



b. Micrografía MEB esponja Nb5.5.



c. Micrografía MEB esponja Nb1.6.



d. Micrografía MEB esponja Nb5.5.

Figura 4.13. Micrografías MEB de las superficies de las esponjas a diferentes aumentos

En la figura 4.14 se puede observar la microestructura de las esponjas para ambas aleaciones mediante MEB.

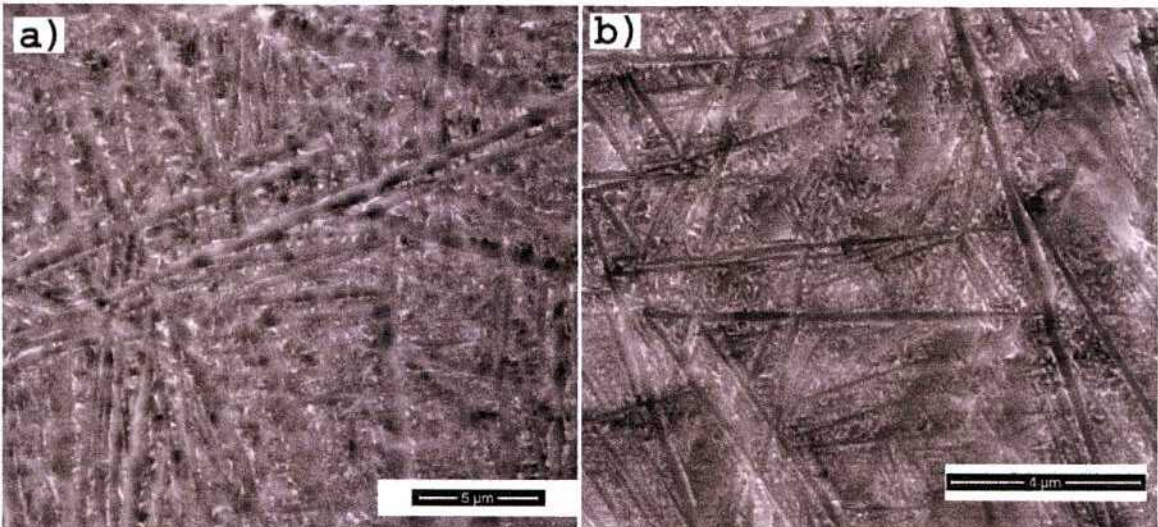


Figura 4.14. Microestructura de las esponjas (MEB). (a) Nb1.6 y (b) Nb5.5.

En la Tabla 4.3 se muestran las fases presentes en las esponjas correspondientes a las micrografías anteriores, obtenidas a partir del análisis de los diagramas de rayos X.

| Fase | Estructura Cristalina (Grupo espacial) | Nb1.6 | | Nb5.5 | |
|------------------|--|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | | Parámetros de red (nm) | Fracción en Volumen (%) | Parámetros de red (nm) | Fracción en Volumen (%) |
| α (TiZr) | Hexagonal (194) | a = 0,3099 c = 0,4917 | 66 | a = 0,3099 c = 0,4893 | 52 |
| β (TiZrNb) | Cúbica (229) | a = 0,3461 | 34 | a = 0,3450 | 48 |

Tabla 4.3. Fases presentes en las esponjas de Nb1.6 y Nb5.5

De la misma manera como se realizó para los botones, los diagramas de difracción de las esponjas fueron analizados mediante el programa PowderCell. No sólo se obtuvieron las fases presentes, sino también la fracción en volumen de las mismas. Comparando estos últimos resultados con las micrografías MEB de la figura 4.14 la fase más oscura de las micrografías correspondería a la fase α y la más clara a la fase β . La fracción de fase β aumenta con el contenido de Nb, resultado previsible teniendo en cuenta que el Nb es betágeno en las aleaciones Ti y Zr.

4.4.2. POROSIDAD DE LAS ESPONJAS

Mediante un picnómetro se obtuvieron los valores de los volúmenes de las muestras indicados en la Tabla 4.4. En la misma, también aparece el valor de la porosidad de las esponjas calculadas a partir de la ecuación A.7 presentada en el Apéndice A. La cantidad de muestras medidas fueron 5, con valores de 70% de porosidad para ambas aleaciones.

| Muestra | Nb1.6 | | | | |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1.6-01 | 1.6-02 | 1.6-03 | 1.6-04 | 1.6-05 |
| Volumen externo (cm ³) | 1,38 | 1,38 | 1,42 | 1,5 | 1,47 |
| Volumen esqueleto (cm ³) | 0,41 | 0,4 | 0,43 | 0,42 | 0,43 |
| Porosidad (%) | 70 | 70 | 70 | 72 | 71 |

| | Nb5.5 | | | | |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Muestra | 5.5-01 | 5.5-02 | 5.5-03 | 5.5-04 | 5.5-05 |
| Volumen externo (cm ³) | 1,12 | 1,12 | 1,11 | 1,48 | 0,65 |
| Volumen esqueleto (cm ³) | 0,35 | 0,35 | 0,34 | 0,41 | 0,2 |
| Porosidad (%) | 69 | 69 | 69 | 72 | 69 |

Tabla 4.4. Valores obtenidos de los volúmenes y porosidades para las esponjas.

Las cantidades de polvos metálicos y partículas separadores empleadas en la fabricación de las esponjas fueron calculadas para obtener porosidades del 80% en las muestras finales. Los resultados de la Tabla 4.4 indican que si bien las esponjas presentan un alto grado de porosidad, el mismo es del orden de un 10% por debajo del calculado. La porosidad de las esponjas no coincide con el contenido inicial de bicarbonato de amonio mezclado con los polvos metálicos lo cual podría ser atribuido a la contracción excesiva resultante de la interconexión de los macroporos durante el sinterizado. Esa contracción, además, distorsiona la forma de las esponjas.

4.4.3. DENSIDAD DE LAS ESPONJAS

En la Tabla 4.5 se presentan los valores de las densidades obtenidas mediante el picnómetro. Se observa que las mismas son algo menores que el valor de la densidad del botón correspondiente y eso es debido a que la interconexión no es del 100%.

| Nb1.6 | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Muestra | Botón | 1.6-01 | 1.6-02 | 1.6-03 | 1.6-04 | 1.6-05 |
| Densidad (g/ cm ³) | 5,6 ± 0,1 | 5,3 ± 0,1 | 5,3 ± 0,1 | 5,3 ± 0,1 | 5,3 ± 0,1 | 5,3 ± 0,1 |
| Nb5.5 | | | | | | |
| Muestra | Botón | 5.5-01 | 5.5-02 | 5.5-03 | 5.5-04 | 5.5-05 |
| Densidad (g/ cm ³) | 5,6 ± 0,1 | 5,4 ± 0,1 | 5,4 ± 0,1 | 5,4 ± 0,1 | 5,4 ± 0,1 | 5,4 ± 0,1 |

Tabla 4.5. Valores obtenidos de las densidades de las esponjas comparadas con los botones.

Para conocer el grado de interconexión entre los macroporos de la esponja es necesario comparar los valores de la densidad de los botones con las esponjas. Las densidades de las esponjas están en un 2 y un 7% por debajo de la densidad de los botones correspondientes. Si las densidades fuesen iguales la interconexión sería del 100%. En nuestro caso, la interconexión oscila entre el 93 y 98%.

4.4.4. ENSAYOS DE COMPRESIÓN

En la figura 4.15 se observa una fotografía de las muestras ensayadas

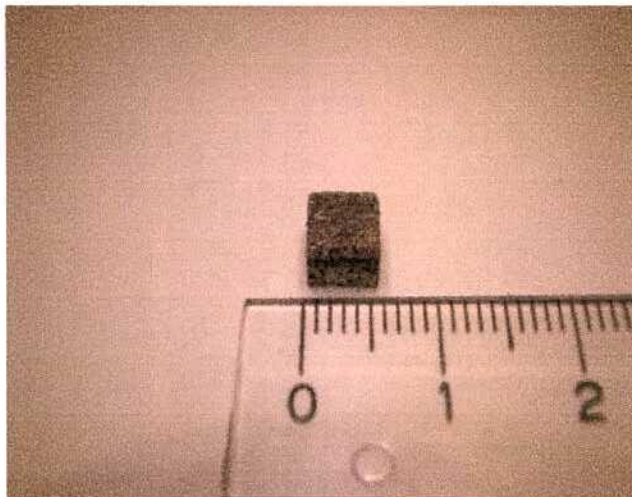


Figura 4.15. Probeta para el ensayo de compresión.

En la figura 4.16 se muestran las curvas típicas obtenidas en los ensayos de compresión. Las mismas presentan una zona lineal a bajas tensiones, de donde se obtiene el módulo de Young, seguido de un largo “plateau”. Por último la tensión aumenta abruptamente debido a que se entra en el régimen de densificación. Este último estado se interrumpió para poder observar la superficie de fractura de las esponjas.

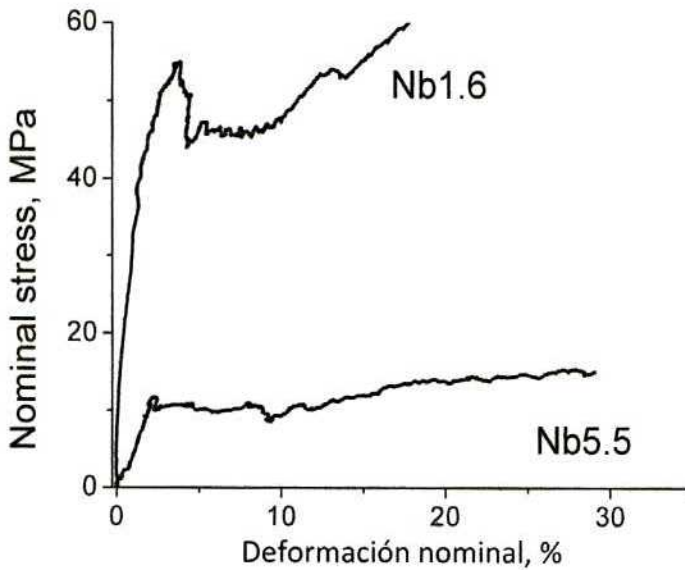


Figura 4.16. Ensayos de compresión de las esponjas Nb1.6 y Nb5.5.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores obtenidos a partir del análisis de las curvas de la Figura 4.16 para el módulo de Young y para la tensión nominal en el “plateau”. A fin de evaluar el efecto de la composición química sobre las propiedades mecánicas, es necesario comparar aleaciones con la misma porosidad. Entonces, se “normalizaron” con respecto a la porosidad, los valores del módulo de Young y de la tensión nominal en el “plateau”, a través de las siguientes relaciones:

$$\frac{E(P_1)}{E(P_2)} = \left[\frac{(100 - P_1)}{(100 - P_2)} \right]^2 \quad (1)$$

$$\frac{\sigma(P_1)}{\sigma(P_2)} = \left[\frac{(100 - P_1)}{(100 - P_2)} \right]^2 \quad (2)$$

donde $E(P_i)$ y $\sigma(P_i)$ son el módulo de Young y la tensión nominal en el “plateau” en esponjas con porosidad P_i [65].

| Aleación | Porosidad (%) | Modulo E (GPa) | Tensión nominal en el “plateau” (MPa) |
|---------------|---------------|----------------|---------------------------------------|
| Nb1.6 | 64 | 2 | 46 |
| Nb5.5 | 70 | 0,3 | 11 |
| Nb1.6* | 70 | 1,4 | 32 |

Tabla 4.6. Propiedades mecánicas obtenidas de los ensayos de compresión.

*Valores obtenidos calculados a partir de las ecuaciones (1) y (2)

En la Tabla 4.6 se observa que la porosidad de la muestra ensayada de la muestra Nb1.6 es del 64% y la del cilindro del cual fue extraída es del 70%. Esta diferencia podría deberse a poros superficiales cerrados durante el corte con el disco de diamante y/o a que la porosidad no sea uniforme a través de toda la esponja, es decir, podría ser que en el interior de la misma la porosidad sea inferior.

La muestra Nb5.5 que tiene mayor cantidad de Nb presenta una disminución en los valores de modulo elástico y la tensión nominal en el “plateau”.

De los resultados de la tabla anterior las esponjas fabricadas -Nb1.6 y Nb5.5- presentan valores de modulo elástico y tensión nominal en el “plateau” resistencia a la compresión (1,4 y 0,3 GPa – 32 y 11 MPa, respectivamente) dentro del rango obtenido para esas magnitudes en los huesos. Se puede observar que una vez fijada el valor de la porosidad, el módulo de Young y la tensión nominal en el “plateau” depende de la cantidad de Nb: cuanto mayor es el porcentaje de Nb, menores son los valores alcanzados para las propiedades mecánicas. Como las propiedades mecánicas de los huesos son muy variables según la edad, el sitio anatómico, el contenido de líquido, etc, una vez seleccionada la porosidad del implante, sería posible ajustar los valores del módulo de Young y de la tensión nominal en el “plateau” mediante el contenido de Nb de la aleación.

4.4.5. SUPERFICIE DE FRACTURA

En la Figura 4.17 se observan micrografías MEB de las superficies de fractura de las muestras de Nb1.6 y en la Figura 4.18 las superficies de fractura de las muestras Nb5.5.

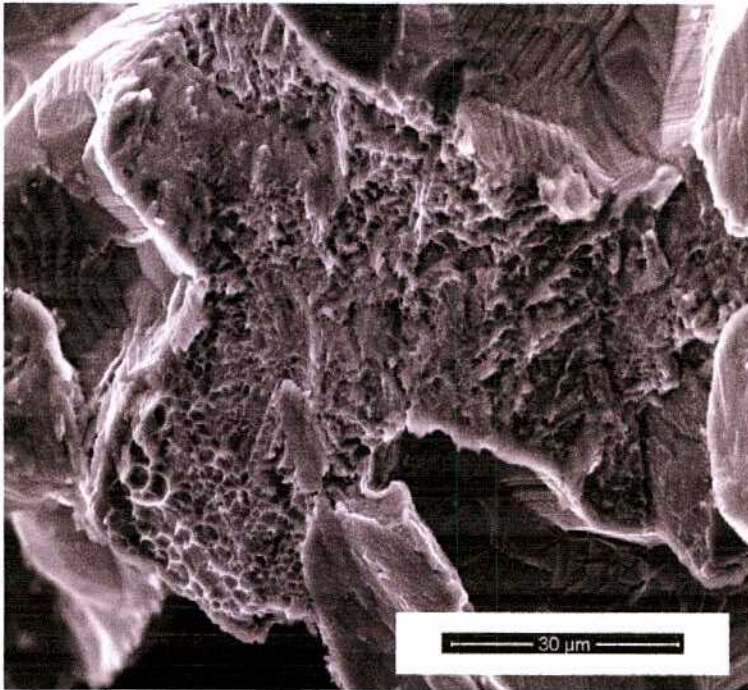


Figura 4.17. Micrografías MEB de la superficie de fractura de la muestra Nb1.6.

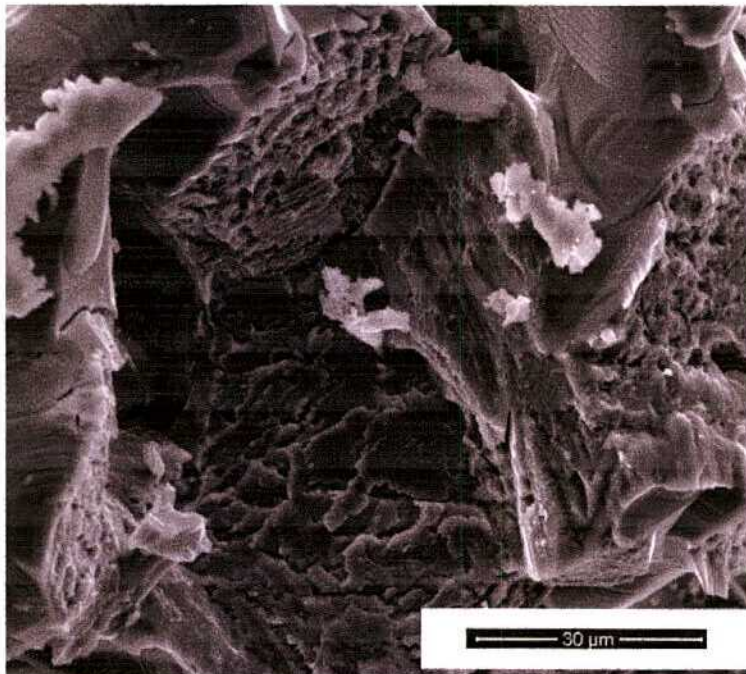


Figura 4.18. Micrografías MEB de la superficie de fractura de la muestra Nb5.5.

Como se observa en las Figuras 4.17 y 4.18 ambas esponjas exhiben un modo de fractura mixto dúctil-frágil. En las esponjas de Nb1.6 predominan los hoyuelos típicos de la fractura dúctil. En cambio, en las superficies de fractura de las esponjas de Nb5.5 las regiones con hoyuelos cubren áreas menores y estas muestras tienden a mostrar superficies de fractura frágil facetadas

4.4.6. CANTIDAD DE OXÍGENO EN LAS ESPONJAS

En las Tablas 4.7 y 4.8 se presenta el contenido de oxígeno medido en las distintas etapas de la fabricación de las esponjas de Nb1.6 y Nb5.5, respectivamente.

| Muestras fabricación aleación Nb1.6 | Contenido de Oxígeno (ppm) |
|-------------------------------------|----------------------------|
| Ti grado 1 | 571 ± 78 |
| Zr-2.5Nb | 1251 ± 125 |
| Botón Nb1.6 | 1110 ± 111 |
| Botón 1.6 Nb deshidrurado | 1184 ± 118 |
| Esponja | 4876 ± 488 |

Tabla 4.7. Contenido de oxígeno medido por el método de LECO en las distintas etapas de la fabricación de la esponja de Nb1.6.

| Muestras fabricación aleación Nb5.5 | Contenido de Oxígeno (ppm) |
|-------------------------------------|----------------------------|
| Ti grado 1 | 571 ± 78 |
| Zr-20Nb | 713 ± 107 |
| Zr puro | 891 ± 134 |
| Botón Nb5.5 | 717 ± 108 |
| Botón 5.5 Nb deshidrurado | 966 ± 145 |
| Esponja | 6989 ± 1048 |

Tabla 4.8. Contenido de oxígeno medido por el método de LECO en las distintas etapas de la fabricación de la esponja de Nb5.5.

Las aleaciones con las que se inicia el proceso de fabricación de las esponjas: Ti puro, Zr-2.5Nb, Zr-Nb20 y Zr puro presentan valores cercanos a las 1000 ppm de oxígeno, a

partir de estos se obtienen botones por fundición que también presentan valores muy bajos de oxígeno. Como no es posible medir oxígeno en polvos se tomaron muestras de aproximadamente 0,2 g de los botones deshidrurados. En las Tablas 4.7 y 4.8 se observa que los botones deshidrurados también presentan valores bajos de oxígeno: cercanos a las 1000 ppm. En la última etapa del proceso, que involucra la extracción del bicarbonato y el sinterizado de las partículas metálicas, se incrementó la cantidad de oxígeno en las dos esponjas, (~5000 ppm para la esponja de Nb1.6 y ~ 7000 ppm para la esponja de Nb5.5). La razón del incremento de la cantidad de oxígeno en las muestras probablemente se deba a estar realizando el sinterizado en una atmósfera contaminada. Se podría bajar la presión parcial de oxígeno sinterizando las muestras en un flujo continuo de Ar de alta pureza en lugar de emplear vacío.

Resumiendo los resultados de la presente tesis en una tabla (Tabla 4.9) similar a la que se presentaron las características de los materiales porosos obtenidos por otros investigadores (Tabla 2.5) se observa que las propiedades estructurales y mecánicas son comparables (ver figura 4.19)

| Polvos metálicos | Partículas separadoras | Aglutinante en la mezcla | Tratamientos térmicos | Porosidad | Tensión nominal "plateau" (MPa) |
|---------------------------------|-------------------------------------|---|---|---|---|
| 64Zr-34,4Ti-1,6Nb 37-74 μm | Bicarbonato de amonio de 300-700 μm | Vapor de agua como aglutinante, mezcladora tipo Y durante una hora. | 80 °C, 1h + 120 °C, 1h + 220 °C, 5h + 750 °C, 1h + 1300 °C, 1h. | <ul style="list-style-type: none"> • 64 %, 100 y 750 μm y un valor medio de 257 μm | <ul style="list-style-type: none"> • 46 Mpa • 2 Gpa |
| 60,1Zr-34,5Ti-5,5Nb 37-74 μm | | Uniaxial, 400 Mpa | En vacío | <ul style="list-style-type: none"> • 70 %, 100 y 750 μm y un valor medio de 269 μm | <ul style="list-style-type: none"> • 11 Mpa • 0,3 Gpa |

• Tabla 4.9. Condiciones empleadas en la presente tesis para la elaboración de esponjas de Ti. Propiedades estructurales y mecánicas.

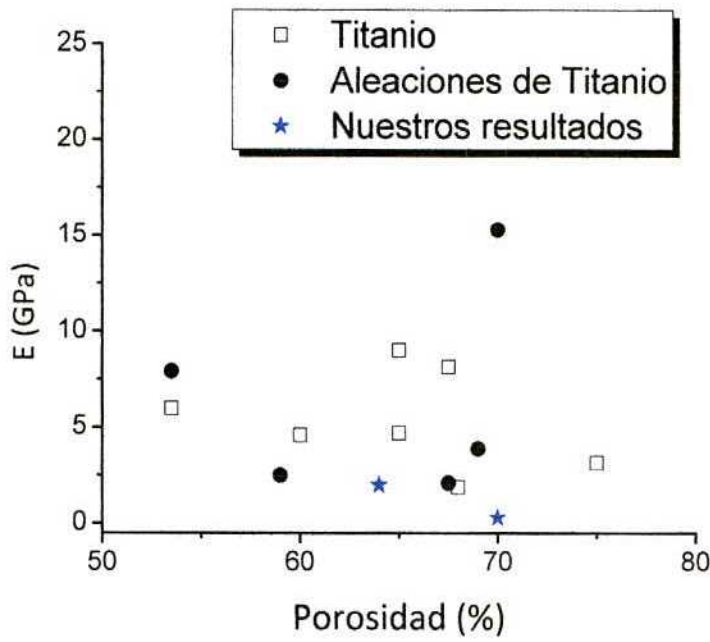
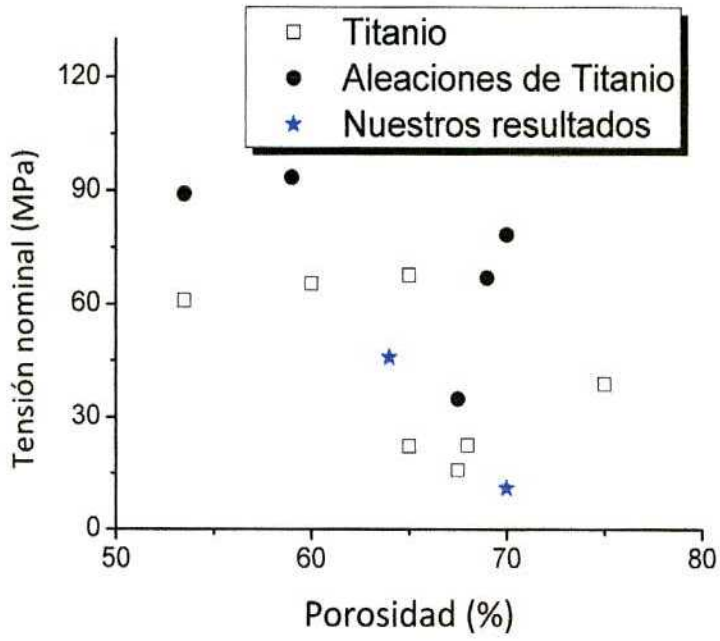


Figura 4.19. Propiedades mecánicas y estructurales de la bibliografía investigada comparada con los resultados obtenidos en la presente tesis.

5. CONCLUSIONES

En la presente tesis se fabricaron y caracterizaron esponjas de ZrTiNb con dos composiciones distintas partiendo de polvos metálicos -obtenidos por el método de hidruración-deshidruración- mezclados con partículas espaciadoras. Los estudios realizados sobre los materiales porosos obtenidos permiten sacar las siguientes conclusiones:

- Los tamaños óptimos de los polvos metálicos y de las partículas espaciadoras para la fabricación de materiales de alta porosidad resultaron estar entre 37 y 74 μm para los primeros y entre 300 y 700 μm para las últimas.
- Ambas esponjas presentaron una alta porosidad (entre el 60 y 70%) y una estructura de poros interconectada.
- El tamaño de poros promedio fue de 260 μm .
- El módulo de Young y la tensión nominal en el “plateau” no sólo dependieron de la porosidad sino también variaron con el contenido de Nb en el material entre 0,3 y 1,4 GPa y 11 y 32 MPa, respectivamente.
- El material poroso denominado Nb1.6 presentó una superficie de fractura dúctil mientras que el denominado Nb5.5 tendía a mostrar una superficie de fractura más frágil.

6. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO

A partir de los resultados obtenidos de las experiencias realizadas y de las discusiones de los mismos, surgen nuevas líneas de trabajo para optimizar la fabricación de las esponjas:

- Las aleaciones de Ti son muy sensibles a los átomos intersticiales de oxígeno, hidrógeno y nitrógeno. El oxígeno, entre 1800 y 4000 ppm, en la fase α aumenta la resistencia y disminuye la ductilidad. Durante el sinterizado se puede utilizar como atmósfera reductora un flujo continuo de Ar de alta pureza. Por otro lado, el solvente utilizado como lubricante durante la mezcla de las partículas de bicarbonato de amonio y el polvo metálico no tendría que contener oxígeno. En el presente trabajo se usó vapor de agua, el cual podría incrementar el contenido de oxígeno en las esponjas.
- A efectos de verificar la biocompatibilidad, osteoconducción y oseointegración de las esponjas fabricadas, investigadores del área de la salud (la Dra. Marta Barreiro y los Drs. Daniel Grana y Gabriel Kokubu) evaluaron la respuesta *in vivo* utilizando animales de experimentación. Para ello emplearon el modelo de tejido subcutáneo de rata y el modelo de tibia de rata. Las esponjas fabricadas mostraron una excelente biocompatibilidad. En particular, la esponja de Nb5.5 presentó propiedades osteoconductoras pronunciadas. Estas mismas propiedades tendrían que ser verificadas en las esponjas que se fabriquen en el futuro.
- Fabricando un material poroso se logra reducir la rigidez de un implante. Sin embargo, el desarrollo de la porosidad también implica una merma de la resistencia mecánica. Por este motivo, se podrían aplicar tratamientos térmicos o termohidrogenantes para optimizar las propiedades de las piezas porosas.
- Realizar ensayos sobre la resistencia a la corrosión, fatiga y desgaste para caracterizar completamente las propiedades mecánicas de las esponjas

7. REFERENCIAS

1. D. C. Mears, International Metals Reviews, "*Metals in medicine and surgery*", 22 (1977) 119-155.
2. R. Van Noort, Journal of Materials Science, "*Review, Titanium: the implant material of today*", 22 (1987) 3801 – 3811.
3. J.O. Galante, W. Rostoker, J.M.Doyle, Journal of Bone and Joint Surgery, "*Failed femoral stems in total hip prostheses*", 57 (1975) 230-236.
4. K.R. W, M.T. Karagianes, K.R: Sump, "*Porous titanium alloy for prosthesis attachment*" "*Titanium alloys in surgical implants*", ASTM STP 796, Editores H.A. Luckey y F. Kubli Jr., Baltimore, (1983) 241-254.
5. K. H. W. Seah, R. Thampuran, S. H. Teoh, "*The influence of pore morphology on corrosion*". Corrosion Science, 40 (1998) 547-556.
6. B.P. Bannon and E.E. Mild, "*Titanium alloys for biomedical application: an Overview*" "*Titanium alloys in surgical implants*", ASTM STP 796, Editores H.A. Luckey and F. Kubli Jr., Baltimore, (1983) 7-15.
7. P. Ducheyn, M. Martens, P. De Meester, J:C: Mulier, "*Titanium implants with porous structures for bone ingrowth*" "*Titanium alloys in surgical implants*", ASTM STP 796, Editores H.A. Luckey and F. Kubli Jr., Baltimore, (1983) 265 - 279.
8. S. Fujibayashi, M. Neo, H-Min Kim, T. Kokubo, T. Nakamura, "*Osteoinduction of porous bioactive titanium metal*", Biomaterials, 25 (2004) 443–450.
9. I.H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi, S. Hanada, "*Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering*". Scripta Materialia, 49 (2003) 1197-1202.
10. C. E. Wen, Y. Yamada, P.D. Hodgson, "*Fabrication of novel TiZr alloy foams for biomedical applications*". Materials Science and Engineering C, 26 (2006) 1439-1444.
11. N.Nomura, T. Kohama, I.H. Oh, S. Hanada, A. Chiba, M. Kanehira, K. Sasaki, "*Mechanical properties of porous Ti–15Mo–5Zr–3Al compacts prepared by powder sintering*". Materials science engineering C, 25 (2005) 330-335.
12. J.P. St-Pierre, M. Gauthier, L.P. Lefebvre, M. Tabrizian, "*Three-dimensional growth of differentiating MC3T3-E1 pre-osteoblasts on porous titanium scaffolds*". Biomaterials, 26 (2006) 7319-7328.

13. E. Spoerke, N. Murray, H. Li, L. Brinson, D. Dunand, S. Stupp, "A bioactive titanium foam scaffold for bone repair". *Acta Biomaterialia*, 1 (2005) 523-533.
14. P. Ball. "Made to measure, new materials for the 21st century". 1997, Princeton University press.
15. C.E. Leticia María Lemus Cruz, Z. Almagro Urrutia, C. León Castell, "Origen y evolución de los implantes dentales", *Revista habana ciencia médica*, ScieloCuba, Nov 2009, vol 8, No 4.
16. M. C Piña Barba, N. Medina Molotla, "Los Materiales de Implante". *Materiales Avanzados*, 3 (2004) 6-12.
17. A. Laptev, O. Vyal, M. Bram, H.P. Buchdremer, S. Stöver, *Powder Metall*, 48 (2005) 358.
18. Página <http://www.feppd.org>
19. R. C. Lucía, "Desarrollo de piezas porosas de Ti6Al4V mediante técnicas pulvimetalúrgicas". Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia 2009.
20. U. Van Osten, A. Salito, F. Freve, M. Hicks, K. Hufreagel, "Optimization of porous Titanium layers for cementless implantation technology", *GfE Metalle und Materialien GmbH*, Alemania; *Sulzer Metco AG*, Suiza.
21. M. Comín, J. L. Peris, J. M. Prat, J. R. Decoz, P. M. Vera, J. V. Hoyos, "Biomecánica de la fractura ósea y técnicas de reparación. Valencia", Instituto de Biomecánica de Valencia, Volumen 1 (1999).
22. K.C. Dee, D.A. Puleo, R. Bizios, "An Introduction to Tissue Biomaterial Interaction", John Wiley & Sons, Inc. USA, 2002.
23. F.J. Gil, M.P. Ginebra, J.A. Planell, "Metales y aleaciones para la substitución de tejidos duros", *Biomecánica*, 13 (1999) 73-78.
24. Y. Orlova, K. Maekawa, H.J. Rack. "Structure formation during preparation of variable porosity titanium foams by solid state replication", *Key Eng. Mat.*, 436 (2010) 165-170.
25. H. Suh. "Recent advance in biomaterials", *Yonsei Medical Journal* 39, (1998) 87-96.
26. M. Niinomi, "Recent Metallic Materials for Biomedical Applications", *Metallurgical Materials Transactions A* 33, 3 (2002) 477-486.

27. J.G. Lin, Y.F. Zhang, M. Mo, "Preparation of porous Ti35Nb alloy and its mechanical properties under monotonic and cyclic loading", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 20 (2010) 390-394.
28. M. Niinomi, "Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods", *Science and Technology of Advanced Materials*, 4 (2003) 445-454.
29. G. Ryan, A. Pandit, D. P. Apatsidis, "Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications", *Biomaterials*, 27 (2006) 2651-2670.
30. J. D. Boby, R. M. Pilliar, H. U. Cameron, G. C. Weatherly, "The optimum pore size for the fixation of porous-surfaced metal implants by the ingrowth of bone", *Clinical orthopaedics & related research*, 150 (1980) 263-270.
31. C. E. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, T. Asahina, "Processing of biocompatible porous Ti and Mg", *Scripta Materialia*, 45 (2001) 1147-1153.
32. H.C. Hsu, S.C. Wu, Y.C. Sung, W.F. So, "The structure and mechanical properties of as-cast Zr-Ti alloys", *J. Alloys Compd.*, 488(2009) 279-283.
33. M.V. Oliveira, L.C. Pereira, C.A.A. Cairo. "Porous structure characterization in titanium coating for surgical implants", *Mat. Res.* 5 (2002) 269-273.
34. Z. Esen, S. Bor, "Processing of titanium foams using magnesium spacer particles", *Scr. Mater.*, 56 (2007) 341-344.
35. W.F Ho, C.H. Cheng, C.H. Pan, S.C. Wu, H.C. Hsu, "Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-10Zr-X alloys", *Mater. Sci. Eng. C*, 29 (2009) 36- 46.
36. Y. Zhentao, Z. Lian, "Influence of martensitic transformation on mechanical compatibility of biomedical type titanium alloy TLM", *Mater. Sci. Eng. A*, 438-440 (2006) 391-394.
37. A. Inoue, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta Mater.*, 48 (2000) 279-306.
38. M.B. Guglielmotti, S. Renou, R.I. Cabrini. "A histomorphometric study of tissue interface by laminar implant test in rats", *Int. J. Oral Maxillofac. Implants* 14 (1999) 565-570.
39. M. C. Ruch, "Sistema circonio-titanio, diagrama de fases y transformaciones asociadas", Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires 1982.

40. M. Long, H.J. Rack, "Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective", *Biomat.*, 19 (1998) 1621-1639.
41. M. Abdel-Hady, H. Fuwa, K. Hinoshita, H. Kimura, Y. Shinzato, M. Morinaga, "Phase stability change with Zr content in type Ti-Nb alloys", *Scr. Mater.*, 57 (2007) 1000-1003.
42. S. Schneider, S. G. Schneider, H. M. da Silva, C. de Moura Neto, "Study of the non-linear stress-strain behavior in Ti-Nb-Zr alloys", *Mat. Res.*, 8 (2005) 435-438.
43. Banhart, "Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams", *Progress in Materials Science* 46 (2001) 559–632.
44. G. Kotan, A. S. Bor, "Production and Characterization of High Porosity Ti-6Al-4V Foam by Space Holder Technique in Powder Metallurgy", *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 31 (2007) 149-156.
45. C.E. Wen, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, T. Asahina, M. Mabuchi. "Processing and mechanical properties of autogenous titanium implant materials" *Journal Mater. Scie. Mater. Med.*, 13 (2002) 397-401.
46. M. Bram, C. Stiller, H.P. Buchkremer, D. Stover, H. Baur, "High-Porosity Titanium, Stainless Steel and Superalloy parts", *Adv. Eng. Mater.*, 2 (2000) 196-199.
47. N. de Almeida Braga y N. Gomes Ferreira, "Porous titanium production and porosity by powder metallurgy (P/M)", *Quim. Nova*, 30 (2007) 450-457.
48. N. Wenjuan, B. Chenguang, Q. GuiBao, W. Qiang, "Processing and properties of porous titanium using space holder technique", *Mat. Sci. Eng. A*, 506 (2009) 148-151.
49. M. Bram, A. Laptev, H.P. Buchkremer, D. Stöver, "Application of powder metallurgy for the production of highly porous functional parts with open porosity", *Mat. For.*, 29 (2005) 119-122.
50. C.E. Wen, Y. Yamada, K. Shimojima, Y. Chino, H. Hosokawa, M. Mabuchi, "Novel titanium foam for bone tissue engineering", *Journal Mater. Res.*, 17 (2002) 2633-2639.
51. T. Imwinkelreid, "Mechanical properties of open-pore titanium foam", *J. Biom. Mat. Res. A*, (2007) 964-970.
52. Z. Esen, S. Bor, "Characterization of Ti-6Al-4V alloy foams synthesized by space holder technique", *Mat. Sci. Eng. A*, 528 (2011) 3200-3209.
53. G. Rausch, J. Banhart, "Handbook of Cellular Materials", Editores H.G. Degischer y B. Kriszt, Wiley, (2002) 21.

- 54 X. Wang, Y. Li, J. Xiong, P.D. Hodgson, C. E. Wen, "Porous TiNbZr alloy scaffolds for biomedical applications", *Acta Biomater.*, 5 (2009) 3616-3624.
55. M. Donachie Jr., "Titanium a technical guide", 1988, ASM International
56. D. Eylon, F.H. Froes, "High-integrity Titanium alloy shapes by powder metallurgy" "Titanium alloys in surgical implants", ASTM STP 796, Editores H.A. Luckey and F. Kubli Jr., Baltimore, (1983) 43-58.
57. F.H. Froes, D. Eylon, G.E. Eichelman and H.M. Burte, "Developments in Titanium Powder Metallurgy", *porous of metals*, (1980) 47-54.
58. G. Domizzi, M.I. Luppó, S. Mintzer, G. Vigna, "Obtención de polvos de Ti y de hidruro de Ti por el método de hidruración-deshidruración (HDH)", IT-MAT 26-04, (2004). Transferencia técnica a FAE-CONUAR.
59. B. Levine, "A new era in porous metals: applications in orthopaedics", *Adv. Eng. Mat.*, 9 (2008) 788-792.
60. Página <http://www.biomet.com>
61. Página <http://www.synthes.com>
62. G. Domizzi, M.I. Luppó, S. Mintzer, G. Vigna, "Pastillas elaboradas con polvos de titanio producidas por el método de hidruración-deshidruración", SAM-CONAMET, Mar del Plata, 2005.
63. H.P. Kuo, P.C. Knight, D.J. Parker, J.P.K. Seville, "Solids circulation and axial dispersion of cohesionless particles in a V-mixer", *Powder Technology*, 152 (2005) 133– 140.
64. *Standard Test Methods for Bend Testing of Metallic Materials at Room Temperature*, ASTM International, E9 – 89a, 2000.
- 65 L. J. Gibson, M. F. Ashby, "Cellular solids: structure and properties", Second edition 1997, Cambridge University Press.
66. A. Webb, "Volume and density determinations for particle technologists", Micromeritics instrument corp. 2/16/01.
67. Y. Okazaki, Y. Ito, A. Ito, T. Tateishi, "New Titanium alloy to be considered for medical implants" "Applications of Titanium and Its alloys", ASTM STP 1272, Editores S. A. Brown, J. E. Lemos, Baltimore, (1983) 265 - 279.

8. APÉNDICES

A. DETERMINACIÓN DE VOLÚMENES Y DENSIDADES MEDIANTE UN PICNÓMETRO DE GAS [66]

Un picnómetro de gas opera detectando el cambio de presión que resulta del desplazamiento de un gas por un objeto sólido. La Figura A.1 ayuda a explicar la técnica.

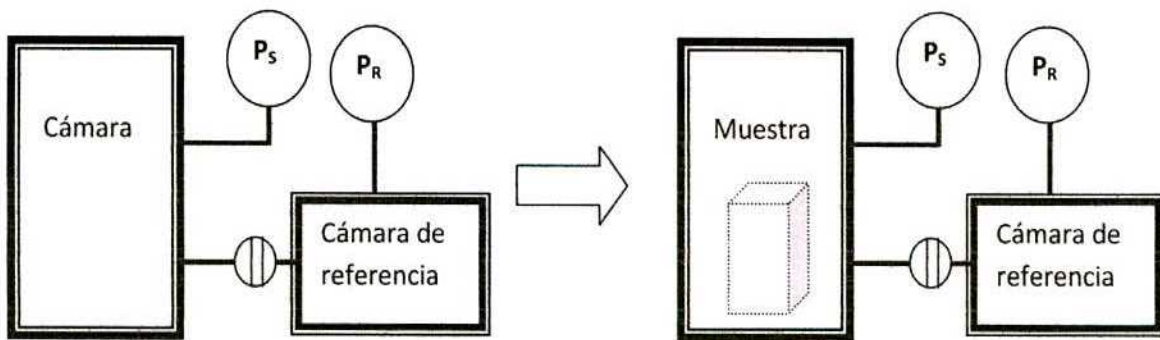


Figura A.1. Esquema picnómetro. [66]Error! No se encuentra el origen de la referencia.]

Un objeto de volumen desconocido V_x se coloca dentro de una cámara de volumen V_s . Una vez cerrada esta última se mide su presión (P_s). Luego, una cámara de referencia aislada de volumen conocido V_r se lleva a una presión P_r mayor que P_s . Al abrir la válvula que separa ambas cámaras, el sistema alcanza una presión de equilibrio P_{sis} . Para determinar el volumen del objeto, si se aplica la ecuación $PV = nRT$ y se supone que T y n se mantienen constantes durante la experiencia se tiene que antes de abrir la válvula:

$$P_s(V_s - V_x) + P_r V_r = nRT \quad (A1)$$

donde R es la constante de los gases.

Después de abrir la válvula:

$$P_{sis}(V_s + V_r - V_x) = nRT \quad (A2)$$

Esto conduce a la expresión:

$$P_s(V_s - V_x) + P_r V_r = P_{sis}(V_s + V_r - V_x) \quad (A3)$$

lo cual se puede resolver en términos de la cantidad desconocida V_X :

$$V_X = \frac{P_{S1S}V_S + P_{S1S}V_R - P_S V_S - P_R V_R}{P_{S1S} - P_S} \quad (A4)$$

La determinación del volumen y la densidad mediante un picnómetro de gas es muy buena siempre y cuando el material a analizar y el gas de análisis estén libres de humedad. La muestra no debe tener sustancias volátiles que puedan modificar la presión parcial y causar errores o inestabilidades. Por esta razón, el gas debe ser puro y la muestra tiene que ser previamente calentada en un horno de vacío para remover las sustancias volátiles. Otros errores en la medición están relacionados con pérdidas o inestabilidades en la temperatura.

El gas que se usa normalmente es helio debido a su facilidad para difundir en poros pequeños.

Determinación de la porosidad

En la Fig. A.2. se muestran los distintos volúmenes que se deben tener en cuenta al estudiar materiales porosos.



**Volumen
envolvente**



**Volumen del
esqueleto**



**Volumen
verdadero**

Figura A.2. Ilustración de varios tipos de volúmenes

Se define porosidad al cociente entre el volumen que ocupan los poros (V_P) y el volumen envolvente (V_E).

$$P = (V_P / V_E) \times 100\% \quad (A5)$$

Como el volumen que ocupan los poros es la diferencia entre el volumen envolvente y el volumen del esqueleto (V_{esq})

$$V_p = V_E - V_{esq} \quad (A6)$$

la porosidad queda definida como

$$P = (1 - V_{esq}/V_E) \times 100\% \quad (A7)$$

B. ANÁLISIS DE IMÁGENES.

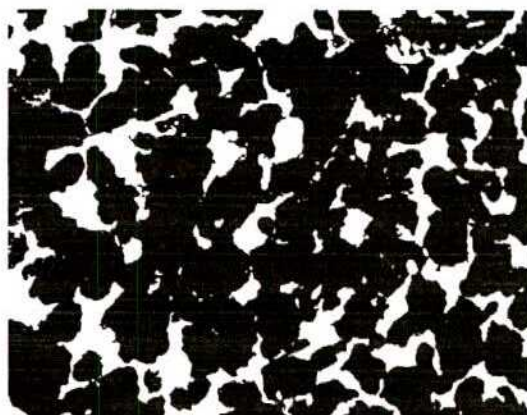
Con las muestras incluidas se analizaron las micrografías para determinar la distribución y el tamaño de los poros a través de tres softwares de la siguiente forma:

1. Con el PhotoShop se pasaron las micrografías color a blanco y negro.
2. Una vez la imagen este en blanco y negro se pasó por un segundo software, MatLab, para separar los poros que estaban unidos. Este programa fue realizado ad-hoc por Sebastián Cativa Tolosa y mejorado particularmente para el presente trabajo por Diego Lionello y Abner E. Aguilar.
3. El conteo de los poros segmentados se realizó con un tercer software, ImagePro. Se obtuvo la distribución y el valor medio de los poros, sin considerar los poros que se encuentran en el límite de la imagen segmentada.

En las siguientes figuras se observa los resultados de cada uno de los pasos descritos anteriormente. En la figura B.1 se puede observar la micrografía original de una muestra de Ti-6Al-4V incluida, en B.2 la misma en blanco y negro. En la figura B3 se observa la eliminación de poros microscópicos y en la B4 se realizó la segmentación de los poros. En la figura B5 se ve el conteo de los poros que fueron segmentados en la figura anterior. En la figura B.6 se muestra la distribución de tamaño de poros del conteo anterior. Finalmente, en B7 se observan los valores obtenidos del software para los tamaños de poros de la muestra incluida.



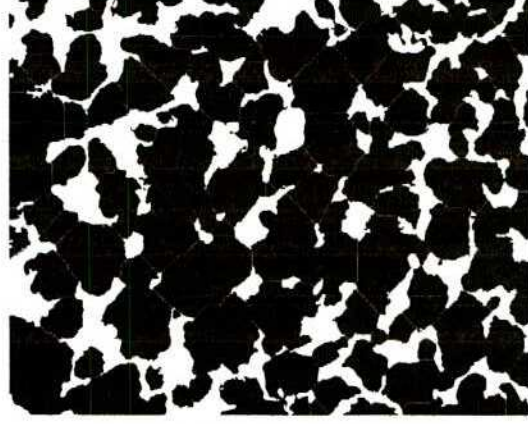
B.1. Micrografía original.



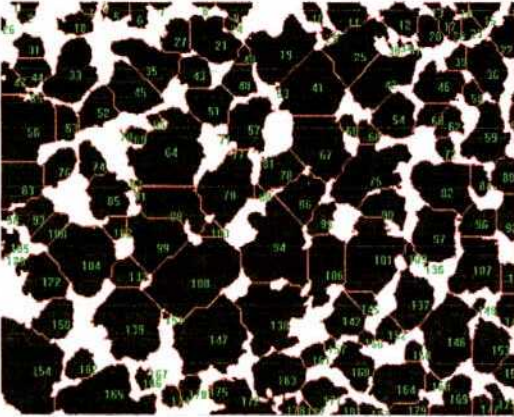
B.2. En Blanco y negro.



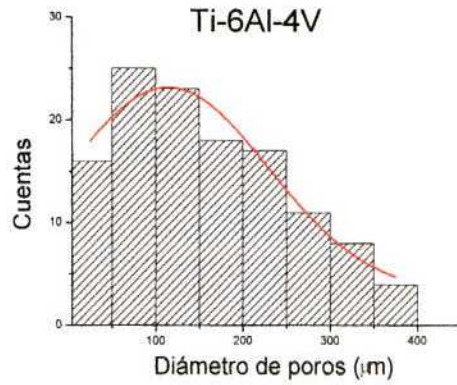
B.3. Eliminación de poros microscópicos.



B.4. Segmentación de poros.



B.5. Conteo.



B.6. Distribución de tamaño de poro.

Resultados

Valor máximo poro: 394 µm

Valor mínimo poro: 10 µm

Valor medio poro: 156 µm

B.7. Valores tamaño de poro.

Figura B.1. Etapas del procesamiento de las micrografías y distribución de tamaño de poro.