

TESIS DOCTORAL

Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas

Daniel Rodríguez Rius

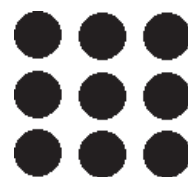
Memoria de Tesis presentada para optar
al grado de Doctor Ingeniero
por la Universitat Politècnica de Catalunya

Dirigida por el Dr. Francisco Javier Gil Mur
Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica
E.T.S. d'Enginyeria Industrial de Barcelona
Universitat Politècnica de Catalunya

Octubre 1999



E.T.S.E.I.B.



UPC

A mi familia

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera destacar mi agradecimiento al *Dr. Francisco Javier Gil* por su dirección y dedicación a este trabajo, por sus palabras de ánimo para la realización de esta tesis, así como por su amistad y colaboración infatigables mostradas durante todos estos años.

Al *Dr. Josep Anton Planell*, por el soporte y confianza mostrado todos estos años, desde que me ofreció la oportunidad de realizar esta Tesis en el grupo de investigación de Biomateriales, de una gran calidad científica e, incluso más importante, humana.

Al *Dr. José M^a Manero*, por sus ánimos, consejos y colaboración más allá del deber en todos los aspectos, hasta los más “microscópicos”, de esta Tesis.

Al *Dr. Ibrahim Khairoun*, por su amistad durante la realización de esta Tesis, y su ayuda para superar los momentos difíciles.

A todos los integrantes del grupo de investigación de Biomateriales: la *Dra. M^a Pau Ginebra* y el *Dr. Enrique Fernández* por sus útiles comentarios, a mis compañeros de fatigas: *Conrado Aparicio*, *Jerôme Clément* y *Javier Peña*, por su amistad y colaboración, y a los estudiantes que en algún momento me han ayudado: *Ferran Curulla* y *Enrique Sánchez*.

A *Montserrat Marsal*, del Servicio de Microscopia Electrónica del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, por su amistad y colaboración en los trabajos de investigación realizados en el Servicio.

A todos los integrantes del Servicio de Fatiga, en especial al *Dr. Marc Anglada* y al *Dr. Antonio Mateo* en la realización de los ensayos de fatiga y disposición para resolver todas las dudas.

Finalmente, quisiera agradecer al resto de personal del Departamento que, sin haber tenido una relación directa con este trabajo, han facilitado con su compañerismo el trabajo día a día.

De las personas que no pertenecen al Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, quisiera dar también las gracias a:

Al *Dr. Mário Barbosa*, del *Instituto Nacional de Engenharia Biomédica (INEB)* de Oporto (Portugal) por permitirme realizar dos estancias de trabajo en el Instituto; al *Dr. Carlos Fonseca*, del mismo Instituto, por su infatigable ayuda, colaboración y resolución de las dudas surgidas durante los estudios de electroquímica realizados allí, así como al resto del personal y estudiantes del INEB, por su cálida acogida y ayuda brindada durante mis estancias de trabajo.

Al *Dr. Eduardo Jorge* y a *Roberto García*, del Departamento de Cirugía Experimental del Hospital Puerta de Hierro de Madrid, así como al *Dr. Agustín Zapata*, del Departamento de Biología de la Universidad Complutense de Madrid, por su desinteresada colaboración, comentarios y útiles explicaciones en los estudios de biocompatibilidad mostrados en esta Tesis, así como a la *Dra. Maite Larrea*, del Departamento de Espectrofotometría de la Universidad Complutense de Madrid, por los análisis de liberación de iones realizados.

A la empresa *Technalloy*, ya que sin su amable donación de material esta Tesis no hubiera sido posible.

*Cualquier tecnología suficientemente avanzada
es indistinguible de la magia*

Tercera Ley de Clarke

Índice general

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	3	2.2.6 Estudio de las propiedades tribológicas	28
1.1 El titanio y sus aleaciones	3	2.2.6.1 Desgaste abrasivo	28
1.1.1 Introducción	3	2.2.6.2 Estudio del desgaste mediante ensayos <i>pin-on-disk</i>	28
1.1.1.1 Historia	3	2.3 Resultados	29
1.1.1.2 Propiedades	4	2.3.1 Obtención de la capa nitrurada	29
1.1.2 Características de las aleaciones de titanio	4	2.3.2 Medición de la dureza	29
1.1.2.1 Efecto de los aleantes	4	2.3.3 Ensayos tribológicos	32
1.1.2.2 Clasificación de las aleaciones	5	2.3.3.1 Ensayos de desgaste abrasivo	32
1.1.3 El titanio cp	5	2.3.3.2 Ensayos de desgaste <i>pin-on-disk</i>	32
1.1.3.1 Microestructuras	6	2.4 Discusión	35
1.1.4 La aleación Ti6Al4V	7	2.4.1 Medición de la dureza	35
1.1.4.1 Microestructuras	7	2.4.1.1 Modelo teórico del incremento de la dureza	35
1.1.4.1.1 Microestructura equiaxial	8	2.4.1.2 Incremento de dureza	35
1.1.4.1.2 Microestructura martensítica	8	2.4.2 Ensayos tribológicos	37
1.1.4.1.3 Microestructura laminar	9	2.4.2.1 Modelo teórico del desgaste	37
1.1.4.1.4 Microestructura bimodal	9	2.4.2.2 Ensayos de desgaste abrasivo	39
1.2 El problema del desgaste en las aleaciones de titanio en aplicaciones biomédicas	9	2.4.2.3 Ensayos de desgaste <i>pin-on-disk</i>	40
1.3 Tratamientos superficiales de las aleaciones de titanio	10	2.5 Optimización del tratamiento	44
1.3.1 Metalurgia de los nitruros de titanio	10	Referencias	46
1.3.2 Implantación iónica	11	CAPÍTULO 3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MICROESTRUCTURAL	47
1.3.3 Deposición por plasma	12	3.1 Introducción	47
1.3.4 Tratamiento por láser o por haz de electrones	12	3.1.1 Caracterización microestructural	47
1.3.5 Deposición física en fase vapor	14	3.1.1.1 Capa nitrurada	47
1.3.6 Otros tratamientos	16	3.1.1.2 Modificaciones producidas por difusión de nitrógeno en la microestructura	47
1.4 Nitruración termoquímica	16	3.1.1.3 Efecto del tratamiento térmico en la microestructura	48
1.4.1 Introducción	16	3.1.2 Caracterización química	48
1.4.2 Antecedentes	17	3.1.3 Cinética de nitruración	48
1.5 Estudios realizados	18	3.2 Materiales y métodos	48
1.5.1 Justificación del estudio	18	3.2.1 Materiales	48
1.5.2 Resumen de los estudios realizados	19	3.2.2 Diseño factorial de experimentos	48
Referencias	19	3.2.3 Técnicas empleadas	49
CAPÍTULO 2 OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DE NITRURACIÓN	23	3.2.3.1 Rugosimetría	49
2.1 Introducción	23	3.2.3.2 Microscopía óptica	49
2.1.1 El tratamiento termoquímico de nitruración	23	3.2.3.3 Análisis de imagen	50
2.1.2 Criterio de optimización	23	3.2.3.4 Microscopía electrónica de barrido	50
2.1.3 El desgaste en sistemas tribológicos de aplicación biomédica	23	3.2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión	50
2.2 Materiales y métodos	24	3.2.3.6 Difracción de rayos X	51
2.2.1 Material utilizado	24	3.2.3.6.1 Equipo utilizado	51
2.2.2 Tratamiento termoquímico de nitruración	25	3.2.3.6.2 Identificación de las fases cristalinas	51
2.2.2.1 Elementos usados	25	3.2.3.6.3 Fundamento teórico del cálculo de espesores de capas de nitruros	51
2.2.2.2 Preparación de las muestras a tratar	26	3.2.3.6.4 Fundamento teórico del cálculo de la concentración de nitrógeno en titanio	53
2.2.2.3 Procedimiento de tratamiento	26	3.2.3.7 Espectroscopia Auger	55
2.2.2.4 Control de calidad del tratamiento de nitruración	26	3.2.3.7.1 Introducción	55
2.2.3 Variables estudiadas	26	3.2.3.7.2 Aplicación de la espectroscopia electrónica Auger a la caracterización de los materiales estudiados	55
2.2.4 Diseño factorial de experimentos	27		
2.2.5 Medición de la dureza	27		

3.2.3.7.3 <i>Condiciones del análisis</i>	58	5.2.2 Diseño factorial de experimentos	97
3.2.3.7.4 <i>Preparación de las muestras para espectroscopia Auger</i>	58	5.2.3 Técnicas empleadas	97
3.2.3.7.5 <i>Estudio de los resultados</i>	58	5.2.3.1 Curvas E-t	98
3.3 Resultados	59	5.2.3.2 Curvas de polarización	98
3.3.1 Caracterización microestructural	59	5.2.3.3 Espectroscopia de impedancias	98
3.3.1.1 Rugosidad de la capa	59	5.3 Resultados	100
3.3.1.2 Espesor de la capa	61	5.3.1 Curvas E-t	100
3.3.1.3 Morfología y tamaño de grano en la capa	63	5.3.2 Curvas de polarización	100
3.3.1.4 Modificaciones en el material tratado	63	5.3.3 Espectroscopia de impedancias	106
3.3.2 Caracterización química	66	5.4 Discusión	110
3.3.2.1 Capa nitrurada	66	5.4.1 Curvas E-t	110
3.3.2.2 Matriz enriquecida	71	5.4.2 Curvas de polarización	110
3.3.2.3 Existencia de nitruros en el titanio modificado	72	5.4.3 Espectroscopia de impedancias	111
3.3.3 Cinética de nitruración	73	Apéndice A. Resultados gráficos de las simulaciones de los espectros EIS	113
3.4 Discusión	75	Referencias	118
3.4.1 Caracterización microestructural	75	 CAPÍTULO 6 ESTUDIO DE LA BIOCOMPATIBILIDAD	119
3.4.2 Caracterización química	76	6.1 Introducción	119
3.4.3 Cinética de nitruración	78	6.1.1 Liberación de iones	120
Referencias	79	6.1.1.1 Estudios realizados in vitro	120
 CAPÍTULO 4 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	81	6.1.1.2 Estudios realizados in vivo	120
4.1 Introducción	81	6.1.1.3 Justificación de los estudios realizados	121
4.1.1 Propiedades mecánicas a tracción	81	6.1.2 Estudios histológicos	121
4.1.2 Comportamiento a fatiga	82	6.1.2.1 Efecto de prótesis e implantes en la histología de los tejidos	121
4.1.3 Fractografía	85	6.1.2.2 Estudios realizados in vitro	122
4.2 Materiales y métodos	86	6.1.2.3 Estudios realizados in vivo	122
4.2.1 Materiales	86	6.1.2.4 Justificación de los estudios realizados	122
4.2.1.1 Mecanizado	86	6.2 Materiales y métodos	123
4.2.1.2 Pulido	87	6.2.1 Materiales	123
4.2.1.3 Tratamiento térmico	87	6.2.2 Diseño de experimentos	123
4.2.2 Diseño factorial de experimentos	87	6.2.3 Modelo animal	123
4.2.3 Ensayos de tracción	87	6.2.4 Protocolo de implantación y extracción	123
4.2.4 Ensayos de fatiga oligocíclica	87	6.2.5 Liberación de iones	124
4.2.5 Fractografía	87	6.2.6 Estudios histológicos	124
4.3 Resultados	88	6.3 Resultados	125
4.3.1 Propiedades mecánicas	88	6.3.1 Liberación de iones	125
4.3.2 Fatiga oligocíclica	88	6.3.2 Estudios histológicos	126
4.4 Discusión	91	6.3.2.1 Pulmón	126
4.4.1 Propiedades mecánicas	91	6.3.2.2 Riñón	128
4.4.2 Comportamiento a fatiga	92	6.3.2.3 Bazo	128
Referencias	93	6.3.2.4 Hígado	129
 CAPÍTULO 5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	95	6.4 Discusión	131
5.1 Introducción	95	6.4.1 Liberación de iones	131
5.1.1 Efecto de la electroquímica de los metales en los tejidos	95	6.4.2 Estudios histológicos	132
5.1.2 Comportamiento de las aleaciones de titanio a la corrosión electroquímica	95	Referencias	132
5.1.3 Propiedades electroquímicas de los nitruros de titanio	96	 CAPÍTULO 7 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	135
5.2 Materiales y métodos	96	7.1 Conclusiones	135
5.2.1 Materiales	96	7.2 Perspectivas futuras	136
5.2.1.1 Preparación de las muestras	96	 BIBLIOGRAFÍA GENERAL	137
5.2.1.2 Medio y condiciones de ensayo	97		

