

Capítulo

1

Introducción

1.1 OBJETIVOS

Los estudios realizados para mejorar el comportamiento de las aleaciones de titanio tienen como principal objetivo mejorar las propiedades mecánicas del material manteniendo una buena resistencia a la corrosión. Además, su empleo en la fabricación de implantes quirúrgicos requiere la obtención de unas buenas características de biocompatibilidad.

Entre los principales materiales empleados en el campo de los biomateriales cabe destacar el titanio comercialmente puro, si bien su utilización está restringida como consecuencia de sus limitadas propiedades mecánicas. En aquellos casos en que se requieran unas buenas características mecánicas, se está empleando la aleación Ti-6Al-4V, a pesar de que en los últimos años se ha desencadenado una cierta controversia sobre la biocompatibilidad de esta aleación [1-3]

Actualmente se está propiciando el desarrollo de nuevas aleaciones que no contengan en su composición ni aluminio ni vanadio, con la finalidad de obtener aleaciones que presenten una mejor biocompatibilidad, y por consiguiente, que su utilización en la fabricación de implantes quirúrgicos permita asegurar un buen comportamiento dentro del cuerpo humano durante largos periodos de tiempo.

Por otra parte, el titanio y sus aleaciones presentan problemas de resistencia al desgaste, lo cual dificulta su uso en el campo de las prótesis articulares y en otras

Capítulo 1 Introducción

aplicaciones médicas donde el material se ve sometido a fricción. Para resolver estos problemas se están estudiando diferentes tratamientos de endurecimiento superficial con la finalidad de reducir el coeficiente de fricción del material y por consiguiente mejorar la resistencia al desgaste del mismo.

El presente trabajo tiene como finalidad el estudio de la aleación Ti-0.2Pd, con el propósito de alcanzar los siguientes objetivos:

- L Mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión mediante el estudio del efecto de los tratamientos térmicos en los cambios microestructurales de la aleación.
- L Obtener un incremento en la resistencia al desgaste a partir de la realización de tratamientos superficiales.
- L Optimizar las propiedades de la aleación Titanio-0,2Paladio con la finalidad de presentarla como una alternativa a las aleaciones de Titanio actualmente empleadas en el campo de los biomateriales.

1.2 EL TITANIO Y SUS ALEACIONES

1.2.1 Propiedades y características del titanio

El titanio es el noveno elemento, por orden de abundancia, presente en la corteza terrestre (y el cuarto metal, tras el hierro, el aluminio y el magnesio), con un 0,63% en peso. Su descubrimiento, relativamente reciente, fue realizado en el año 1790 por el Reverendo inglés William McGregor y así, un siglo más tarde, pudo ser aislado por Lars Frederik Nilson y Peterson en el año 1887.

En la naturaleza se encuentra combinado químicamente usualmente con oxígeno o hierro, siendo los minerales más importantes la ilmenita (titanato de hierro, FeTiO_3) y el rutilo (dióxido de titanio, TiO_2). En nuestros días el consumo del mineral esta básicamente relacionado con la utilización de pigmentos y cargas (de un 90 a un 95% del mineral extraído) en la industria de la pintura, en algunas materias plásticas, en la industria del papel o en la industria cerámica. Sólo de un 5 a un 10% del mineral encuentra aplicación en la industria metalúrgica, en forma de ferrotitanio para las adiciones a los aceros, o para la elaboración de titanio metálico y aleaciones de titanio.

La obtención del metal es difícil, debido a su gran reactividad con el oxígeno, nitrógeno y carbono, a temperaturas elevadas. Esto ha motivado que no haya sido posible su producción como titanio puro hasta principios del siglo XX. El procedimiento actual de obtención es el proceso desarrollado por el alemán Kroll (1937), en el cual el tetracloruro (TiCl_4) obtenido por cloración de los minerales y purificado por destilación fraccionada, se reduce con magnesio fundido en vacío o en atmósfera de argón a 800 °C, obteniéndose así un sólido poroso, que se conoce como esponja de titanio, el cual se consolida por fusión. La producción industrial empezó en 1948, con tres toneladas, siendo su consumo actual de unas 160.000 toneladas anuales, con un ritmo de crecimiento anual del 7% aproximadamente. Los países productores de titanio metálico son Rusia, Estados

Capítulo 1 Introducción

Unidos, Japón, Reino Unido y China, siendo su consumo principalmente en la industria aeronáutica, del 50 al 75% en Estados Unidos o en la CEE, con la única excepción de Japón que destina de un 80 a un 90% en aplicaciones industriales. La crisis que ha conocido la industria aeronáutica al principio de la década de los 90 ha llevado a la fusión de las grandes empresas productoras de titanio, con lo cual el precio medio de los semiproductos a caído un 30% entre 1990 y 1995, si bien aun es relativamente elevado.

En la tabla 1-1 se indican las principales propiedades físicas del titanio puro, las cuales pueden variar ligeramente en función del contenido de elementos intersticiales (oxígeno, nitrógeno o carbono).

Tabla 1-1: Propiedades físicas del titanio [4, 5].

Densidad	4510 Kg.m ⁻³
Estructura electrónica	(Ar)3d ² 4s ²
Estados de oxidación	+2, +3, +4
Temperatura de fusión	1668 " 10 °C
Coefficiente de dilatación	8,64 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Conductividad térmica (a 25 °C)	21,9 W.(m.K) ⁻¹
Conductividad eléctrica (a 20 °C)	2,38 10 ⁶ (Ω.m) ⁻¹
Susceptibilidad magnética	1,25 10 ⁻⁶

El titanio es un metal de color blanco plateado y presenta dimorfismo: a bajas temperaturas cristaliza en forma hexagonal compacta (fase α , con parámetros de red a: 0.295 nm y c : 0,468 nm) y por encima de una temperatura aproximada de 885,2 °C cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo. A una

temperatura de 900 °C la fase β tiene un parámetro de red de 0.332 nm [5]. Esta transformación alotrópica posibilita la realización de tratamientos térmicos con transformación total. El diferente comportamiento frente a la deformación de los dos tipos de redes permite disponer de un metal resistente y poco deformable a temperatura ambiente (fase α) y fácilmente deformable si, mediante un calentamiento, se obtiene la red cúbica (fase β). Sin embargo, su baja conductividad térmica (una sexta parte de la de los aceros) origina problemas de calentamientos locales, y dificulta los tratamientos térmicos.

La resistencia a la corrosión es excelente en casi todos los medios, incluso en el cuerpo humano, mucho mejor que la del acero inoxidable y las aleaciones de aluminio. Este comportamiento se produce, a pesar de tener un potencial electroquímico negativo, debido a la gran afinidad que presenta con el oxígeno que comporta la formación de una capa de óxido (. 10 nm) muy impermeable y que lo protege contra la corrosión. Esta capa superficial de óxido incrementa su potencial galvánico, comportándose como un elemento catódico frente a la mayoría de los metales.

A temperatura ambiente no es atacado por el oxígeno atmosférico, la humedad, las soluciones alcalinas ni los ácidos diluidos. Esta resistencia puede disminuir en ambientes que puedan disolver la capa de óxido, como por ejemplo los iones fluoruro o cloruro. El titanio se disuelve en presencia de hidrácidos (con formación de TiF_4 y TiCl_4) y ácidos oxidantes concentrados, así como por álcalis en medio oxidante. No parece verse afectado por la corrosión por microorganismos y por otra parte es muy resistente a la corrosión bajo tensiones, presentando un buen comportamiento en corrosión-fatiga.

Capítulo 1 Introducción

La resistencia mecánica del titanio es relativamente baja, pero puede aumentarse, disminuyendo su plasticidad, por disolución de otros elementos en la red, ya que presenta una gran facilidad para la formación de soluciones sólidas, tanto intersticiales como sustitucionales. En la figura 1-1, se pone de manifiesto la variación de las propiedades del titanio en función del contenido de elementos intersticiales.

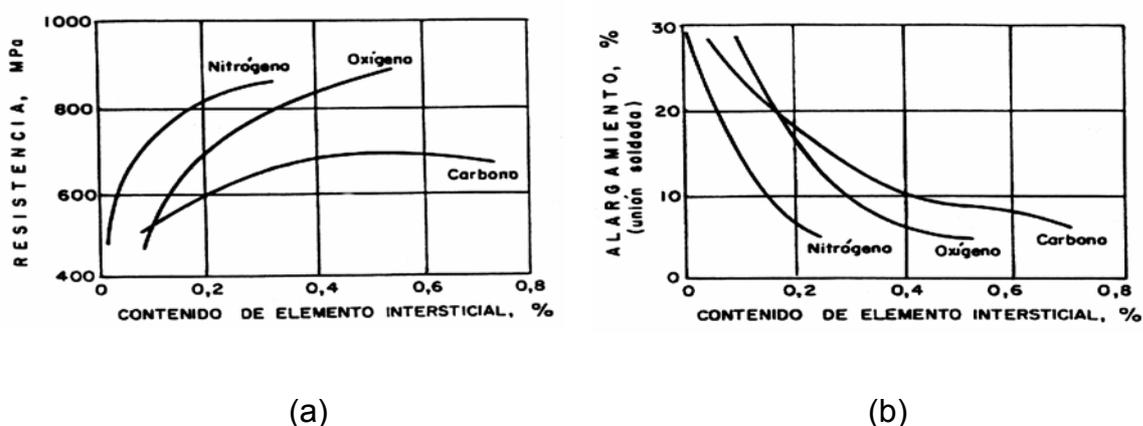


Figura 1-1: Influencia del contenido de elementos intersticiales en el titanio: (a) resistencia a la tracción y (b) ductilidad [6].

La elevada reactividad del titanio dificulta la obtención del metal puro, por lo que en aplicaciones comerciales se trabaja con titanio denominado comercialmente puro (c.p.) con diferentes niveles de impurezas en su composición. En Estados Unidos el titanio comercialmente puro es producido según los requerimientos de las normas ASTM: B 265, B 338 o B 367 en Grados 1, 2, 3 y 4, los cuales difieren en el contenido de oxígeno y de hierro.

En la tabla 1-2 se definen los diversos grados del titanio comercialmente puro, en función del contenido de elementos intersticiales, los cuales influyen sobre la resistencia mecánica y la tenacidad del material. Cabe destacar que el aumento del contenido de hierro empeora la resistencia a la corrosión del material.

Tabla 1-2 [6].

Grado (ASTM)		1	2	3	4
Designación UNE		L-7001	L-7002	L-7003	L-7004
Composición (%)	N máx.	0.03	0.03	0.05	0.05
	C máx.	0.10	0.10	0.10	0.10
	H máx.	0.015	0.015	0.015	0.015
	O máx.	0.18	0.25	0.35	0.40
	Fe máx.	0.20	0.30	0.30	0.50
	Otros: cada uno	0.05	0.05	0.05	0.05
	total	0.3	0.3	0.3	0.3
Ti mín.	99.5	99,2	99,1	99,0	
Propiedades (*)	σ_m	240	340	450	550
	$\sigma_{0.2}$	170	280	380	480
	ϵ (%)	28	25	20	15

(*) productos forjados y recocidos. Valores medios. Estos valores pueden variar en función del proceso de forja, así como de la orientación de la probeta con respecto a la dirección de forja y de su posible textura.

Al igual que en todas las aleaciones monofásicas, la microestructura del titanio c.p. depende del proceso de conformación y del posterior tratamiento de recocido realizado. Además, si se enfría el material desde temperaturas superiores a la temperatura β -transus, la microestructura también está influenciada por la velocidad de enfriamiento. Todos estos factores hacen posible la obtención de tres microestructuras diferentes.

Capítulo 1 Introducción

La microestructura equiaxial se obtiene cuando se trabaja en frío el titanio y posteriormente se realiza un recocido a temperaturas inferiores a la temperatura β -transus (figura 1.2 a). Un enfriamiento rápido desde la región de fase β produce una estructura martensítica con celda hexagonal, denominada fase α' en la que los granos originales de fase β quedan perfectamente delimitados (figura 1.2 b). A diferencia de los aceros, el efecto de endurecimiento producido por la martensita en el titanio c.p. es reducido, debido al gran tamaño de grano y a la inexistencia de supersaturación por átomos intersticiales.

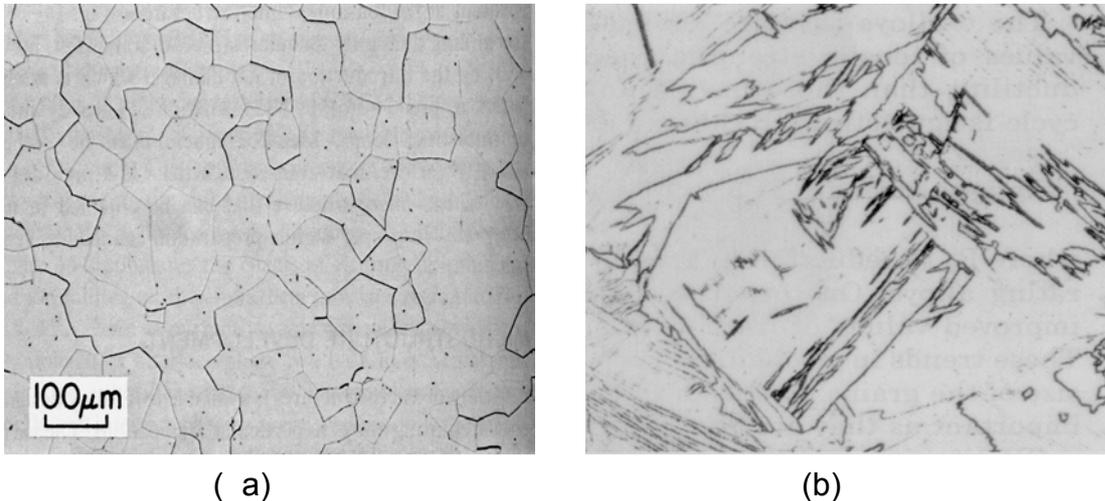


Figura 1-2 Microestructura del titanio c.p.: (a) recocido 1 hora a 700°C mostrando granos equiaxiales de fase α [7]; (b) templado desde la región de fase β con una microestructura de fase martensítica α' [4].

La tercera microestructura se obtiene por el enfriamiento lento desde temperaturas superiores a la β -transus, es la fase α en forma de placas con un crecimiento Widmanstätten (figura 1.3). En el titanio de alta pureza esta estructura se conoce como fase α serrada, mientras que la presencia de impurezas produce un efecto de placas en forma de cesta.

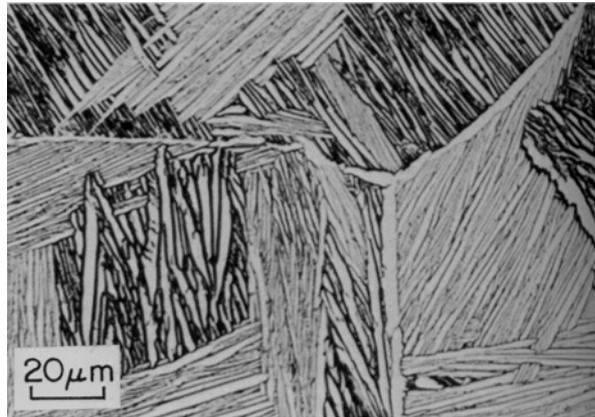


Figura 1.3: *Microestructura de placas de fase alfa Widmanstätten* en el titanio c.p. de grado tres [7].

1.2.2 Aleaciones de titanio

Como hemos visto en la tabla 1-1, el titanio es un metal de transición con una estructura electrónica de capas incompletas, lo cual favorece la formación de soluciones sólidas sustitucionales con elementos cuyos radios atómicos no difieran en más de un 20%.

Los elementos con menos de cuatro electrones de valencia por átomo, son elementos alfégenos, es decir, elevan la temperatura de transformación alotrópica $\alpha \rightleftharpoons \alpha + \beta$, estabilizando la fase α y ampliando su intervalo de existencia. Estos elementos presentan diagramas de equilibrio como el que se indica esquemáticamente en la figura 1-4 a. A este grupo pertenecen al aluminio y el galio, y el mismo tipo de diagrama lo presentan elementos intersticiales como el oxígeno, carbono, boro o nitrógeno.

Por otra parte, los elementos de más de cuatro electrones de valencia por átomo, son β -estabilizantes o betágenos, o sea, se disuelven preferentemente en la fase β . Estos elementos disminuyen la temperatura de transición $\beta \rightleftharpoons \alpha + \beta$, conocida

Capítulo 1 Introducción

como temperatura β -transus, y pueden dividirse en dos grupos: los llamados β -isomorfos que forman diagramas del tipo que se muestra en la figura 1-4 b (molibdeno, wolframio, vanadio, niobio y tántalo), y los que favorecen la formación de sistemas β -eutectoides como se muestra en la figura 1-4 c, en la que la fase β se transforma en la fase α y en otra fase intermedia rica en elemento de aleación; elementos de este tipo son: cobre, manganeso, cromo, hierro, níquel, cobalto, plata, oro y el hidrógeno como elemento intersticial.

Otros elementos como el circonio, el estaño y el silicio se consideran neutros, ya que estabilizan las dos fases y se disuelven en ambas. En la figura 1-4 se muestra el diferente efecto provocado por los elementos de aleación.

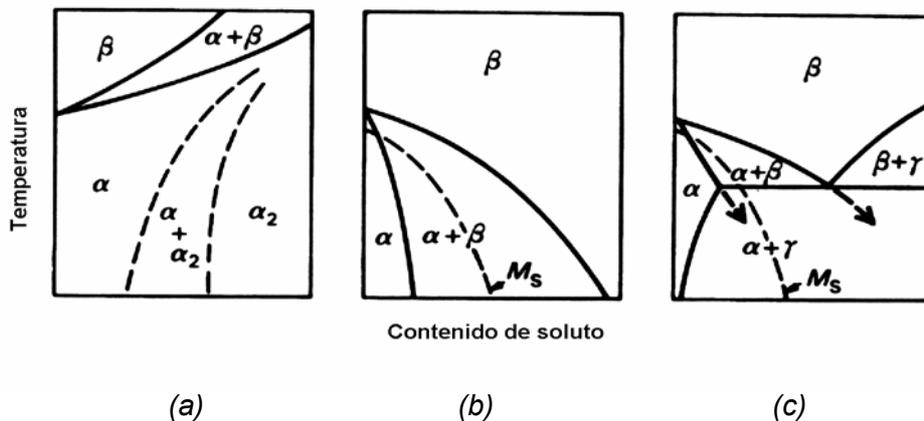


Figura 1-4 : Diagramas de equilibrio típicos para las aleaciones de titanio.: (a) elementos α estabilizantes, (b) elementos β estabilizantes, (c) elementos β eutectoides [4].

Según la capacidad de los aleantes de estabilizar la fase α o β , se definen tres tipos de aleaciones de titanio: las aleaciones tipo α , aleaciones tipo α/β y aleaciones β . Las aleaciones tipo α/β se suelen clasificar a su vez en casi- α , cuando tiene una estructura esencialmente α a temperatura ambiente, y casi β , cuando la estructura a temperatura ambiente es mayoritariamente β .

La clasificación anterior se justifica por el diferente comportamiento mecánico de ambas fases. La fase α presenta poca ductilidad, pero un buen comportamiento a fluencia, mientras que la fase β tiene una buena resistencia en frío y buena conformabilidad. La adición de diferentes elementos aleantes y la realización de procesos termoquímicos permiten obtener un amplio rango de aleaciones de titanio con diferentes propiedades. En la tabla 1-3 se muestra la influencia de los diferentes elementos de aleación en las propiedades del material.

Tabla 1-3 [6, 8].

Elementos α -estabilizantes		Elementos neutros		Elementos β -estabilizantes	
				β -isomorfos	β -eutectoides
Aluminio		Circonio		Molibdeno	Cobre
Galio		Estaño		Volframio	Manganeso
Oxígeno		Silicio		Vanadio	Cromo
Carbono				Tántalo	Hierro
Nitrógeno				Niobio	Cobalto
					Níquel
					Hidrógeno
Tipo de aleación					
α	casi α	$\alpha + \beta$		casi β	β
Densidad \longrightarrow Respuesta al tratamiento térmico \longrightarrow Resistencia a la tracción \longrightarrow Conformabilidad \longrightarrow \longleftarrow Comportamiento a fluencia \longleftarrow Resistencia a la corrosión \longleftarrow Soldabilidad					

1.3 LA ALEACIÓN Ti-0.2Pd

1.3.1 Introducción

La aleación Ti-0.2Pd está enmarcada dentro de las aleaciones tipo α , denominándose según la norma ASTM como Titanio grado 7 (UNS R52400) o Titanio grado 11 (UNS R52250), siendo la designación L-7021 su correspondencia en la normativa Española (UNE Standard). En la tabla 1-4 se indican los límites de composición de estas dos aleaciones.

Tabla 1-4: composición límite de las aleaciones Titanio-Paladio [5].

Grado	N	C	H	O	Fe	Pd	Otros (máx.)	
	máx	máx	máx	máx	máx		c. uno	total
7	0,03	0,10	0,015	0,25	0,30	0,12-0,25	0,05	0,30
11	0,03	0,10	0,015	0,18	0,20	0,12-0,25	0,05	0,30

La superación del límite de concentración de impurezas puede afectar negativamente a la resistencia a la corrosión del material. Según Tomashov [9] sobrepasar el 0,3% en hierro o cobre disminuye notablemente la resistencia a la corrosión, mientras que parece ser beneficiosa la presencia de entre un 0,2 y un 0,3% de nitrógeno. Por otra parte, una cantidad menor de la especificada de paladio puede ser menos efectiva en el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión, mientras que un exceso de paladio no incrementa esta propiedad y no interesa desde el punto de vista económico, ya que encarece el precio de la aleación.

El Paladio puede considerarse como un elemento β -estabilizante que forma un sistema β -eutecticoide con el titanio y presenta una baja solubilidad en la fase α del titanio. El sistema Titanio -Paladio ha sido descrito por diferentes autores [10-13], los cuales han estudiado la estequiometría de los diferentes compuestos intermetálicos que se forman así como su correspondiente estructura cristalina. En la figura 1-5 se muestra el diagrama de equilibrio propuesto por Okamoto [13], donde se puede observar como la fase β experimenta una reacción eutectoide ($\beta \rightarrow \alpha + \text{Ti}_2\text{Pd}$) para una composición del 10% atómico de Paladio y a una temperatura de 595 °C.

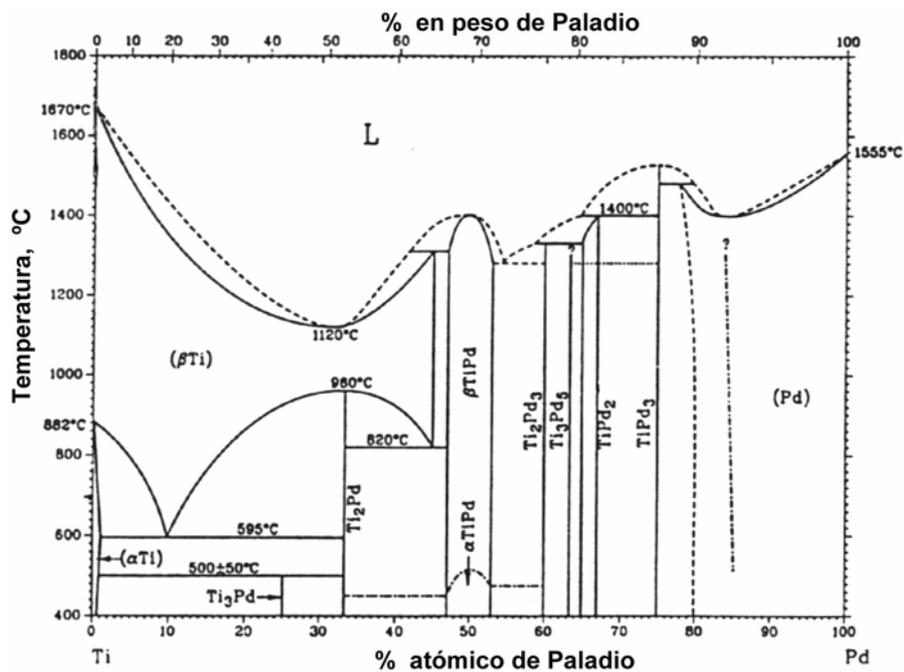


Figura 1-5: Diagrama de equilibrio del sistema Titanio-Paladio [13].

En las aleaciones Titanio-Paladio interesa trabajar con composiciones pequeñas de paladio para evitar la formación de la fase Ti_2Pd , ya que este compuesto intermetálico produce un aumento de la fragilidad del material.

Capítulo 1 Introducción

La aleación de Titanio con un contenido del 0,2% en peso de Paladio muestra, a temperatura ambiente, una microestructura formada por una única fase denominada fase α , la cual presenta una estructura cristalina hexagonal pseudocompacta. Por encima de una temperatura algo superior a 900 °C y hasta fusión, el material presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β).

A diferencia del titanio puro en que la transformación alotrópica se produce a una temperatura fija de 882,5 °C [5], esta aleación presenta un intervalo de transición, en el cual se encuentran simultáneamente ambas fases $\alpha + \beta$. La realización de un temple comporta la transformación de la fase β en una fase martensítica α' la cual presenta una estructura hexagonal parecida a la de la fase α original.

1.3.2 Características de las aleaciones Titanio-Paladio

El desarrollo de las aleaciones Titanio-Paladio ha venido propiciado a partir de los estudios realizados para obtener aleaciones con una mejor resistencia a la corrosión en comparación con el titanio c.p..

La investigación sobre el efecto de la adición de metales nobles para mejorar la resistencia a la corrosión del titanio se remonta a la década de los años 1960, en que Stern y Wissenberg [14], y posteriormente Tomashov [15], descubrieron que la adición a las aleaciones de titanio de cantidades relativamente pequeñas de elementos metálicos del grupo del Platino mejoraba notablemente su resistencia a la corrosión en medio de ácidos reductores. Este efecto fue observado con adiciones a la aleación de titanio de metales como el Platino, Paladio, Rodio, Iridio, Osmio y Rutenio, en cantidades alrededor del 0.1%. Estos autores observaron cómo la adición de un 0,44% de Paladio al Titanio disminuía la velocidad de corrosión en un factor de 100 en soluciones de ácido sulfúrico y de ácido clorhídrico. Cotton [16] estudió cómo la adición de contenidos superiores de Paladio, alrededor de un 1%, ocasionaba la formación del compuesto intermetálico Ti_2Pd , el cual provoca problemas de fragilidad al material.

El mecanismo básico para aumentar la resistencia a la corrosión en medio ácido de las aleaciones de Titanio deriva del ennoblecimiento de la aleación por adición de metales del grupo del platino. Estos metales nobles se caracterizan por presentar bajos valores de sobretensión de Hidrógeno y producir un aumento de la cinética de reacción del ion Hidrógeno en soluciones ácidas en comparación con la mayoría de metales.

Los metales nobles como el Platino, el Paladio o el Rodio, desplazan el potencial de corrosión de la aleación en la dirección más noble (positiva), con lo cual esta modificación catódica comporta que la película superficial protectora de óxido (TiO_2) sea estable y pueda obtenerse la completa pasividad del material, en disoluciones de ácidos reductores.

El estudio del comportamiento electroquímico de las aleaciones Titanio-Paladio puede explicarse por la teoría del potencial mixto [17], la cual considera la aleación formada por dos electrodos que tendrán tendencia a producir de forma automática un par galvánico al exponerse a un medio corrosivo.

Inicialmente la aleación está constituida por una disolución homogénea de Paladio en el Titanio, y durante la exposición al medio corrosivo el Titanio se disuelve de forma preferente, ya que el Paladio es inerte en casi todas las soluciones electrolíticas. Este proceso comporta un enriquecimiento en Paladio de la superficie de la aleación [17, 18], produciéndose un par galvánico entre el Titanio y el Paladio. Por tanto la aleación, cuando está expuesta a un medio corrosivo, continuará el proceso de corrosión, hasta que una cantidad suficiente de Paladio se acumule en la superficie para provocar la pasivación espontánea del material. Este enriquecimiento superficial de paladio acelera la reacción catódica debido a la disminución de la sobretensión de Hidrógeno, y consecuentemente mueve el potencial de corrosión de la aleación hacia la región pasiva del Titanio [17].

Capítulo 1 Introducción

Los metales nobles como el platino el Paladio o el Rodio, que presentan bajos valores de sobretensión de hidrógeno, mejorarán notablemente la resistencia a la corrosión del Titanio, produciendo una reducción de la velocidad de corrosión que puede superar los 5 órdenes de magnitud. Otros elementos, como el Oro o la Plata, si bien son inertes, presentan, para la reacción de Hidrógeno, valores de densidad de corriente de intercambio superiores, con lo cual son menos efectivos en la reducción del proceso de corrosión.

Basándose en los datos de resistencia a la corrosión presentados por Stern [14], el contenido original de las aleaciones de Titanio-Paladio grado 7 fue establecido en un 0,2% en peso. En años posteriores, los productores de aleaciones de Titanio, presionados por el fuerte incremento del ya elevado precio del Paladio, establecieron que podía mejorarse el coste económico de estas aleaciones, sin comprometer su acción contra la corrosión, ajustando el contenido nominal de Paladio a valores alrededor del 0,15%.

La adición de Paladio al Titanio permite inhibir el proceso de corrosión en soluciones acuosas de ácido clorhídrico a temperaturas relativamente elevadas y en ácido sulfúrico [19-33]. En la figura 1-6 se representan los diagramas comparativos de $\log i_{corr}$ para el Titanio sin alear (grado 2) y las aleaciones Ti-0,15Pd (grado 7) y Ti-0,3Mo-0,8Ni (grado 12) en ácidos reductores [34].

Apartado 1.3 La aleación Ti-0.2Pd

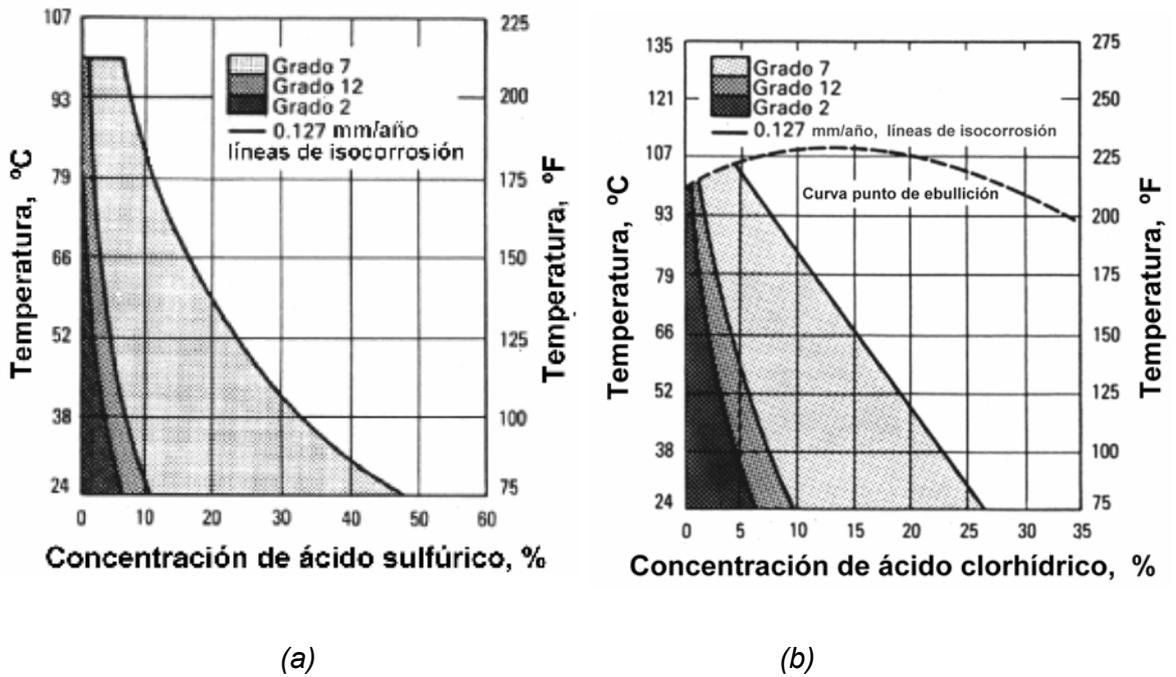


Figura 1-6: Diagramas de isocorrosión para las aleaciones de Titanio grado 2, 7 y 12 en ácidos reductores: (a) HCl y (b) H₂SO₄ [34].

Por otra parte la aleación Ti-Pd presenta la mejor resistencia a la corrosión a alta temperatura (> 85 °C) en soluciones acuosas de NaCl en comparación con las aleaciones de Titanio convencionales, particularmente a bajos valores de pH [35-40]. En la figura 1-7 se muestra el comportamiento frente a la corrosión por resquicios ("crevice corrosion") de las aleaciones de Titanio grado 2, 7 y 12 en soluciones acuosas de NaCl en función del pH y la temperatura [34].

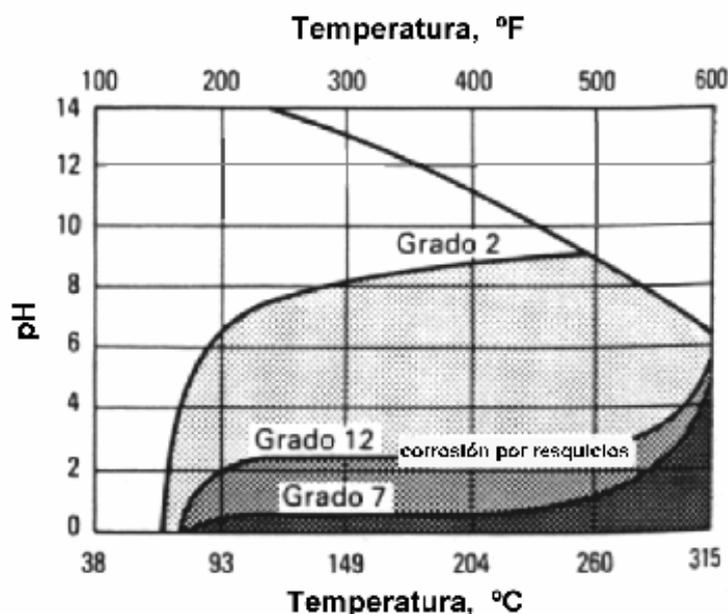


Figura 1-7: Límites de temperatura y pH para el proceso de corrosión por resqueijos en las aleaciones de Titanio de grado 2, 7 y 12 en soluciones acuosas saturadas de NaCl. El proceso de corrosión ocurre en el área oscurecida [34].

Los estudios de resistencia a la corrosión en medio de ácido clorhídrico presentados en los últimos años por autores como Shida y Kitayama [41-44] o Sugizaki [45], sugieren que los efectos beneficiosos del Platino o del Paladio se producen ya a partir de contenidos bajos, observándose los primeros efectos en la mejora de la resistencia a la corrosión para valores alrededor de 0,03%. Basándose en estos resultados y a partir de los datos obtenidos en los estudios de resistencia a la corrosión en soluciones salinas realizados por Shutz [46-48], dos nuevas aleaciones Titanio-Paladio con bajos contenidos de Paladio se han propuesto para su inclusión en la normativa ASTM, dándoles la denominación de aleaciones de Titanio Grado 16 y 17 con contenidos nominales de Paladio entre 0,05 y 0,06%.

El estudio comparativo entre los perfiles de velocidades de corrosión de las tradicionales aleaciones Ti-0,15Pd y las nuevas aleaciones Ti-0,05Pd en medios de ácidos reductores como el HCl muestran similitudes, si bien en las aleaciones con bajos contenidos de Paladio se produce un incremento en la velocidad de corrosión al aumentar la concentración del ácido reductor, como se puede observar en la figura 1-8 [42],

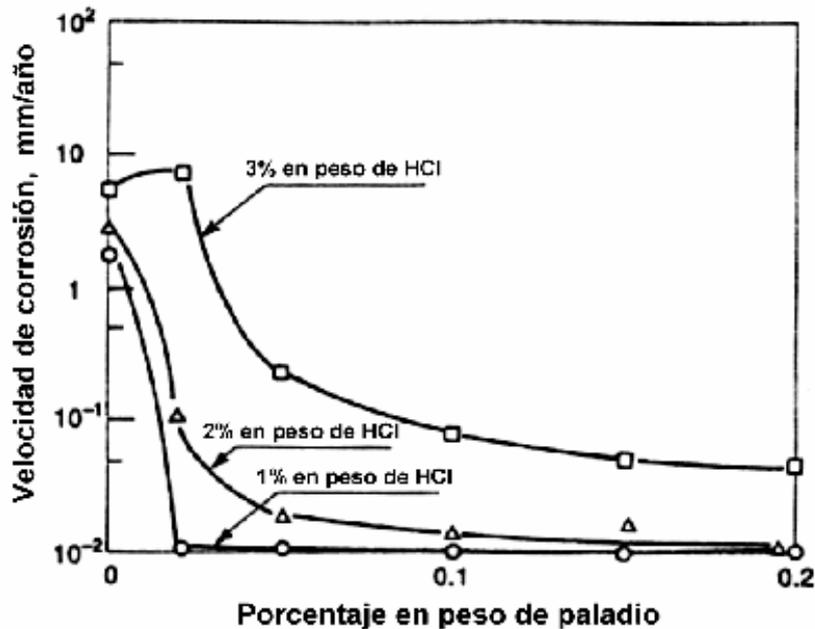


Figura 1-8: Efecto en las aleaciones Titanio-Paladio de la concentración de Paladio en la velocidad de corrosión [42].

El hecho de que dicho aumento sea progresivo y no de se produzca de forma abrupta como ocurre en el titanio c.p., lo atribuyen estos autores al proceso de enriquecimiento en Paladio en la capa superficial de la aleación a medida que avanza la corrosión, debido a la parcial disolución del Titanio. Estas aleaciones presentan comportamientos similares a la aleación Ti-0,15Pd en soluciones salinas a alta temperatura [46].

Capítulo 1 Introducción

Si bien estas nuevas aleaciones presentan como ventaja que la disminución del contenido en Paladio permite una reducción de alrededor del 30% en el coste de la aleación [48], cabe señalar que desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, el menor contenido de Paladio comportará una menor posibilidad de mejorar dichas propiedades mediante tratamientos térmicos, en comparación con las aleaciones con contenidos superiores de Paladio.

Por otra parte, debido a que la fabricación de estas aleaciones requiere una cantidad relativamente grande de Paladio, también se han realizado estudios para mejorar la resistencia a la corrosión del Titanio enriqueciendo la superficie del material con Paladio, método que permite obtener el mismo efecto protector con un consumo menor de metal noble y por tanto con un coste más económico. Con este fin se han utilizado diversas técnicas experimentales como la electrodeposición [49-50], la deposición por láser [51], plasma [52-54] o sputtering [55] o bien mediante implantación iónica [56-60].

Las aleaciones de Titanio-Paladio tienen aplicación en aquellos casos en que se requieran resistencias a la corrosión excelentes, ya sea en procesos químicos o en aplicaciones de almacenamiento, en las cuales el medio sea medianamente reductor o fluctúe entre oxidante y reductor. La adición de Paladio extiende la aplicación del titanio c.p. a soluciones de ácido clorhídrico, sulfúrico y fosfórico, así como en ácidos orgánicos a alta temperatura [48].

También cabe indicar que en los últimos años se han realizado diferentes estudios para la utilización de las aleaciones de Titanio-Paladio para la fabricación de depósitos para el almacenamiento de explosivos y de residuos nucleares [61-63].

1.4 BIOMATERIALES

Desde las primeras aplicaciones clínicas llevadas a cabo en 1951 [64], el empleo dentro del campo de los biomateriales del titanio y sus aleaciones ha ido aumentando de forma constante. Este hecho es consecuencia de la mejor resistencia a la corrosión del titanio en los fluidos del cuerpo humano, en comparación con la de los aceros inoxidable.

El cuerpo humano puede considerarse como un medio que contiene una solución salina isotónica con una gran variedad de aniones y cationes y con un amplio rango de macromoléculas biológicas, radicales libres y células, todos los cuales tienen la capacidad de ser biológicamente y químicamente activos. A consecuencia de este medio tan agresivo, para la fabricación de implantes quirúrgicos sólo pueden emplearse metales nobles o metales que sean pasivos bajo condiciones fisiológicas [65].

El titanio y sus aleaciones presentan una excelente biocompatibilidad, debido a una buena resistencia a la corrosión en fluidos fisiológicos y una aceptable tolerancia por los tejidos, así como, unas altas propiedades mecánicas. Por otra parte su módulo de elasticidad y su baja densidad hacen que sea uno de los metales que presentan un comportamiento mecánico más semejante al del hueso [66].

Como consecuencia de las características mecánicas que se requieren en determinadas aplicaciones, el titanio puro se sustituye en muchos casos por aleaciones de Titanio, siendo la aleación Ti-6Al-4V el principal material empleado. Ahora bien, debido a los efectos perjudiciales que puede suponer la presencia de Aluminio y Vanadio en esta aleación, en los últimos años se han desarrollado aleaciones alternativas, como por ejemplo las aleaciones Ti-6Al-7Nb o Ti-13Nb-13Zr.

Capítulo 1 Introducción

La citotoxicidad de los elementos metálicos en implantes quirúrgicos ha sido estudiada por Steinemann [67], el cual ha demostrado la elevada citotoxicidad del vanadio y la respuesta al encapsulamiento de los tejidos como consecuencia de la presencia de aluminio, mientras que otros elementos como el titanio, el niobio o el platino muestran una excelente biocompatibilidad. También se ha sugerido la existencia de una conexión entre la presencia de aluminio y el proceso de demencia senil asociado a la enfermedad de Alzheimer [68-69]. Kawahara también ha demostrado la baja citotoxicidad de diferentes elementos metálicos como el titanio, el circonio o el tántalo, destacando también la buena biocompatibilidad del paladio [70].

En los implantes quirúrgicos la corrosión puede ser un fenómeno crítico, que afecte tanto a la biocompatibilidad del implante como a la integridad estructural de la prótesis. La corrosión y la disolución de las capas superficiales del material son dos mecanismos que pueden derivar en la introducción de iones metálicos en el cuerpo humano, originando efectos adversos por reacción biológica de los mismos.

Agins [71] ha confirmado la presencia en los tejidos humanos de iones de titanio, aluminio y vanadio en pacientes en los cuales había fallado la implantación quirúrgica de la aleación Ti-6Al-4V en la articulación de cadera. Cuando en los tejidos de la zona implantada existe una concentración elevada de aluminio y vanadio, la reacción histológica produce leucocitos polinucleares, células gigantes y frecuentemente se pueden observar plasmocitos, causando en el paciente síntomas similares a una reacción alérgica e inflamatoria.

La degradación del material se debe generalmente a una combinación de efectos electroquímicos, como la corrosión, junto con efectos mecánicos. Debido a la tendencia actual en el empleo de prótesis para resolver problemas en personas cada vez más jóvenes y al aumento de la longevidad media de la población, cada vez son más exigentes los requerimientos de resistencia a la corrosión de los

materiales empleados. Además, siempre existe la preocupación sobre los efectos carcinogénicos producidos por materiales extraños al cuerpo humano, especialmente durante periodos prolongados (superiores a los 20 años) [64].

La biocompatibilidad de un material comprende todas las reacciones y efectos que tienen lugar entre el implante y el cuerpo humano. La fase inicial del contacto está asociada con la interacción con un fluido, ya sea sangre, saliva o fluidos extracelulares, produciéndose una adsorción de macromoléculas desde el fluido hacia la superficie del implante. En este proceso normalmente intervienen proteínas, la adsorción de las cuales juega un papel crucial en el mecanismo de biocompatibilidad, la cual está ligada con las interacciones directas que se producen en la interfase. Por una parte el cuerpo humano ejerce una influencia sobre el material provocando un cambio en sus características, principalmente debido a procesos de corrosión y degradación, y por otra, la presencia del material provoca cambios en los tejidos circundantes a través de procesos de inflamación [66].

Estos procesos inflamatorios se producen en los tejidos blandos que rodean al implante, pudiéndose diferenciar dos etapas: primero se produce una inflamación aguda como respuesta inmediata a la presencia del implante, produciéndose dilataciones vasculares, con un aumento de permeabilidad capilar. En esta etapa las células sanguíneas fagocitan las sustancias extrañas. Posteriormente, se produce la inflamación crónica, siendo una respuesta exudativa en la cual predominan los fibroblastos (células que pertenecen al tejido conectivo) acompañados de leucocitos y macrófagos. En el proceso reparador las células mayoritarias serán los fibroblastos. La cicatrización lleva consigo una exudación de leucocitos (neutrófilos) que protegen al cuerpo de microorganismos, apareciendo posteriormente la fibrina aportando células de tejido conectivo [72, 73].

Capítulo 1 Introducción

La respuesta del tejido conectivo a la implantación puede producir una fibrosis mínima, que correspondería al caso de un sólido monolítico no tóxico, no habiendo degradación de tejidos y siendo el proceso inflamatorio de respuesta semejante al de la cicatrización de una incisión. Sin embargo, la presencia del implante prolonga el proceso inflamatorio y de reparación, produciéndose desviaciones de la respuesta fibrótica mínima, lo que da lugar a la formación de una cápsula fibrótica debida una reacción continuada, consecuencia de una reacción fibrosa con presencia de macrófagos, o bien a la presencia de productos de corrosión, degradación o abrasión. En este caso se aprecian fibroblastos y fagocitos provocando la presencia de una granuloma, asociado a la formación de un edema y a la presencia de células gigantes [72, 73].

En el caso de tejidos duros la implantación depende de la relación entre el hueso y el implante, tendiendo en todos los casos hacia un crecimiento o remodelación ósea [74]. En general, el titanio es uno de los pocos materiales que no induce la formación de barreras de tejidos fibrosos cuando se pone en contacto con los huesos sanos, lo cual es deseable ya que permite al hueso crecer encima de la superficie del implante y rellenar estrías o poros que pueden haber sido introducidos deliberadamente para facilitar que la prótesis quede más firmemente incrustada, siendo por ejemplo una ventaja destacable en prótesis dentales [66].

Para mejorar el proceso de adherencia entre el hueso y el implante, actualmente se están desarrollando los denominados materiales bioactivos, como por ejemplo el hidroxiapatito cálcico, que favorecen el crecimiento del hueso en la superficie del implante [75]. El hidroxiapatito (fosfato cálcico) es una cerámica constituyente mineral del hueso, por lo que el organismo la reconoce como propia y el hueso puede crecer en contacto con el mismo evitando la formación de una cápsula fibrosa. Otro método que permite mejorar la actividad osteogénica es la utilización de recubrimientos porosos, los cuales se producen mediante la sinterización de partículas de titanio sobre la superficie del implante que ha de estar en contacto con el hueso. En general se buscan tamaños de poro superiores

a las 100 μm , de forma que en dichos poros se produzca el crecimiento óseo y se alcance así una buena fijación del implante al hueso [64, 76].

Las buenas características que presentan el titanio y sus aleaciones ha permitido su utilización en diversas aplicaciones clínicas como son: clavos y tornillos fijados al hueso, placas de osteosíntesis para la reparación de fracturas óseas, válvulas cardíacas, etc.

Un caso aparte son las denominadas endoprótesis ortopédicas, las cuales vienen a sustituir una articulación, con la finalidad de solucionar problemas de artrosis articular y artritis reumatoide. En este caso, lo que se hace es una resección de la parte ósea de la articulación incorporando un sistema mecánico que lo sustituya. Las prótesis de cadera y de rodilla son por este orden las de mayor aplicación, si bien existen prótesis de hombro, codo, tobillo o muñeca. En la prótesis de cadera se secciona el cuello del fémur y se inserta el vástago de la prótesis en el interior de la cavidad medular femoral. En la prótesis total también se sustituye el cartílago acetabular, colocando en su lugar un cotilo en el que encajará la bola de la prótesis. Tanto el vástago como la cúpula acetabular van fijados al hueso mediante un cemento óseo.

Finalmente, otro campo importante de aplicación son los implantes dentales, los cuales se pueden dividir en dos tipos: los que dan soporte a la dentadura (implantes subperiostales) y los que substituyen a los dientes (implantes endóseos). En el implante endóseo la fijación al hueso se alcanza mediante un poste metálico, el cual después que el implante esté fijado [72] se cubrirá con la corona. En la actualidad se emplean postes de titanio c.p. los cuales pueden ir recubiertos de recubrimientos porosos o de hidroxiapatito.

Estos implantes deben tener una excelente biocompatibilidad asociada con una elevada resistencia a la corrosión, ya que el medio en que se encuentran puede ser notablemente agresivo. Las interacciones del implante con las diversas sales,

Capítulo 1 Introducción

compuestos orgánicos y microorganismos presentes en la saliva pueden ser complejas. Además, el pH presente en la boca puede oscilar desde valores inferiores a 4,5 hasta valores de 8, existiendo también problemas de corrosión por resquicios. El desprendimiento de sustancias extrañas como iones o productos de corrosión puede dar lugar a diversas reacciones alérgicas [64]. Por otra parte los materiales para implantes dentales han de presentar una alta resistencia compresiva y tenacidad, y una fijación viable entre el hueso alveolar y el tejido mucoso.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, la aleación Ti-0,2Pd podría sustituir en el campo de los biomateriales al titanio y determinadas aleaciones de titanio, en aquellas aplicaciones en que se requiera una elevada resistencia a la corrosión, teniendo en cuenta además, que sus propiedades mecánicas son mejores que las del titanio c.p..

También sería aplicable en aquellos casos en que, siendo sus propiedades mecánicas suficientes para satisfacer las sollicitaciones mecánicas requeridas, su mejor resistencia a la corrosión garantice una mayor estabilidad durante periodos prolongados de tiempo.

1.5 TRATAMIENTOS DE SUPERFICIE EN EL TITANIO Y SUS ALEACIONES

A pesar de las atractivas propiedades que presentan las aleaciones de titanio, la aplicación en el campo de los biomateriales puede presentar inconvenientes por su baja resistencia al desgaste, la cual está asociada con su estructura cristalina hexagonal compacta, con una relación entre parámetros de red (c/a) pequeña. Los sistemas de deslizamiento producen fuerzas de cizalladura relativamente pequeñas y un elevado coeficiente de fricción. Pequeñas tensiones de tracción permitirán, de forma relativamente fácil, la transferencia de material hacia las superficies circundantes mediante un mecanismo de desgaste adhesivo. Por otra parte, valores bajos de dureza supondrán un deterioro superficial como consecuencia de un mecanismo de desgaste abrasivo.

La problemática no se reduce al hecho de tener un desgaste no deseado del material, sino que además se produce un efecto abrasivo debido a las partículas producidas en la zona de fricción. Ello ocasiona un efecto acelerador en el proceso de liberación de iones, el cual puede tener consecuencias no deseadas en los tejidos que circundan el implante.

Para mejorar la resistencia al desgaste del material se han estudiado diferentes procesos de modificación de la superficie de las aleaciones de titanio, entre los cuales cabe destacar: la implantación iónica, la deposición en fase vapor, los recubrimientos por proyección y los tratamientos por láser o por difusión.

1.5.1 Implantación iónica

El proceso de implantación iónica es la técnica de tratamiento superficial comercialmente más empleada para mejorar la resistencia al desgaste del Titanio y sus aleaciones [77-85]. Las principales especies implantadas son el nitrógeno y el carbono. Estos elementos mejoran el comportamiento al desgaste como consecuencia del aumento de la dureza superficial. La superficie de óxido formada en la superficie del Titanio y en las aleaciones de Titanio convencionales,

proporciona una superficie con un valor relativamente pequeño de coeficiente de fricción, pero cuando se elimina la capa de óxido se produce un rápido desgaste adhesivo. El aumento de la dureza en las capas próximas a la superficie implica una mayor resistencia a la deformación y, por lo tanto comporta que la capa de óxido aguante esfuerzos superiores.

En la figura 1-9 (a) se muestra el endurecimiento de la aleación Ti-6Al-4V mediante implantación iónica de Nitrógeno [77], en la que puede verse cómo la máxima dureza se obtiene a una distancia de la superficie de 50 nm. En este caso el endurecimiento superficial es consecuencia de las tensiones residuales de compresión debido a la formación de una fina dispersión de precipitados de TiN en una matriz rica en Nitrógeno. En la figura 1-9 (b) se muestra la evolución del coeficiente de fricción para la aleación Ti-6Al-4V sometida a un proceso de implantación iónica de Nitrógeno [82].

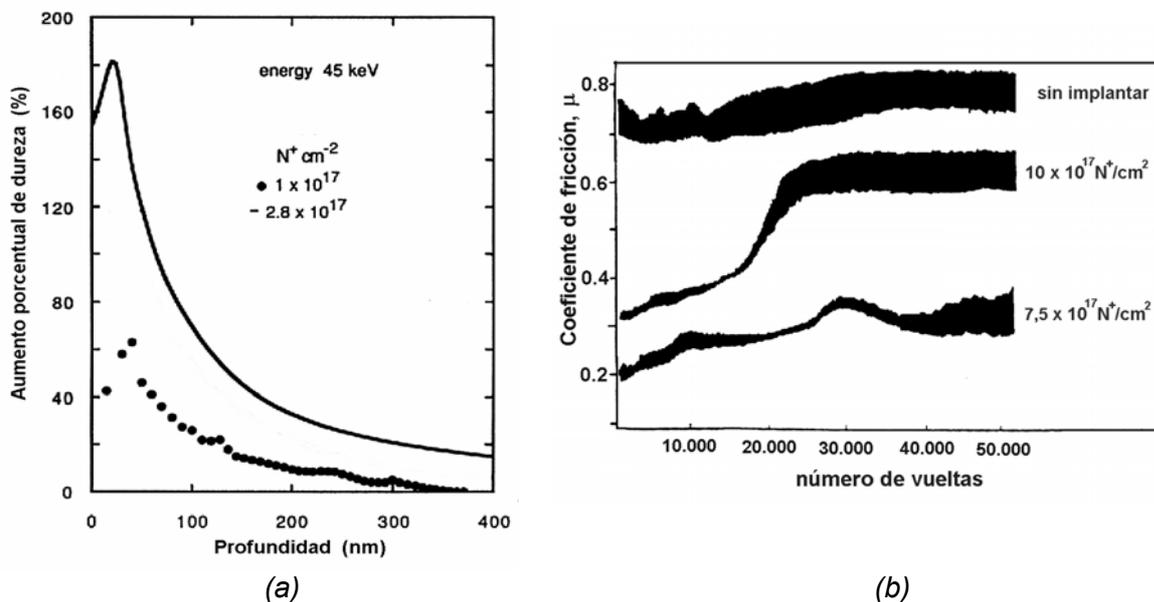


Figura 1-9: (a) Estudio del endurecimiento superficial [77] y (b) evolución del coeficiente de fricción en la aleación Ti-6Al-4V [82].

Apartado 1.5 Tratamientos de superficie en el titanio y sus aleaciones

Por otra parte, mediante la implantación iónica superficial de elementos adecuados, se puede modificar la resistencia a la corrosión del Titanio y de sus aleaciones. Así por ejemplo la implantación de iones de Molibdeno y Tántalo mejora el proceso de pasivación en disoluciones de ácido sulfúrico [86] o, como ya se ha comentado en el apartado 1.3, la implantación superficial de Paladio permite mejorar la resistencia a la corrosión del material [56-60, 116-117]. Además la implantación de elementos como Rubidio, Cesio, Bario o Calcio disminuye la oxidación del Titanio, debido a la mayor dificultad del proceso de difusión de Oxígeno como consecuencia de la formación de óxidos mixtos [89].

1.5.2 Deposición en fase vapor: PVD y CVD

La técnica PVD sobre sustratos de titanio no ha sido un proceso muy extendido, si bien se encuentran algunos trabajos que hacen referencia a la deposición de recubrimientos de TiN por evaporación por arco o por haz de electrones [90], por Sputtering [91-92], Sputtering a alta temperatura (700 °C) [93-94] o mediante PVD asistido por plasma [95].

Ensayos de Pin on Disc han demostrado la reducción del coeficiente de fricción de los recubrimientos de TiN y TiC sobre sustratos de Titanio [96], si bien los recubrimientos demasiado delgados presentan problemas de adhesión, mientras que los demasiado gruesos fallan por desprendimiento por capas.

Los procesos de PVD se han utilizado también en la mejora de propiedades tribológicas de los implantes quirúrgicos mediante recubrimientos de TiN o de diamante amorfo (ADLC o DLC, "amorphous diamond-like carbon") [97-99].

Dentro de los recubrimientos en fase vapor, también se han realizado trabajos mediante procesos CVD, básicamente para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de titanio. Así por ejemplo se han realizado recubrimientos de aluminuros de titanio [100] y recubrimientos de diamante [101-104].

1.5.3 Recubrimientos por proyección

La técnica principalmente utilizada es la proyección por plasma. Así, en aplicaciones aeroespaciales se han utilizado recubrimientos de carburo de wolframio y cobalto mediante proyección por plasma a baja presión [105-106], o recubrimientos de Ti-Pd con la finalidad de mejorar la resistencia a la corrosión del material [52-54].

En implantes quirúrgicos también se están utilizando las técnicas de proyección, básicamente de recubrimientos de hidroxiapatito (HAP), material constituyente de los huesos, de forma que si el recubrimiento tiene una porosidad y rugosidad superficial adecuada, se facilita la unión entre el implante y el hueso [75, 107-109]. Este material es normalmente depositado en prótesis de fémur, implantes de rodilla e implantes dentales.

1.5.4 Tratamientos por láser

Los tratamientos láser utilizados en el Titanio y sus aleaciones son la fusión superficial y las técnicas de aleación superficial.

En el proceso de fusión superficial por láser es posible fundir una pequeña capa superficial (del orden entre 0,1 y 1 mm) seguido de la solidificación y de un rápido enfriamiento. Así por ejemplo los granos columnares obtenidos en el proceso de solidificación superficial en la aleación Ti-6Al-4V se transforman en martensita en proceso de enfriamiento [110], o en las aleaciones de Titanio supersaturadas con Erblio, mediante la fusión superficial seguido de un tratamiento térmico, se ha conseguido la formación de una fina dispersión de óxidos de Erblio parcialmente coherentes con la matriz de Titanio, aumentando la resistencia del titanio a altas temperaturas [111].

Apartado 1.5 Tratamientos de superficie en el titanio y sus aleaciones

Las técnicas de aleación superficial por láser comportan la variación de la composición química de la superficie del sustrato. Entre los elementos de aleación cabe destacar el Nitrógeno [112], el cual se proyecta en forma de gas contra la superficie fundida del material. A veces se usa una mezcla de Nitrógeno y Argón, y comporta un endurecimiento superficial del Titanio (profundidad entre 0,1 y 0,5 mm). La microestructura de solidificación obtenida está formada por dendritas de TiN junto con dendritas de Titanio fase α rica en Nitrógeno. En la figura 1-10 se muestra la influencia de la proporción de gases en la dureza superficial de la aleación Ti-6Al-4V [113]. Los mayores inconvenientes de esta técnica son la formación de porosidad en la capa fundida, la formación de grietas y la elevada rugosidad superficial obtenida.

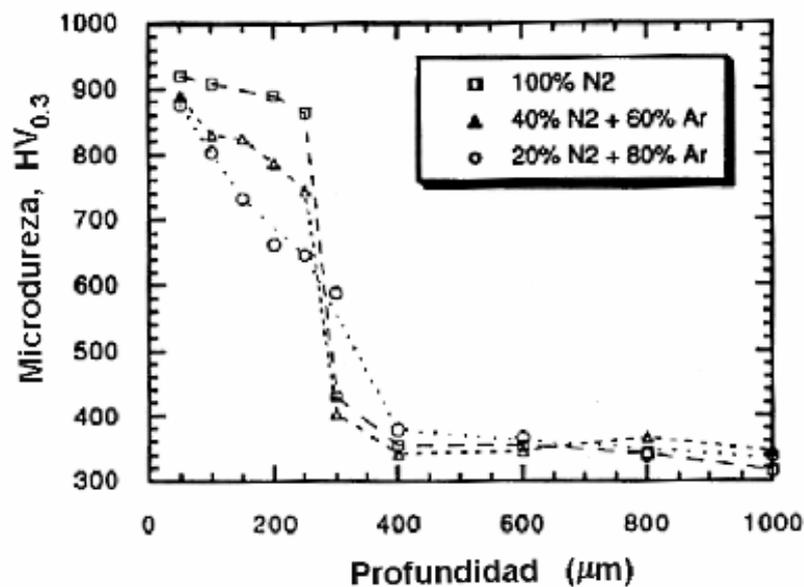


Figura 1-10: Influencia de la composición de la mezcla gaseosa N_2/Ar en el endurecimiento superficial de la aleación Ti-6Al-4V [113].

3.1.6 Tratamientos por difusión

Los tratamientos de difusión son procesos que requieren calentar el material a una determinada temperatura durante el tiempo suficiente para permitir la movilidad de los átomos. Entre los elementos introducidos por difusión en el Titanio se han de destacar el Oxígeno, el Nitrógeno y el Carbono. El efecto de estos elementos en las propiedades mecánicas del Titanio se muestra en la figura 1-11 [114].

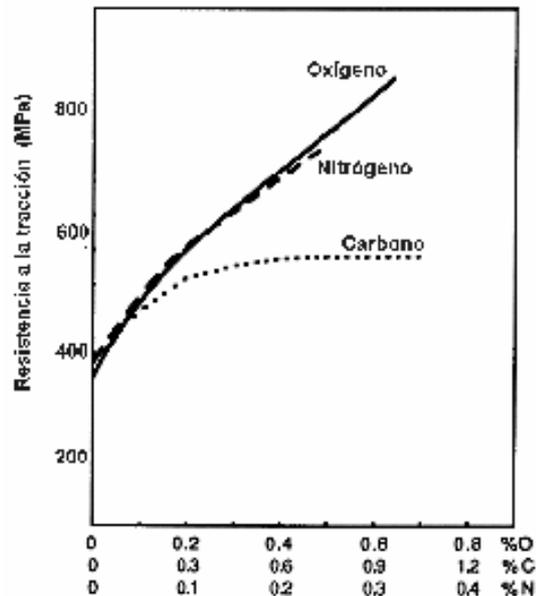


Figura 1-11: Efecto de los elementos intersticiales en la resistencia mecánica del titanio [114].

El Oxígeno que se difunde en la superficie del Titanio se disuelve en la fase α provocando un endurecimiento por solución sólida del material ("Oxygen Diffusion Hardening", ODH). El endurecimiento por difusión de oxígeno de la aleación Ti-6Al-7Nb permite aumentar la dureza desde valores de 360 HV de las muestras sin tratar hasta los 900 HV de las muestras tratadas en atmósfera de oxígeno gas, manteniendo una similar resistencia a la corrosión [115].

Apartado 1.5 Tratamientos de superficie en el titanio y sus aleaciones

Los procesos de nitruración del Titanio y sus aleaciones han sido investigados desde hace años. La difusión de nitrógeno se realiza a partir de una atmósfera de N_2 o amoníaco gaseosos a temperaturas superiores a los $800\text{ }^\circ\text{C}$ [91] o bien bajo presiones elevadas [116-117]. Otra posibilidad es la utilización de un plasma en la que una mezcla gaseosa, por ejemplo N_2/Ar [114] o N_2/H_2 [118] es ionizada mediante una descarga luminiscente, realizándose el proceso a temperaturas entre 500 y $900\text{ }^\circ\text{C}$. En la figura 1-12 se muestra el perfil de durezas de una aleación Ti-6Al-4V endurecida mediante nitruración por plasma [114].

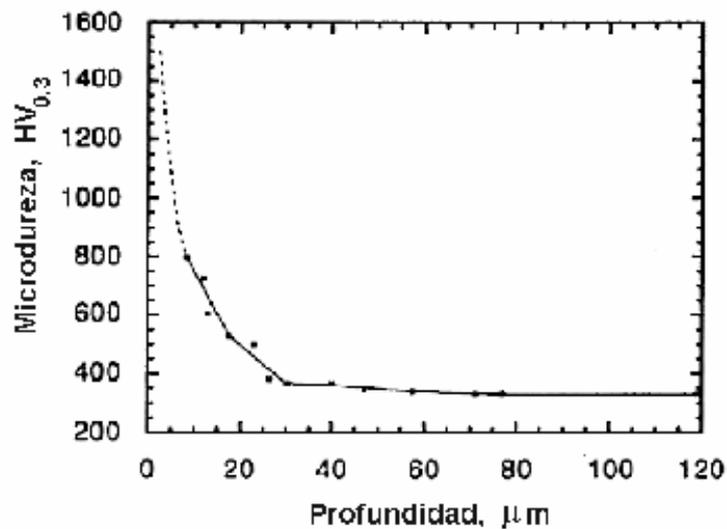


Figura 1-12: Endurecimiento de una aleación Ti-6Al-4V mediante nitruración por plasma [114].

Por otra parte, también se han realizado tratamientos en baños de sales en los cuales el Titanio se sumerge en un baño de sales de cianuros a temperaturas de $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante un tiempo de 2 horas [119]. En este proceso el Carbono y el Nitrógeno se difunden en la superficie del Titanio, obteniéndose durezas superficiales entre 750 y 800 HV .