

Capítulo

1

Introducción

1.1 EL TITANIO Y SUS ALEACIONES

1.1.1 Introducción

La idea de usar materiales preparados o fabricados por el hombre para suplir o reemplazar órganos o tejidos deteriorados del cuerpo humano se remonta muy atrás en la historia. Se conocen intentos de reemplazar dientes perdidos por marfil o dentina animal en culturas tan antiguas como la egipcia o la inca [Bal88, Rin85]. Sin embargo, sólo en la segunda mitad de este siglo se han puesto a disposición del médico y del ingeniero métodos objetivos para la evaluación de las propiedades de los materiales a usar [Dri87].

Actualmente, la necesidad de encontrar materiales más fiables para su uso como biomateriales, en especial en relación a las propiedades mecánicas, ha conducido a la utilización, además de otros materiales, de metales y aleaciones con una excelente biocompatibilidad, pasividad química extrema y propiedades adecuadas para un buen comportamiento a largo plazo [Lem93]. Los materiales más destacados por su uso como biomateriales son los aceros inoxidables, las aleaciones CoCr y diversas aleaciones de titanio. De los materiales citados, esta Tesis Doctoral se centra en el titanio comercialmente puro y la aleación Ti6Al4V, dado que son los más empleados como biomateriales dentro de las aleaciones de titanio, si bien es necesario indicar que existen otras aleaciones biocompatibles basadas en el titanio, como la aleación Ti6Al7Nb o la Ti13Nb13Zr.

1.1.1.1 Historia

El titanio fue descubierto en 1791. Es el noveno elemento más abundante en la corteza de la Tierra, con una concentración media del 0,8% en peso, si bien su existencia en concentraciones que permitan una extracción económicamente viable no es muy frecuente, excepto como rutilo (TiO_2) e ilmenita ($\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$). Debido a su elevada reactividad, no se obtuvo una muestra

impura hasta 1887. A pesar de que se intentó obtener este metal en forma pura durante mucho tiempo, ello no se logró hasta el año 1910, mediante la reducción del compuesto TiCl_4 con sodio, si bien las cantidades obtenidas eran muy reducidas.

En 1937 Kroll desarrolló un proceso para la obtención de titanio consistente en la reducción del compuesto tetracloruro de titanio con magnesio en una atmósfera de argón para evitar la oxidación. Este fue el primer proceso que permitió la obtención de cantidades apreciables de titanio puro, y es el método utilizado en la actualidad [Pol95].

En la década de los años cincuenta el gobierno de los EUA potenció los estudios relativos al titanio y a sus aleaciones, ya que, debido a sus excelentes propiedades, caracterizadas por una densidad reducida, una excelente relación resistencia mecánica/densidad y un buen comportamiento a altas temperaturas, las aleaciones del titanio constituyen un material muy útil en los campos de la industria aeroespacial y militar.

En la década de los sesenta se amplió su uso a otras aplicaciones, como la industria química, debido a su excelente resistencia a la corrosión [Pea96]. Esta resistencia es causada por una capa de pasivado formada por óxidos de titanio, que se forman espontáneamente en la superficie del titanio al entrar en contacto con la atmósfera. Otras aplicaciones estudiadas del titanio y sus aleaciones son las aplicaciones estructurales en ambientes salinos, por su resistencia a la corrosión [Pea96, Nak98] y en el campo de los biomateriales [Kub83], gracias a su excelente biocompatibilidad.

Actualmente el titanio se utiliza principalmente en la industria aeroespacial, en la industria química y en aplicaciones médicas, entre otras. Cabe destacar que sólo un 10% de la producción total se destina a la obtención de titanio en forma metálica. El 90% se destina a la fabricación de dióxido de titanio, el cual es usado en forma de pintura protectora antióxido. Del 10% restante, el 50% es utilizado para la fabricación de la aleación Ti6Al4V [Don89].

1.1.1.2 Propiedades

El titanio es un elemento de transición, como el hierro, el níquel o el cobalto, cuya estructura electrónica presenta una capa *d* incompleta. Dicha estructura electrónica permite que el titanio forme soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales, con un factor de tamaño atómico de hasta un 20%. Desde un primer momento, ha sido clasificado como metal ligero, a pesar de que su densidad de $4,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ es casi el doble de la densidad del aluminio, debido a su excelente relación entre resistencia mecánica/densidad. La tabla 1.1 muestra un resumen de sus propiedades físicas.

Tabla 1.1 Propiedades físicas del titanio.

Número atómico	22
Peso atómico	$47,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Volumen atómico	$10,6 \text{ \AA}^3$
Radio covalente	$1,32 \text{ \AA}$
Primer potencial de ionización	$6,83 \text{ eV}$
Valencia	2, 3, 4
Punto de fusión	$1.670^\circ \pm 5^\circ \text{ C}$
Punto de ebullición	3.260° C
Estructura cristalina	α (HCP) para $T < 882^\circ \text{ C}$ β (BCC) para $T > 882^\circ \text{ C}$
Parámetros de red cristalina	α : $a = 0,295 \text{ nm}$; $c = 0,468 \text{ nm}$ β : $a = 0,332 \text{ nm}$ (a 900° C)
Temperatura de transición α - β	$882^\circ \pm 2^\circ \text{ C}$
Densidad	fase α (20° C): $4,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ fase β (885° C): $4,35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Capacidad calorífica	$523 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$
Conductividad térmica	$17 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$
Coefficiente de expansión térmica (a 20° C)	$8,41 \times 10^{-6}/^\circ \text{ C}$
Conductividad eléctrica (relativa al cobre)	0,031
Resistividad eléctrica	$0,0026 \Omega\cdot\text{m}$
Susceptibilidad magnética (K)	$1,25 \times 10^{-6}$

El titanio metálico puro es un metal blanco y lustroso. Presenta una excelente resistencia a la corrosión, ya que soporta el ataque de los ácidos inorgánicos, de la mayoría de orgánicos y del cloro húmedo. Sin embargo, reacciona muy rápidamente con el oxígeno, el nitrógeno, el hidrógeno y el carbono. Dicha reactividad depende fuertemente de la temperatura. A altas temperaturas, la reactividad del titanio aumenta exponencialmente. Esta propiedad es especialmente visible con la extrema reactividad del titanio con el oxígeno y otros elementos a altas temperaturas. Con grandes intervalos de tiempo y altas temperaturas (mayores de 700° C), los gases llegan a difundirse en la red cristalina del titanio [Han94].

Entre otras propiedades cabe destacar su alto punto de fusión, indicio de las posibilidades de uso de este metal en condiciones de trabajo a altas temperaturas, como fuselajes de avión o álabes de turbinas de gas. También son destacables sus bajos coeficientes de conductividad y dilatación térmica.

Todos los estudios realizados hasta la fecha muestran que la biocompatibilidad del titanio es excelente

[Han94]. Esta propiedad, unida al elevado ratio resistencia mecánica/peso, a su bajo módulo de elasticidad y su resistencia a la corrosión, lo convierten en un metal excelente para su uso en prótesis articulares, implantes dentales y en otras aplicaciones en Medicina.

1.1.2 Características de las aleaciones de titanio

El titanio es el único metal ligero que presenta dimorfismo, ya que en estado puro su estructura compacta hexagonal (fase α) presenta una transformación alotrópica a 882° C , pasando a una microestructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β) [Han94]. En equilibrio, la estructura β es inestable a temperaturas menores a 882° C , descomponiéndose de nuevo en la fase α al enfriar el titanio por debajo de la temperatura de transición (figura 1.1).

Esta transformación ofrece la posibilidad de obtener aleaciones con microestructuras de tipo α , β ó α/β , dependiendo de los elementos aleantes que estabilizan una u otra fase.

Según la capacidad de los aleantes de estabilizar la fase α ó 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 manipulación de estas variaciones cristalográficas mediante adición de aleantes y procesos termomecánicos da lugar a un amplio rango de aleaciones y propiedades.

1.1.2.1 Efecto de los aleantes

Los elementos que estabilizan la fase α son aquellos que incrementan la temperatura a la cual la fase α es estable. El diagrama de equilibrio del titanio con estos aleantes se muestra en la figura 1.2. Los elementos más

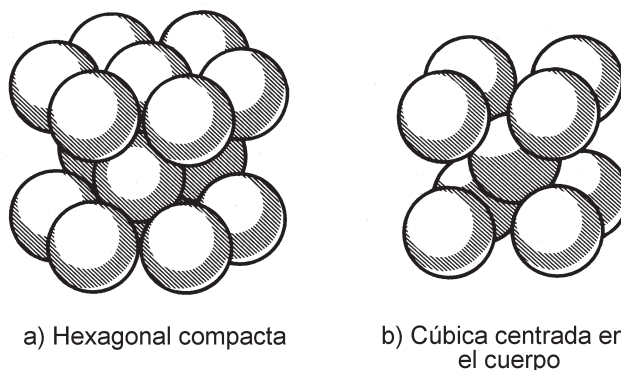


Figura 1.1 Estructuras cristalinas.

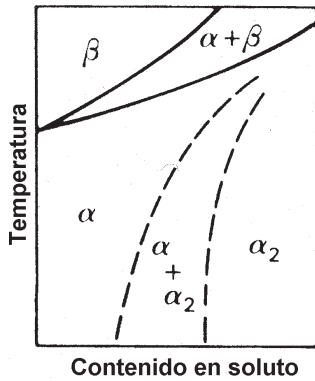


Figura 1.2 Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento α-estabilizante.

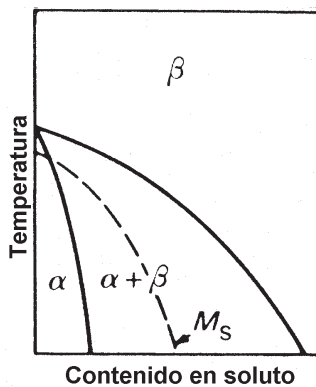


Figura 1.3 Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento β-estabilizante.

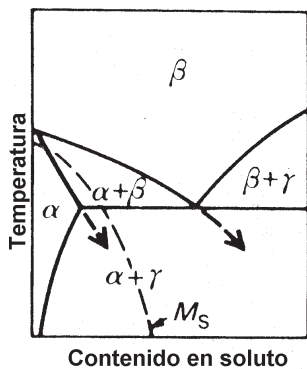


Figura 1.4 Diagrama de equilibrio del titanio con un elemento β-eutectoide.

importantes que se comportan de esta manera son el aluminio, el oxígeno, el carbono, y el nitrógeno.

Los elementos que estabilizan la fase β son los que permiten que sea estable a temperaturas menores de la temperatura de β-transus (figura 1.3). Destacan como aleantes β el vanadio, el molibdeno y el tántalo.

Otro grupo de aleantes que estabilizan la fase β son los que forman sistemas eutectoides con el titanio (figura 1.4). Entre estos aleantes destacan el hierro, el manganeso, el cromo, el cobalto, el níquel, el cobre y el silicio.

Dentro de las aleaciones β-eutectoides, la adición de pequeñas cantidades de cobre en el titanio permite la obtención de una aleación que responde al tratamiento de envejecimiento, ya que la solubilidad del cobre en el titanio a temperatura ambiente es muy reducida. Por ello, esta aleación puede ser forjada en frío en una condición relativamente dúctil, y ser posteriormente endurecida mediante un tratamiento térmico de envejecimiento.

1.1.2.2 Clasificación de las aleaciones

A partir de los diagramas de equilibrio que presenta el titanio aleado con diferentes aleantes, la realización de una clasificación de las aleaciones de titanio es inmediata, según el tipo de fase que presenta la estructura de la aleación a temperatura ambiente.

Se denominan aleaciones α aquellas aleaciones que presentan una estructura α a temperatura ambiente. El efecto de los aleantes usados en estas aleaciones es generalmente el de producir un aumento de la temperatura de β-transus. El titanio comercialmente puro (cp) se clasifica dentro de este grupo.

Las aleaciones β son aquellas en las que la estructura a temperatura ambiente es fase β. El efecto del aleante es conseguir estabilizar la fase β de la aleación a temperatura ambiente.

Se denominan aleaciones α/β a aquellas aleaciones de titanio en las que la estructura del material consiste en una mezcla de fase α y fase β. La aleación Ti6Al4V se clasifica dentro de este grupo.

1.1.3 El titanio cp

La elevada reactividad del titanio dificulta la obtención del metal puro, por lo que en aplicaciones comerciales se trabaja con titanio denominado comercialmente puro (cp), con diferentes niveles de impurezas presentes en su composición. La normativa de la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) clasifica el titanio cp en cuatro grados, definidos por la concentración presente de otros elementos, como se muestra en la tabla 1.2.

Esta elevada reactividad del titanio con el oxígeno origina la rápida formación de una capa superficial de óxido. Los óxidos formados van desde el TiO hasta el Ti₇O₁₂, cada uno de los cuales muestra una gradación

Tabla 1.2 Clasificación del titanio según la norma ASTM F67.

	Composición [wt%]					
	N	C	O	Fe	H	Ti
Grado 1	0,03	0,10	0,18	0,20	0,0125	bal.
Grado 2	0,03	0,10	0,25	0,30	0,0125	bal.
Grado 3	0,05	0,10	0,35	0,30	0,0125	bal.
Grado 4	0,05	0,10	0,40	0,50	0,0125	bal.

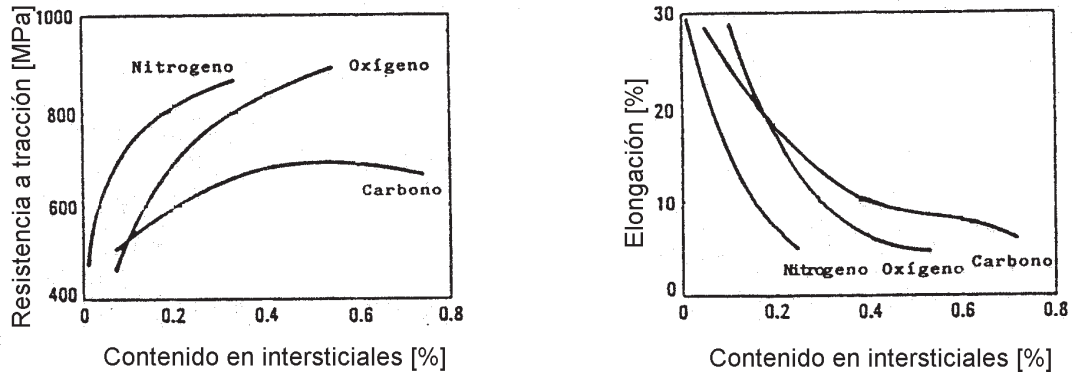


Figura 1.5 Variación de las propiedades mecánicas del titanio con la concentración de impurezas.

diferente, y para capas delgadas, muestran una superficie multicolorada. Esta capa de óxido, si bien es muy delgada, también es sumamente impermeable. De esta forma, el metal queda protegido por una capa inerte que lo protege de la corrosión. Esta notable propiedad hace del titanio un material ideal para su uso en ambientes corrosivos.

Las propiedades mecánicas del titanio también dependen fuertemente de su grado de pureza, como se puede apreciar en la Figura 1.5.

Por ello, las propiedades mecánicas del titanio metal y las del titanio comercialmente puro presentan ciertas diferencias, debidas básicamente a las variaciones de la concentración química de los diferentes grados mostrada en la tabla 1.2. Las propiedades mecánicas para los distintos grados se muestran en la tabla 1.3.

Al observar los valores de la Tabla 1.3, se puede constatar que la resistencia máxima a fractura aumenta con la adición de elementos aleantes en la red cristalina del titanio, si bien también se produce una disminución de la elongación. También es posible, como se ha comentado, realizar tratamientos térmicos con transformación total o parcial, y endurecer por acritud.

Sin embargo, sus propiedades mecánicas son limitadas para ciertas aplicaciones. Por ello, su uso como biomaterial se centra en el campo de los implantes y equipamiento odontológico, así como recubrimiento poroso para otras aleaciones de titanio.

1.1.3.1 Microestructuras

Al igual que en todas las aleaciones monofásicas, la microestructura del titanio cp depende del trabajado en frío y del proceso de recocido realizado. Además, si se enfría el material desde temperaturas superiores a

la temperatura de β -transus, la microestructura también es influenciada por la velocidad de enfriamiento. Todos estos factores hacen posible la obtención de tres microestructuras diferentes del titanio cp [Pol95].

La microestructura equiaxial se obtiene cuando el titanio es trabajado en frío y recocido a temperaturas inferiores a la de β -transus. El tamaño de grano obtenido tiende a ser reducido ya que el crecimiento de grano se ve inhibido por las relativamente bajas temperaturas de trabajo y por la presencia de impurezas en los límites de grano con efecto de anclaje. También es habitual la presencia de maclas. Una ejemplo de esta microestructura se presenta en la figura 1.6.

Un enfriamiento rápido desde temperaturas superiores a la temperatura de β -transus producen una microestructura martensítica con celda hexagonal, denominada fase α' , en la que los granos originales de fase β quedan perfectamente delimitados. La martensita se forma por una transformación masiva, por lo que, si bien la densidad de dislocaciones es elevada, casi no hay presencia de maclas. A diferencia de los aceros, el efecto de endurecimiento producido por la martensita es reducido, debido al gran tamaño de grano y a la inexistencia de supersaturación por átomos intersticiales. Un ejemplo de esta microestructura se muestra en la figura 1.7.

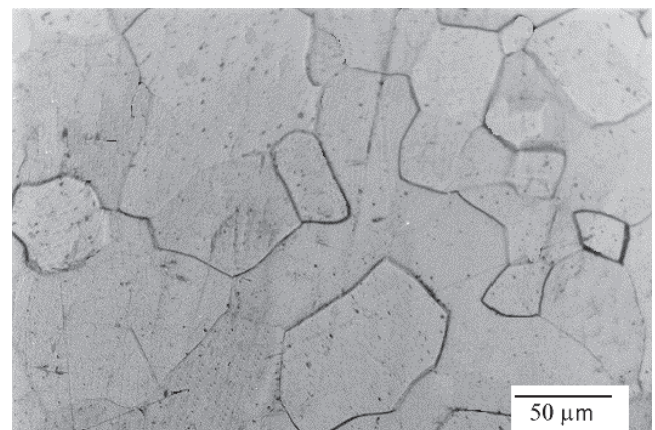


Figura 1.6 Microestructura equiaxial del titanio cp de grado tres.

Tabla 1.3 Propiedades mecánicas de los cuatro grados de titanio cp.

Grado	Resistencia a la tracción [MPa]	Límite elástico [MPa]	Elongación [%]
1	240	170	24
2	345	275	20
3	450	380	18
4	550	483	15

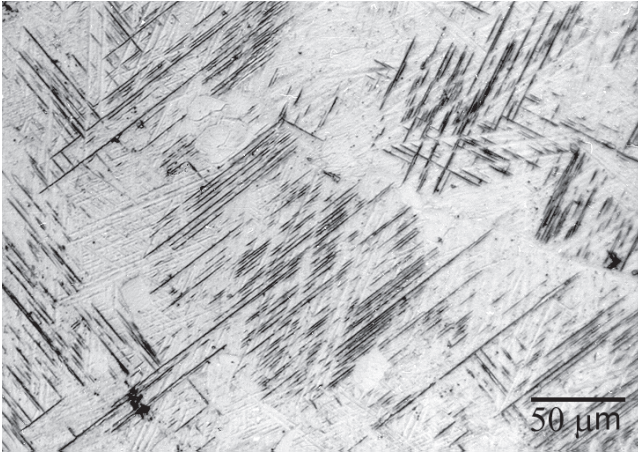


Figura 1.7 Microestructura martensítica del titanio cp de grado tres.

La tercera microestructura se obtiene por enfriamiento lento desde temperaturas superiores a la de β -transus, lo que da lugar a que la fase α se forme en forma de placas llamadas de Widmanstätten, como las mostradas en la figura 1.8. En 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.

1.1.4 La aleación Ti6Al4V

El Ti6Al4V es la aleación de titanio de uso más común, tal y como se ha indicado anteriormente. Su formulación varía ligeramente según el estándar o el fabricante escogido. En la tabla 1.4 se presenta una comparación de los márgenes para la composición del Ti6Al4V por diferentes normativas.

Cuanto mayor es el contenido en oxígeno, nitrógeno, aluminio o vanadio, mayor es la resistencia, y a la inversa, cuanto menor es su contenido, mayor es la tenacidad a fractura, la ductilidad, la resistencia a la



Figura 1.8 Microestructura Widmanstätten del titanio cp de grado tres.

Tabla 1.4 Composición del Ti6Al4V.

	Composición [wt%]							
	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
UNE-7301	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	bal.
ISO 5832-3	5,5-6,75	3,5-4,5	0,30	0,08	0,20	0,05	0,015	bal.
ASTM F136	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	bal.

corrosión inducida por tensión y la velocidad de propagación de grieta.

El Ti6Al4V se usa frecuentemente con una microestructura *mill-annealed*, la cual presenta una buena combinación de resistencia, tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga. El límite elástico mínimo varía desde 760 a 895 MPa, dependiendo del proceso, tratamiento térmico y composición química (principalmente oxígeno) del material.

Al enfriar lentamente desde temperaturas donde todo el material está en fase β , se genera una estructura laminar de placas α de Widmanstätten, con una mayor tenacidad a fractura y mayor resistencia a la corrosión inducida por tensión y a la fluencia, y una menor velocidad de propagación de grieta. A veces se realiza un recocido de recristalización en los materiales trabajados, el cual mejora la ductilidad y la vida a fatiga.

Las aleaciones α/β permiten obtener una estructura martensítica α' al ser enfriadas rápidamente desde temperaturas superiores a la temperatura de β -transus, o bien $\alpha'+\alpha$ si se enfría desde 900°-1.000° C. Estas estructuras sirven como punto de partida a diferentes tratamientos térmicos.

1.1.4.1 Microestructuras

Como aleación α/β , el Ti6Al4V puede presentar diferentes composiciones de fases α y β , dependiendo del tratamiento térmico y del contenido en elementos intersticiales. Los parámetros típicos de red para la fase α (HC) en el Ti6Al4V son $a = 2,925 \text{ \AA}$, $c = 4,670 \text{ \AA}$. Estos parámetros pueden variar ligeramente, ya que dependen de la composición química de la fase α . La fase β es estable a temperatura ambiente sólo si está enriquecida con más de un 15% en peso de vanadio. Este enriquecimiento se obtiene al enfriar lentamente por debajo de 750° C, y se suele conseguir un 10% de fase β . El parámetro de red para la fase β (BCC) en condiciones estables es $a = 3,190 \text{ \AA}$. Al igual que la fase α , este parámetro varía con el contenido en aleantes.

El Ti6Al4V puede adquirir gran variedad de microestructuras, según el tratamiento termomecánico empleado. La microestructura se puede clasificar en varias categorías, destacando la equiaxial, la martensítica, la laminar y la bimodal (mezcla de equiaxial y laminar) [Han94, Pol95].

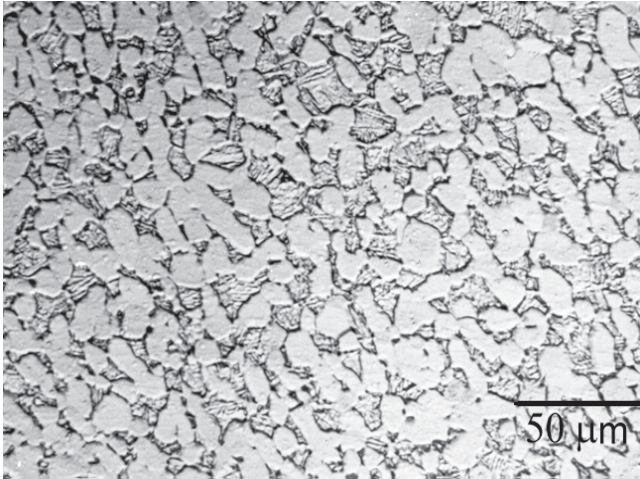


Figura 1.9 Microestructura *mill-annealed* del Ti6Al4V.

1.1.4.1.1 Microestructura equiaxial

Las estructuras equiaxiales se obtienen tras trabajar mecánicamente el material en el rango de temperaturas $\alpha+\beta$. Un recocido posterior a temperaturas menores a la temperatura de inicio de martensita (por ejemplo 700° C) produce una microestructura formada por granos finos de α y β , denominada *mill-annealed* (figura 1.9), si bien esta estructura depende mucho del trabajado previo del material. Durante el proceso de recocido, la microestructura consta de fase α primaria y de fase β . Al enfriar el material, la fase α primaria no transforma, por lo que mantiene su morfología original, pero la fase β sí que se transforma, con la estructura final dependiente de la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de recocido.

Si la temperatura de recocido es más alta, la fase β se transforma a fase α secundaria con estructura laminar, y se obtiene una estructura formada por granos α y re-



Figura 1.10 Microestructura dúplex del Ti6Al4V.

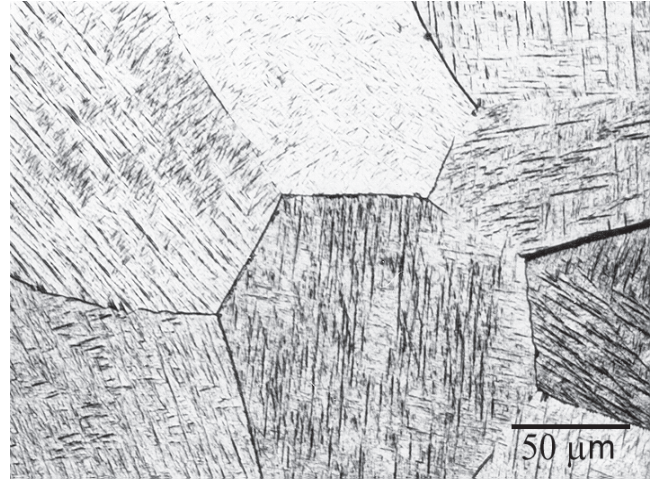


Figura 1.11 Microestructura martensítica del Ti6Al4V.

giones laminares finas, denominadas con el término ' β -transformada', si bien el término se refiere a paquetes laminares de α secundaria. La estructura así obtenida se denomina microestructura dúplex (figura 1.10).

1.1.4.1.2 Microestructura martensítica

La estructura martensítica se obtiene por enfriamiento rápido o temple desde temperaturas superiores a β -transus, lo que genera la estructura de transformación masiva martensita o fase α' . Esta microestructura, mostrada en la figura 1.11, es acicular o finamente laminar y tiene parámetros de red similares a los de la fase α .

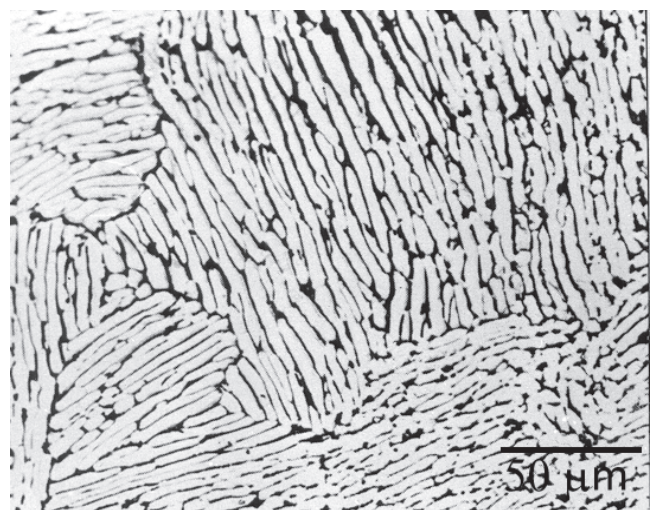


Figura 1.12 Microestructura Widmanstätten del Ti6Al4V.

1.1.4.1.3 Microestructura laminar o de Widmanstätten

Las estructuras laminares o de Widmanstätten se obtienen por enfriamiento lento desde temperaturas superiores a β -transus hasta la región bifásica mostrada en el diagrama 1.3. La ralentización del proceso de enfriamiento permite una difusión controlada entre las fases α y β cuando la temperatura disminuye por debajo de β -transus y la fase α comienza a nuclear en los bordes de grano β , produciéndose un crecimiento de la fase α en forma de láminas, como puede observarse en la figura 1.12. La estructura laminar resultante se compone de gruesas placas de fase α y finas placas de fase β , unidas formando paquetes o colonias. Esta estructura es llamada fase α laminar, estructura de Widmanstätten o bien tipo cesta.

1.1.4.1.4 Microestructura bimodal

Las microestructuras bimodales consisten en granos α aislados en una matriz β transformada. Se obtienen con un recocido a 950° C, seguido de un temple en agua, y un envejecimiento a 600° C. Se consigue entonces un grano α de 15–20 μm de diámetro aislado por fase β retransformada. Sin embargo, si se envejece a 650° C se produce la descomposición precipitados de la fase β en granos de fase α .

1.2 EL PROBLEMA DEL DESGASTE EN LAS ALEACIONES DE TITANIO EN APLICACIONES BIOMÉDICAS

A pesar de las atractivas propiedades que presentan las aleaciones de titanio, su uso generalizado en aplicaciones de ingeniería se ha visto impedido por la baja resistencia al desgaste que presentan estos materiales.

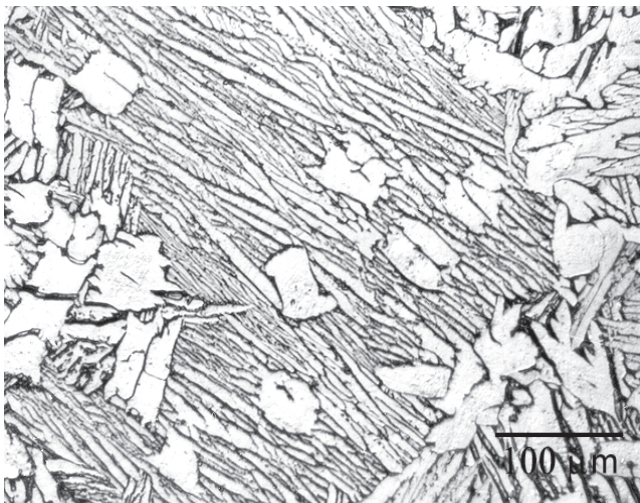


Figura 1.13 Microestructura bimodal del Ti6Al4V.

En el caso de las aplicaciones biomédicas, este hecho dificulta su uso en el campo de las prótesis articulares y otras aplicaciones donde el material se ve sometido a fricción. Las causas principalmente citadas de este pobre comportamiento son [Bel94, Blo97]:

1. La configuración electrónica. Cuanto menor es el valor estructural de la capa d electrónica, tanto más activo es el metal y mayor es el coeficiente de fricción. El titanio sólo posee un electrón en la capa electrónica d , lo que lo hace muy activo.
2. La cristalografía. Las microestructuras hexagonales generalmente presentan menores coeficientes de fricción y mejores características de fricción que las cúbicas, ya que se deforman plásticamente por deslizamiento en el plano basal de máxima compacidad. Sin embargo, la fase α del titanio posee una ratio c/a de 1,587 inferior al ideal (1,633), lo que permite deslizamientos en planos prismáticos y piramidales, como el [1010], lo cual favorece la acritud.
3. Bajas resistencias a tracción y a esfuerzo cortante. Esto significa que cuando se produce una unión con otros materiales, la fractura se produce más fácilmente en el titanio que en el otro material.
4. La capa de óxido que protege al material, formada espontáneamente y de orden nanométrico, es eliminada de la superficie al producirse contacto con otro metal, lo que produce un contacto metal-metal. Este contacto, debido a la alta reactividad del titanio no protegido, puede dar lugar a soldaduras puntuales en frío, con el consiguiente aumento de la fricción.

La problemática no se reduce al hecho de tener un desgaste no deseado en el material, ya que el efecto de las partículas de desgaste en la zona de fricción como abrasivo, su efecto como acelerador de la liberación de iones por parte del material y el efecto sobre los tejidos que circundan el material producido por dichas partículas y por los iones liberados se ha demostrado que pueden tener consecuencias no deseadas [Dor90, Rog96].

En los últimos años se ha demostrado que las partículas de desgaste del polietileno de peso molecular ultra-alto (UHMWPE), material habitual para la fabricación de acetábulos en prótesis de cadera, así como las partículas de desgaste metálicas, pueden llegar a producir la llamada “enfermedad de las partículas”: una reacción a cuerpo extraño por parte de los histocitos y la producción de células gigantes multinucleadas, las cuales se hallan relacionadas con una osteolisis progresiva del hueso en torno a la prótesis. Esta cadena de sucesos desemboca en un aflojamiento de la prótesis y la consiguiente necesidad de extracción y recambio de dicha prótesis [Isa92, Kub99].

El efecto producido por las partículas de desgaste no es uniforme, sino que se halla muy relacionado con el tipo de material, el tamaño de la partícula, la superficie de dicha partícula y su morfología [Hir96, Sha97].

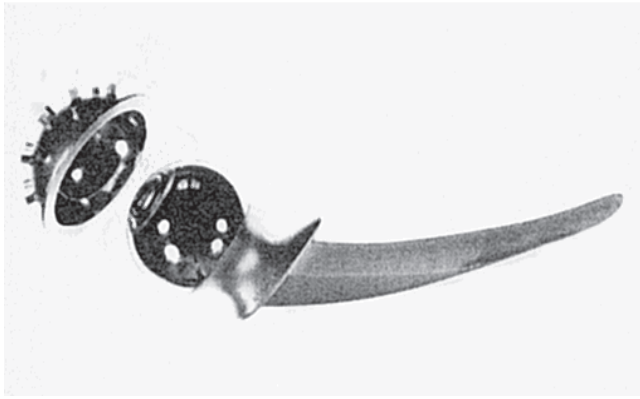


Figura 1.14 Prótesis modelo McKee.

Los estudios parecen indicar que el efecto más acusado se debe a las partículas de UHMWPE, y el menor a las partículas de Ti6Al4V, dentro de la gama de biomateriales estudiados [Kub99, Sha97].

La evidencia del efecto causado por las partículas de UHMWPE en el aflojamiento aséptico de las prótesis ha llevado a cierto número de investigadores y empresas a reconsiderar el uso de prótesis de contacto metal-metal, similares al modelo de prótesis McKee mostrado en la figura 1.14 [Sem97].

Los ensayos *in vitro* existentes [Sem97], así como los análisis más recientes relativos al comportamiento de prótesis de cadera metal-metal tipo Metasul® [Sie99], indican que el volumen de desgaste es menor en el caso de un contacto metal-metal que del contacto UHMWPE-metal, o que incluso del par UHMWPE-cerámica, tal y como se muestra en la figura 1.15.

Dada la excelente biocompatibilidad del titanio y la aleación Ti6Al4V, una opción evidente para evitar la aparición de la enfermedad de las partículas sería la utilización de estos materiales en contactos metal-metal. Pero como ya se ha comentado, esta posibilidad requiere encontrar una solución a los problemas del desgaste antes indicados. Las posibles soluciones son:

- a) modificación de la estructura efectiva de la capa *d*, mediante la formación de compuestos
- b) modificación de los sistemas de deslizamiento mediante formación de soluciones sólidas
- c) incremento de la resistencia del titanio mediante la adición de aleantes
- d) eliminación del titanio del sistema tribológico mediante el recubrimiento con otro material

De las posibilidades existentes, básicamente se han estudiado soluciones basadas en la modificación de la superficie de las aleaciones de titanio [Gri54, Mit64]. Destacan la deposición física en fase vapor, la deposición química en fase vapor, la implantación iónica, el rociado por plasma, tratamientos termoquímicos (difusión gaseosa y deposición por plasma), la aleación con láser o haz de electrones y la aplicación de lubricantes sólidos [Bel86, Bel94, Str91].

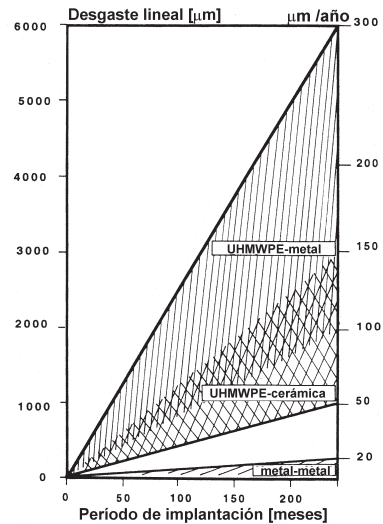


Figura 1.15 Volumen de desgaste lineal de diferentes pares de desgaste [Sie99].

La conjunción de las ventajas de disminuir el volumen de desgaste en el contacto metal-metal, junto con la reducción del coeficiente de fricción y del desgaste superficial mediante tratamientos de endurecimiento superficial, incrementan las expectativas del uso de este tipo de prótesis en el caso de pacientes con una esperanza de vida mayor de veinte años.

1.3 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES DE LAS ALEACIONES DE TITANIO

1.3.1 Metalurgia de los nitruros de titanio

Cuando se emplea nitrógeno como elemento de aportación como aleante o para la formación de compuestos, se produce un incremento de dureza superficial. Este incremento se debe a la formación de una capa de nitruros de titanio. En el caso de realizar los tratamientos a temperaturas inferiores a 1.050° C, para contenidos de nitrógeno situados entre 35% hasta valores superiores al 54% se forman nitruros δ (TiN), y para contenidos de nitrógeno situados en un estrecho rango alrededor del 33% se forman nitruros ε (Ti₂N), tal y como puede observarse en el diagrama de fases binario del Ti-N en la figura 1.16 [Wri87].

La microestructura de estos nitruros difiere de la del titanio. El nitruro δ (TiN) tiene una microestructura cúbica centrada en las caras, mientras que el nitruro ε (Ti₂N) presenta una microestructura tetragonal centrada en el cuerpo. Los parámetros se listan en la tabla 1.5. Estos nitruros presentan una dureza muy elevada, de 2.000–2.500 HV para el nitruro ε y de 3.000–3.200 HV en el caso del TiN [Soh93].

De modo resumido, las capas nitruadas presentan las siguientes características:

Tabla 1.5 Propiedades de los nitruros de titanio.

	composición (at% N)	microestructura	parámetros de red		dureza (HV)
			a	c	
TiN	35-54	fcc	0,4241	—	3.000-3.200
Ti ₂ N	33	tetragonal	0,4943	0,3036	2.000-2.500

- a) elevada dureza
- b) retención de la dureza a elevadas temperaturas
- c) gran resistencia al desgaste
- d) elevada resistencia a la corrosión
- e) bajo coeficiente de fricción
- f) la resistencia a la fatiga disminuye ligeramente
- g) buena biocompatibilidad

Dados estos buenos resultados, la mayoría de tratamientos superficiales del titanio y sus aleaciones se basan en el uso del nitrógeno como aleante de aportción.

1.3.2 Implantación iónica

La implantación iónica es una técnica común empleada desde los años ochenta para la mejora de las propiedades superficiales de los materiales tales como la dureza, el desgaste o la vida a fatiga. En este tratamiento, se aceleran iones de nitrógeno, boro, carbono u oxígeno en vacío (10^{-3} - 10^{-4} Pa) hacia el sustrato a tratar mediante un elevado potencial eléctrico (10-100 kV). Las dosis dependen del tratamiento, aunque se sitúan en los 10^{16} - 10^{18} átomos·cm⁻² [Buc87, Hu88, Joh94, Piv87, Rau93].

Al impactar en el material a tratar, los iones liberan la energía cinética que poseían, y se combinan con el sustrato formando compuestos estequiométricos, o bien se incorporan a la microestructura como elementos intersticiales. El espesor de la capa formada se sitúa entre 10 y 100 nm [Bla93, Buc87, Piv87, She82, Sio90], con una morfología columnar [Zei97] y sin modificación apreciable de la rugosidad superficial [She82].

En el caso de las aleaciones de titanio, el ion más usado es el nitrógeno, implantado a potenciales elevados (cerca de 50 kV) durante una hora, y con precalentamiento del sustrato. El endurecimiento producido en el sustrato se debe a la formación de nitruros, básicamente el nitruro δ de titanio (TiN), de muy elevada dureza, lo que produce medidas de nanodureza superiores a 2.000 HV [Mar85]. Asimismo, se han obtenido reducciones del coeficiente de fricción de 0,6 a 0,3 y un efecto compresivo en la superficie similar al obtenido por *shot peening* [Piv87, She82, Sio90] y reducciones del desgaste de dos órdenes de magnitud bajo condiciones adecuadas [Hut83].

Diversos ensayos realizados en condiciones de carga fisiológicas han dado lugar a conclusiones contradictorias. Los ensayos de Poggie *et al* [Pog94] mostraron que el volumen de desgaste del Ti6Al4V tratado con

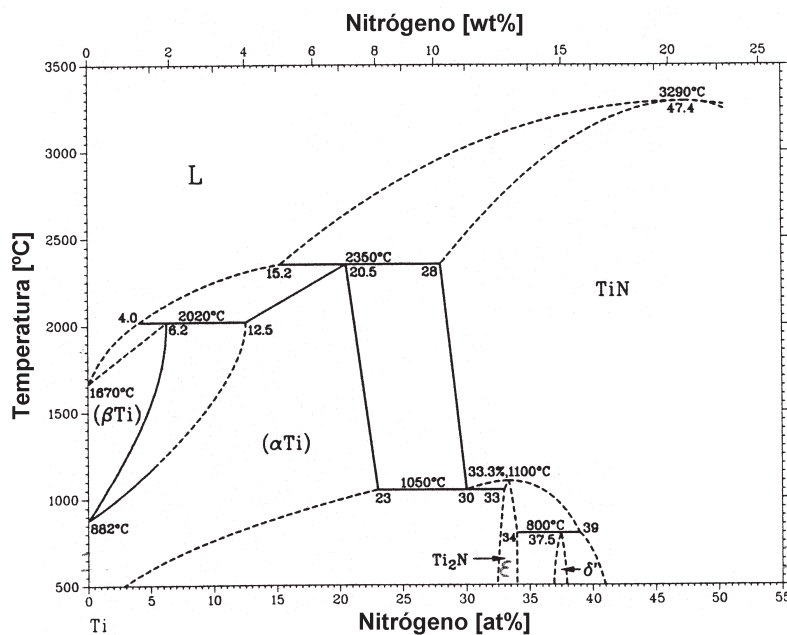


Figura 1.16 Diagrama de fases del sistema binario titanio-nitrógeno.

implantación iónica de nitrógeno presenta un comportamiento tribológico similar al del Ti6Al4V no tratado, seguramente debido al pequeño espesor de la capa nitrurada. McKellop *et al* [Lau91, McK90, Ros89] ensayaron el material nitrurado en un simulador de cadera contra un acetábulo de UHMWPE, obteniendo una mejora en el desgaste del titanio tratado, si bien se llegaba a apreciar el desgaste de un 50% de la capa tratada. Por ello, a pesar de los buenos resultados obtenidos, el pequeño espesor de la capa tratada dificulta el uso de este tratamiento excepto en el caso de cargas ligeras con lubricación [She82]. Una dificultad tecnológica añadida es el hecho de que se requiere que la superficie esté a la vista del haz, y con un ángulo cercano a la perpendicularidad, es también una dificultad añadida para este tratamiento.

1.3.3 Deposición por plasma

En el caso del tratamiento con deposición física por plasma, se genera un plasma a temperaturas entre los 400° y 1.000° C mediante un potencial eléctrico (300-1.200 V), en una cámara a baja presión (1-5 mbar) con atmósfera controlada. Los iones que forman dicho plasma son atraídos por la muestra, cargada eléctricamente, inciden en el material y forman en su zona superficial una capa de compuestos intermetálicos, con un espesor de micrómetros y durezas superficiales muy elevadas [Rem93, Yil95]. Existen dos métodos básicos para la formación de estos compuestos: formación de moléculas de compuesto en la atmósfera de la cámara o bien, por difusión del aleante, formación del compuesto en el material tratado [Yil95]

En el caso de las aleaciones de titanio, se usa principalmente nitrógeno como base del plasma con tiempos de tratamiento de 1 a 25 horas [Bel86, Hu88], con lo que se obtiene un tratamiento de nitruración por plasma. Una ventaja del proceso es que, al impactar en el titanio, los iones eliminan la capa de pasivado de óxido superficial, lo que permite una incorporación de nitrógeno al titanio más rápida al eliminar dicha barrera. La microestructura que resulta de este proceso es una capa de un espesor entre 2 y 10 μm , compuesta por nitruros de titanio, básicamente nitruro δ (TiN) más una pequeña cantidad de nitruro ϵ (Ti₂N), con unas medidas de microdureza muy elevadas, cercanas a los 1.500 HV_{0,025} [Lan88, Yil95].

La rugosidad superficial obtenida es elevada, en ocasiones con valores de rugosidad media $R_a > 1 \mu\text{m}$ ⁽¹⁾. El tamaño de grano obtenido es del orden del micrómetro de diámetro, con una morfología columnar [Kon98]. Si la temperatura de tratamiento es elevada o el tiempo de tratamiento es largo, se forma una capa de titanio

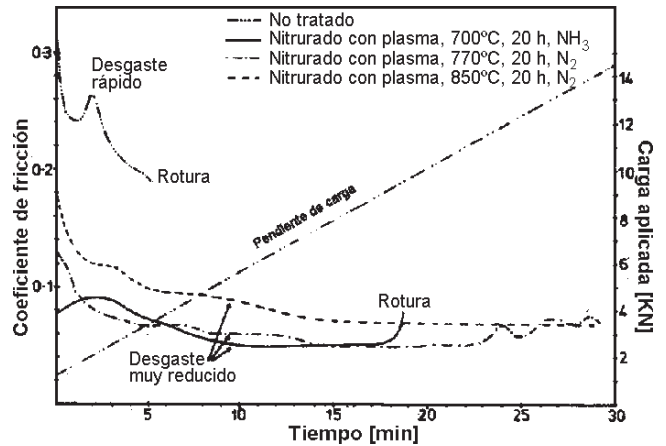


Figura 1.17 Resultado de los ensayos de desgaste de muestras de Ti6Al4V tratadas con nitruración por plasma [Lan88].

con una elevada concentración de nitrógeno intersticial, de unos 50 μm de espesor y una dureza elevada [Bel94].

Los datos existentes de los ensayos con muestras de Ti6Al4V tratados mediante tratamiento de nitruración por plasma presentan una evidente mejora en el coeficiente de fricción respecto a las muestras no tratadas, pasando de un coeficiente de 0,6 a 0,2-0,3 [Yil95]. Los resultados de los ensayos de desgaste realizados muestran también una evidente mejora en las propiedades tribológicas. Como se puede comprobar en la figura 1.17, se produce una disminución del 50% del coeficiente de desgaste, y un incremento evidente de la resistencia al desgaste para cargas bajas y medias. A cargas elevadas se produce la rotura de la capa nitrurada [Lan88, Yil95]. Las propiedades de vida a fatiga se ven ligeramente reducidas por el tratamiento, si bien no de forma importante [Lan88].

Sin embargo, estas buenas propiedades se ven empañadas por diversos problemas. Entre los más importantes, hay que citar los largos tiempos de tratamiento necesarios para obtener capas de un espesor suficiente, lo que encarece el uso de este tratamiento en aplicaciones industriales, y la aparición durante el tratamiento de un efecto punta en los ángulos de la pieza tratada, debido a la acumulación de cargas eléctricas, lo que produce una sensible reducción en el espesor de la capa obtenida en estas zonas. A pesar de esto, la nitruración por plasma es usada frecuentemente debido a las buenas propiedades que proporciona al titanio.

1.3.4 Tratamiento por láser o por haz de electrones

Se pueden realizar tratamientos térmicos superficiales en un material mediante el uso de un láser o haz de electrones de potencia similar a los usados en soldadura industrial. Estos procedimientos permiten

¹ El parámetro R_a es la media aritmética de las desviaciones del perfil dentro de la longitud de la muestra. Es el parámetro más comúnmente utilizado para describir la rugosidad.

conseguir una serie de modificaciones en las propiedades superficiales de un material dado. Entre las propiedades susceptibles de modificación, se hallan la composición química de la aleación, la homogeneidad del material, la estructura cristalina y el porcentaje de impurezas. La composición química de la capa superficial y su estructura cristalina son las propiedades que permiten obtener mejoras en el desgaste [Bel94].

En el caso del uso de un láser para la realización de un tratamiento superficial, se debe tratar la muestra en vacío o en atmósfera inerte para evitar la oxidación del titanio. La densidad de energía (en promedio) del láser se sitúa en $10\text{--}10^3 \text{ kW/mm}^2$, debido a que generalmente se trabaja en régimen de pulsos de energía que permiten estas elevadas energías. La profundidad de la zona de fusión en el material tratado se puede situar normalmente entre 0,1 y 1 mm, con un desplazamiento lateral del haz energético entre 10 y $100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y un determinado solapamiento (figura 1.18). Con los parámetros citados se logran velocidades de enfriamiento entre 10^2 y $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ con lo que se mantienen las propiedades mecánicas en el interior del sustrato [Bel94, Hu97, Klo95, Lau97].

En el caso de las aleaciones de titanio, se ha experimentado la adición de nitrógeno, carbono, boro, silicio y tierras raras como el cerio. Sin embargo, el aleante más común es el nitrógeno, adicionado generalmente mediante un flujo de nitrógeno puro en el punto de aplicación de un láser de CO_2 . La capa modificada así obtenida puede llegar a tener espesores de casi 1 mm.

Se pueden obtener diversas microestructuras a partir del control de la cantidad de nitrógeno aleado en la microfusión, con predominio de la obtención de una cerámica formada por estructuras dendríticas de nitruro δ de titanio (TiN) en una matriz de titanio α con nitrógeno intersticial [Klo95]. En la superficie se forma una capa delgada de TiN de color dorado, con una rugosidad media R_a entre 1 y $30 \mu\text{m}$ [Klo95]. La dureza de la capa modificada es proporcional a la cantidad de nitrógeno aleado, pero a partir de los 600–700 HV la fragilidad de

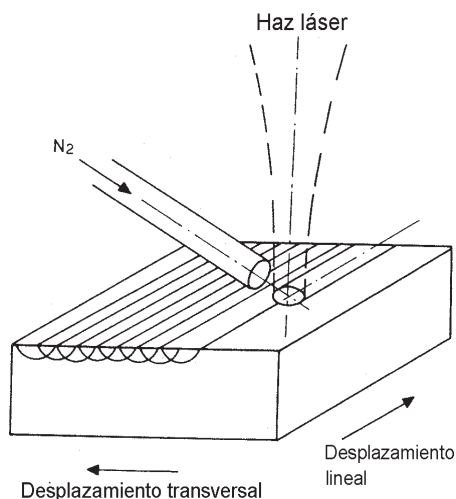


Figura 1.18 Esquema de un equipo de nitruración por láser.

la capa comienza a ser un problema importante [Bel94], llegando a producirse pequeñas grietas en la superficie, con un penetración de 2– $10 \mu\text{m}$, como se observa en la figura 1.19.

En caso de usar un haz de electrones, la realización del tratamiento superficial también debe realizarse en vacío, tanto para evitar la oxidación del titanio como para evitar una dispersión de los electrones por los átomos de la atmósfera presentes. Esto requiere vacíos inferiores a 1 Pa en la cámara de trabajo. Para tratamientos superficiales, la tensión de aceleración del haz se sitúa generalmente entre 20 y 150 kV, con un diámetro de haz de 5– $100 \mu\text{m}$, y una densidad energética de $10^2\text{--}10^7 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ un plasma a temperaturas entre 400° y 1.000° C [Cue93]. Los parámetros geométricos de desplazamiento del haz son similares a los usados con láser.

Se ha ensayado la incorporación de una amplia variedad de aleantes del titanio mediante haz de electrones, como nitrógeno, nitruros de titanio, carbono, boro, carburo de tungsteno o boruros. Sin embargo, sólo se han obtenido resultados significativos con la adición de carburo de silicio en polvo, obteniéndose una superficie libre de grietas y espesores de 0,5 mm, para durezas inferiores a 900 HV. La microestructura obtenida consiste en dendritas de carburo de titanio, rodeadas de dendritas de titanio α , y con adición de silicio como aleante.

En ambos casos, con los parámetros indicados se logran velocidades de enfriamiento entre 10^2 y $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ con lo que se mantienen las propiedades mecánicas en el interior del sustrato. La elevada velocidad de fusión y solidificación permite obtener la formación de aleaciones en la superficie del sustrato, bien sea mediante incorporación de los aleantes en estado gaseoso, bien como aporte en forma de varillas o en forma de polvo depositado sobre la superficie a tratar.

La reducida cantidad de aplicaciones citadas en la literatura muestran que la mejora de la resistencia al desgaste conseguida mediante este proceso no es muy elevada. Las propiedades de desgaste en seco son pobres, si bien mejoran con lubricante. La causa es la



Figura 1.19 Capa de nitruros de titanio obtenida por ablación láser, con presencia de grietas subsuperficiales.

excesiva fragilidad de las capas producidas con el tratamiento respecto al incremento de dureza necesario para obtener reducciones significativas del desgaste. Asimismo, como en el caso del tratamiento por haz de iones, el hecho de que se requiere que la superficie esté a la vista del láser o del haz, y con un ángulo cercano a la perpendicularidad, es también una dificultad añadida para este tratamiento. Otro inconveniente de este tratamiento es que, según los parámetros de trabajo, se pueden producir grietas en la superficie tratada. Además, la rugosidad final es elevada ($R_a > 1\mu\text{m}$), por lo que requiere un rectificado mecánico, lo que encarece su uso industrial.

1.3.5 Deposición física en fase vapor

La deposición física en fase vapor (conocida por las siglas PVD, del inglés *Physical Vapour Deposition*) es un término genérico, que engloba cualquier proceso de crecimiento de una película de recubrimiento en un ambiente de vacío que implique la deposición de átomos o moléculas en un sustrato. Los principales procesos de PVD son la evaporación, el *sputtering* y el PVD asistido por plasma (PAPVD). Además de estos tres procesos, existen otros de menor utilización [Bel94]. Todos los procesos de PVD tienen en común los siguientes puntos:

- a) un sistema de alto vacío, con capacidad para controlar el flujo y presión de gases de trabajo como el argón
- b) una fuente del material de recubrimiento, con un buen control del flujo de vapor creado
- c) un sustrato con una limpieza cuidadosa de la superficie
- d) un soporte del sustrato que controle su temperatura y la distancia y orientación a la fuente del material de recubrimiento

La formación de capas delgadas mediante PVD, especialmente asistido con evaporación por arco eléctrico, ha sido ampliamente usada debido a las propiedades protectoras de las capas endurecidas así como a su capacidad para depositar multicapas con gran uniformidad en un amplio rango de materiales, con velocidades de deposición de hasta $70\mu\text{m}/\text{min}$. Su uso se ha extendido como medio de protección de herramientas de corte, piezas sometidas a fricción y como mejora de la resistencia a la corrosión [Kon98].

El proceso de evaporación se basa en el calentamiento de un material fuente del recubrimiento (por ejemplo, TiN) hasta una temperatura suficientemente alta, creando una presión de 1–2 Pa, de forma que átomos o moléculas son liberados de la fuente, y se desplazan por el vacío de la cámara, hasta que al chocar con el sustrato se depositen en él, que ha de estar libre de toda contaminación [Kon98]. La temperatura de la superficie a tratar se sitúa generalmente sobre los $300^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$. Se han conseguido depositar capas de TiN de hasta $4,5\mu\text{m}$ de espesor sobre engranajes de uso aerospacial, en tiempos de tratamiento inferiores a las dos horas [Bel94, Wil93].

En el proceso de *sputtering* (figura 1.20) átomos neutros o iones generados en una atmósfera de baja presión (1 Pa), con una elevada energía cinética causada por un potencial eléctrico cercano a los 1.000 V, golpean la superficie sólida del material fuente, causando el arranque de átomos o moléculas por la transferencia de energía cinética. Estos átomos desprendidos suelen tener una energía media de 10 a 40 eV. Tras desplazarse por la cámara de vacío, chocan con el sustrato, donde se condensan, se equilibran energéticamente en la superficie, se difunden, y forman núcleos que posteriormente crecen y acaban formando el recubrimiento final [Kno92, Mil94, Nar94, Par90, War98, Yil95]. Como los átomos en el proceso de *sputtering* tienen energías dos órdenes de magnitud mayores que los generados en el proceso por evaporación, este incremento de energía

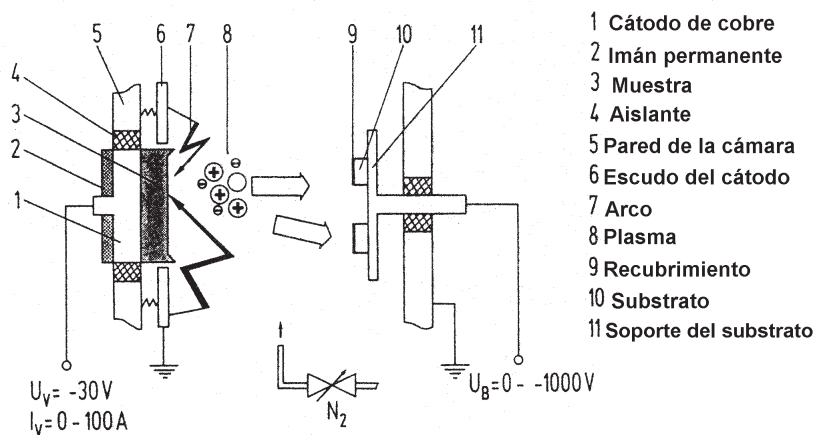


Figura 1.20 Esquema de los componentes básicos de un sistema de deposición por *sputtering*.

cinética consigue limpiar de contaminantes la superficie a tratar, y mejora la adhesión de la capa formada.

Este proceso, más simple que el de evaporación, tiene la ventaja de que se trata de un proceso mecánico, en lugar de uno térmico como en el caso de la evaporación. La transferencia de energía mecánica permite un mayor control del flujo resultante de átomos, con una menor variación entre diferentes materiales al aplicar el mismo *sputtering*. Como inconvenientes, requiere que el sustrato sea plano, y con un área similar a la del material fuente y paralelo a ella.

El PAPVD (figura 1.21), desarrollado en los últimos años, permite depositar capas altamente adherentes de metal, aleaciones o cerámica en casi cualquier sustrato, a temperaturas relativamente bajas. El primer paso del proceso es la obtención a partir de una fuente de los átomos o moléculas que formarán el recubrimiento. Esto se consigue mediante un haz de electrones, mediante *sputtering*, etc. Estos átomos arrancados, pasan a formar parte de la atmósfera de baja presión (1–10 Pa) que hay en la cámara, y con los gases de la cual pueden reaccionar, ayudados por la excitación creada por un campo eléctrico.

El plasma creado es acelerado hacia el sustrato, ya que éste se ha cargado negativamente con un potencial entre 500 y 5.000 V, de forma similar a lo que acontece en el proceso de nitruración por plasma. Los iones chocan con el sustrato con una energía de entre el 10 y el 20% de la energía del potencial aplicado, debido a la relativa alta presión, que también favorece la neutralización de la mayoría de iones antes de que lleguen al sustrato. Éste se halla a una temperatura elevada (600°-700° C) lo que favorece la difusión en el sustrato del material depositado, obteniéndose así espesores de capa mucho mayores, así como la formación de una capa de titanio fase α enriquecido con nitrógeno hasta

un 20%, con un endurecimiento producido por la incorporación de los átomos de nitrógeno [Wil93, Par90].

Este sistema, al igual que el de deposición por plasma, permite limpiar la superficie del sustrato, pero además permite la realización de reacciones químicas en la atmósfera de la cámara. Como ejemplo, se puede citar el tratamiento del Ti6Al4V mediante un recubrimiento de TiN, con un espesor que oscila entre 1 y 10 μm [Bel94]. El tamaño de grano es micrométrico, con morfología columnar [Rin98]. El TiN se forma en la cámara, al reaccionar los iones Ti^+ con el nitrógeno presente en la atmósfera de la cámara.

Las ventajas del tratamiento de PVD son, aparte de las ya comentadas, la rápida formación de las capas de recubrimiento, el espesor (relativo) de la capa formada, el reducido coeficiente de fricción de un material revestido mediante PVD, que es mucho menor que el del material sin tratar, y el bajo coste de mantenimiento, si bien hay que tener en cuenta el coste de adquisición de los equipos.

Los principales inconvenientes son la rugosidad superficial, con un valor medio R_a situado entre los 0,2 y los 0,4 μm [Bor96], que acostumbra a requerir un rectificado fino para su uso en contactos deslizantes [Bel94] y la brusca transición entre la capa formada y el sustrato. Además, al tratarse la capa de un material distinto al sustrato y con unas propiedades mecánicas diferentes, ésta sólo puede soportar cargas ligeras, debido a la rotura de la capa superficial con cargas elevadas, ya que se genera una concentración hertziana de presiones subsuperficiales en el sustrato, que se deforma y deja de soportar la capa endurecida superficial [Dea99]. El tratamiento por PAPVD evita este problema por la difusión de la capa depositada en el sustrato, lo que da lugar a una transición de propiedades menos abrupta.

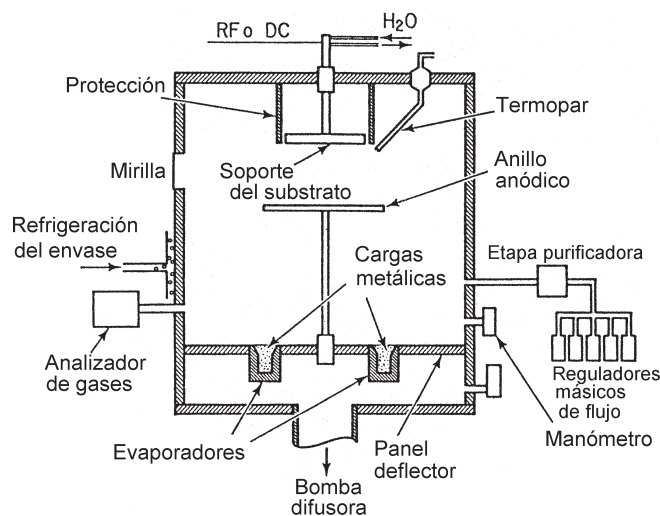


Figura 1.21 Esquema de los componentes de un sistema de PVD asistido por plasma.

En el campo de los biomateriales, el tratamiento de aleaciones de titanio mediante PVD se realiza habitualmente mediante la evaporación por arco voltaico de cargas de nitruro de titanio [Mau93]. El vapor producido se deposita en el sustrato de titanio, formando una capa de 2-8 μm de espesor de TiN. Se han recubierto de esta forma cabezas femorales de Ti6Al4V, que se han ensayado en condiciones *in vitro* [Pap95] e *in vivo* [Har97]. Los resultados muestran una excelente biocompatibilidad [Bra93] y una gran disminución en el desgaste del metal y del acetábulo de polietileno, si bien los resultados de la prótesis ensayada *in vivo* no son tan buenos como los ensayos *in vitro* y presentan delaminación causada por desgaste adhesivo.

1.3.6 Otros tratamientos

Aparte de los ya citados, existen otros tratamientos superficiales de endurecimiento del titanio con un cierto interés. Un tratamiento bastante estudiado es la oxidación controlada del titanio a fin de obtener una capa superficial de óxido de titanio, con una mayor dureza superficial y mejores propiedades tribológicas. Los estudios realizados han mostrado que, si bien este proceso genera una capa superficial endurecida (hasta 1.000 HV) y proporciona una ligera mejora en las propiedades de fricción, el efecto negativo debido a un gran incremento de la rugosidad superficial y la gran fragilidad de la capa de óxido hacen poco interesante este tratamiento [Dea99, Dec80].

Una evolución del tratamiento termoquímico de oxidación dio lugar al desarrollo del tratamiento Tribosul-ODH[®] (ODH: *Oxygen Diffusion Hardening*), desarrollado por la empresa Sulzer en 1990 para su aplicación con la aleación de titanio Ti6Al7Nb [Str91]. El proceso se realiza mediante una difusión controlada del oxígeno en el material, lo que le permite difundirse hacia el interior del material en lugar de formar sólo una capa de óxido. Los resultados obtenidos con este tratamiento son interesantes, con capas de hasta 50 μm de espesor, durezas de hasta 1.000 HV y mantenimiento de las propiedades electroquímicas y de fatiga.

Otro tratamiento desarrollado recientemente es la nitruración electroquímica del titanio mediante un baño de sales [Got94]. En este proceso, se usa una solución de LiCl-KCl fundida a 450° C como solvente. Cuando se disuelve nitruro potásico en este solvente, se liberan átomos de nitrógeno, los cuales, mediante la aplicación de un potencial eléctrico en un electrodo de titanio, quedan adsorbidos en el electrodo. Diversos análisis mostraron la presencia de una capa de nitruros en el titanio con una elevada dureza y buenas propiedades electroquímicas. A pesar de ser prometedor por las bajas temperaturas necesarias, el hecho de requerir sustancias potencialmente tóxicas dificulta el uso de este método de endurecimiento superficial.

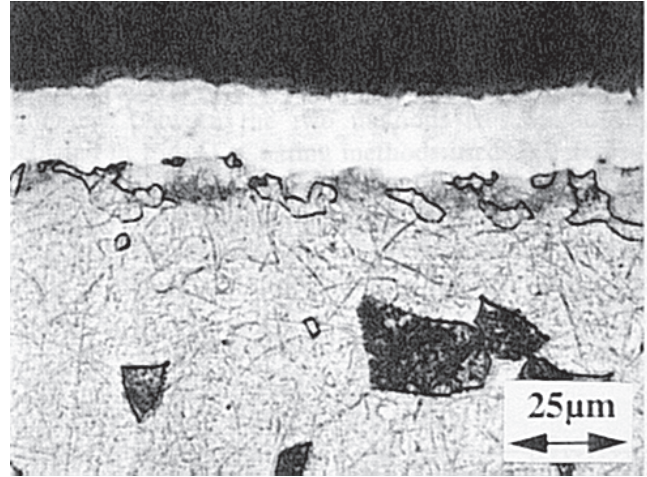


Figura 1.22 Sección transversal de una muestra nitrurada de Ti6Al4V.

1.4 NITRURACIÓN TERMOQUÍMICA

1.4.1 Introducción

Los tratamientos termoquímicos de los materiales son un tipo de proceso de endurecimiento superficial bastante conocido y utilizado frecuentemente en el caso de las aleaciones férricas, generalmente con carbono. Consiste en la adición de elementos aleantes al material tratado, a fin de formar una capa superficial endurecida y con mejores propiedades tribológicas, al mismo tiempo que el núcleo de la pieza mantiene sus propiedades nominales.

En el caso del titanio, los tratamientos termoquímicos del titanio consisten en la incorporación de carbono, oxígeno, nitrógeno u otros elementos intersticiales en dicho material, generalmente por difusión en medio gaseoso [Sun83]. Con este tipo de tratamiento se obtiene una capa superficial endurecida de un espesor entre 25 y 100 μm [Wya54]. Los factores básicos que afectan al espesor de la capa, su dureza superficial y su resistencia al desgaste son la presión, la temperatura, el tiempo de tratamiento y el mecanismo portador del nitrógeno aleante.

El mecanismo de la nitruración se basa en el hecho de que, si bien el nitrógeno suministrado en estado molecular es muy estable, la superficie del titanio adsorbe las moléculas de nitrógeno, que por disociación térmica y por efecto catalizador de la superficie del titanio rompen el enlace, creándose nitrógeno atómico, el cual se difunde en el titanio.

Además de dar lugar a la formación de nitruros de titanio en la zona más superficial al reaccionar con el material base, el nitrógeno penetra por difusión en el titanio, formando una capa de titanio enriquecida con nitrógeno, de fase α debido al efecto alfégeno del nitrógeno, de 20-200 μm de espesor. Es bien conocido que el carbono, el oxígeno y el nitrógeno son elementos

alfágenos que se pueden situar en los intersticios de la red cristalina de la fase α , endureciéndola considerablemente [Vac90]. El endurecimiento de la capa formada se debe a la presencia de una elevada cantidad de nitrógeno intersticial en la estructura hexagonal de la fase α , el cual produce distorsiones en los parámetros de red del titanio α [Dav93]. Esta distorsión es la causa del incremento de dureza de esta capa modificada del titanio α , que puede dar valores superiores a los 700 HV.

Con este tratamiento, se obtienen generalmente dos capas de nitruros de titanio (figura 1.22). La primera es una capa muy delgada de TiN, con un color dorado característico de los procesos de nitruración del titanio. Por debajo de esta capa, se halla una capa más espesa de Ti₂N, con un color plateado ligeramente amarillento, con una buena adhesión tanto con la capa superficial de nitruro δ como con la capa interna enriquecida de titanio α , la cual presenta un espesor de 5-50 μm .

Las capas así obtenidas presentan, además de las propiedades ya citadas, una resistencia a la corrosión comparable a la del titanio cp [She96] y una buena biocompatibilidad [Bra93, Kno92].

A pesar de estas propiedades, y a diferencia del caso de los aceros, el tratamiento del titanio mediante procesos termoquímicos ha tenido una aplicación limitada a causa de la fragilidad causada por los compuestos formados con el oxígeno y a la incorporación de hidrógeno a la estructura del titanio, debido a las impurezas del medio gaseoso usado en los primeros estudios practicados, los cuales desaconsejaron este tipo de tratamientos. Si bien ciertas referencias existentes indican la existencia de algunos problemas relacionados con este tratamiento, como la necesidad de largos tiempos de tratamiento (superiores a 16 horas) [Mit64], y elevadas temperaturas de tratamiento (por encima de 1.000° C) [Han54], la aparición de nuevos estudios de este proceso experimental muestran que, aplicando un riguroso proceso de pretratamiento de los materiales tratados y mediante el uso de gases de tratamiento de muy alta pureza, este proceso podría ser útil incluso a tiempos y temperaturas de tratamiento más reducidos de los antes indicados [Gil96].

1.4.2 Antecedentes

Los primeros intentos de obtener un endurecimiento superficial del titanio mediante tratamientos termoquímicos se realizaron en los años cincuenta, durante los estudios emprendidos en esa época sobre el titanio y sus posibles aplicaciones. Los primeros estudios mostraron la posibilidad de aumentar la dureza superficial de la superficie del titanio mediante tratamientos termoquímicos, bien mediante difusión de carbono en el titanio [Gri54], bien mediante la difusión de otros elementos intersticiales (boro, oxígeno y nitrógeno) en el titanio [Han54]. Se constataron en los estu-

dios incrementos de dureza muy significativos, si bien también constató una elevada fragilidad de las capas creadas por oxidación del titanio, así como una baja adherencia de las capas de carburos de titanio. En el caso del tratamiento con nitrógeno puro, las durezas medidas en superficie fueron de 800 HV_{0,1}, presentando una buena adherencia al sustrato.

También en el mismo año se presentaron los resultados de un extensivo estudio sobre el endurecimiento del titanio mediante tratamiento termoquímico en atmósfera de amoníaco [Wya54]. Se observó que el flujo de amoníaco era un factor muy importante a controlar, al existir un punto óptimo para el tratamiento asociado con la velocidad de descomposición del amoníaco. También se observó la formación de poros por debajo de la capa si no se trabajaba en condiciones óptimas.

Se encontró una relación parabólica de incremento de peso con el tratamiento, así como la existencia de una duración óptima de tratamiento para obtener el máximo espesor de la capa obtenida, si bien no se lograba explicar este comportamiento. El núcleo de las muestras no presentaba cambios excepto un incremento del tamaño de grano. Para evitar la complejidad del uso de amoníaco como agente portador, se propuso el uso de nitrógeno puro como agente de difusión, si bien requería un grado de pureza difícilmente alcanzable en la época.

Este hecho se constató en un trabajo dedicado al estudio del tratamiento termoquímico en atmósfera de nitrógeno de elevada pureza, con presiones y flujos variables [Mit64]. Las conclusiones del estudio fueron que se obtenían capas superficiales nitruradas endurecidas, el espesor y dureza de las cuales no se veían afectadas por variaciones en presión y flujo de trabajo. Por el contrario, el incremento de la temperatura de tratamiento incrementaba el espesor de la capa y la dureza. No se midieron efectos apreciables del tratamiento en las propiedades mecánicas del material tratado.

Sin embargo, los autores tacharon de poco útil este tratamiento, debido a la necesidad de usar gases muy puros y equipamiento muy especializado, así como las distorsiones producidas en las piezas a causa de las altas temperaturas de tratamiento. Estas conclusiones dieron lugar a un cierto abandono de los estudios en este campo.

Hacia mediados de los años ochenta vuelve a resurgir con fuerza el estudio de la nitruración del titanio desde la perspectiva del éxito que había tenido la nitruración de los aceros mediante deposición por plasma, así como por la aparición de tecnología moderna para la realización de tratamientos termoquímicos [Bel86].

En el curso de estas investigaciones se comparó la mejora de la resistencia al desgaste de la aleación Ti6Al4V nitrurada mediante implantación iónica con muestras tratadas por nitruración gaseosa. Los resultados mostraron que, mediante el uso de nitrógeno muy purificado y unas condiciones muy controladas para evitar contaminación, se obtenían mejoras de resistencia al desgaste superiores a las muestras tratadas con implantación iónica [Mar85].

Otros ensayos compararon los resultados de la nitruración obtenida mediante la deposición con plasma con la nitruración gaseosa a baja presión del titanio cp [Rol88]. En ellos se demostraba que el espesor de la capa de nitruración era similar para los dos tratamientos. Además, se observó que el acabado superficial tras el tratamiento era ligeramente peor en el caso de la nitruración por plasma, probablemente debido al efecto de *sputtering* de los iones acelerados. A partir de estos resultados, se registraron comercialmente tratamientos termoquímicos del titanio basados en nitruración gaseosa con amoníaco a altas presiones ($5 \cdot 10^6$ Pa) y temperaturas (850° C), como el Tidunit[®], con obtención de capas nitruradas con buenos resultados de endurecimiento superficial y resistencia al desgaste [Pre91, Pre93].

Ensayos de nitruración del titanio y del Ti6Al4V a alta presión con una atmósfera de nitrógeno de alta pureza mostraron que la velocidad de reacción y difusión del nitrógeno en el titanio era mucho mayor que en el acero [Vac90]. Esto permitía realizar tratamientos termoquímicos de las aleaciones de titanio sin la necesidad de usar un portador reactivo como el amoníaco en el tratamiento de los aceros. A partir de estos datos era posible evitar el uso de compuestos que liberen hidrógeno, el cual, al incorporarse al titanio, se difunde con gran facilidad, formando hidruros de titanio que fragilizan de forma notable el material.

Con estos nuevos avances, la posibilidad de usar nitrógeno puro para realizar la nitruración del titanio y sus aleaciones parecía cada vez más interesante, por lo que se comenzaron a revisar los estudios realizados anteriormente sobre el tema [Bel94].

En 1994 se publicaron las primeras aplicaciones de los tratamientos termoquímicos de nitruración del titanio en el campo de los biomateriales. En dicho año se presentaron dos patentes por parte de dos empresas del sector de la ingeniería biomédica. Zimmer, Inc. patentó un método de endurecimiento superficial de implantes ortopédicos mediante un tratamiento termoquímico de nitruración gaseosa a temperaturas comprendidas entre los 400° y los 720° C y tiempos de tratamiento del orden de las ocho horas en una atmósfera de nitrógeno de alta pureza [She94]. Estos parámetros dan lugar a la formación de una capa de oxinitruros, en lugar de una capa de nitruros. Los oxinitruros, si bien presentan una elevada dureza, también son más frágiles, lo que impide el uso de este método en aplicaciones con fricción. Aún así, ensayos realizados mediante simulador de rodilla mostraron reducciones del desgaste del Ti6Al4V tratado de una quinta parte del mostrado por el Ti6Al4V [She96].

Prácticamente en la misma fecha otra empresa, Tisurf International AB, patentó otro método para la producción de una capa de nitruros en aleaciones de titanio para elementos implantables mediante tratamiento en atmósfera de nitrógeno de extremada pureza [Joh94]. En este caso, los parámetros de tratamiento publica-

dos eran más amplios, dando valores de temperatura entre 650° C y 1.000° C, presiones inferiores a la atmosférica, y tiempos de tratamiento comprendidos entre las 3 y las 16 horas. Con estos parámetros se obtuvieron capas de nitruros con durezas superficiales de hasta 2.000 HV.

Este interés en la posible aplicación de la nitruración termoquímica del titanio y sus aleaciones para aplicaciones biomédicas sigue existiendo, como lo demuestra el hecho de que sea uno de los puntos más desarrollados en una reciente revisión de los materiales usados en zonas articulares de prótesis de articulaciones [Dea99].

1.5 ESTUDIOS REALIZADOS

1.5.1 Justificación del estudio

Los problemas generados por los biomateriales usados actualmente en aplicaciones donde la fricción es importante (como por ejemplo en prótesis articuladas), como son la generación de partículas de desgaste, sean metálicas o de polietileno, con la consiguiente reacción inmunológica en cascada que produce la llamada “enfermedad de las partículas”, el relanzamiento de la idea de las prótesis de contacto metal-metal, así como la baja dureza que presentan el titanio y sus aleaciones, son argumentos suficientemente importantes como para abordar de forma decidida el estudio de posibles tratamientos superficiales de endurecimiento para biomateriales.

Los diversos inconvenientes que presentan los tratamientos superficiales más usados actualmente en ingeniería (espesor reducido, baja adhesión, reducidos incrementos de dureza, elevada rugosidad superficial, etc.) han llevado a ampliar el estudio de tratamientos de endurecimiento superficial a tratamientos menos establecidos. Entre ellos, destaca el tratamiento termoquímico de nitruración.

Las discrepancias de los estudios más recientes de la nitruración termoquímica del titanio [Bel86, Mar85, Pre91, Pre93, Rol88, She94, Vac90] y sus aleaciones con los estudios clásicos [Gri54, Han54, Mit64, Wya54] parecen sugerir que los inconvenientes indicados por estos experimentos fueron debidos a imperfecciones en algunos de los elementos usados para la realización de los estudios, como por ejemplo el uso de gases con una pureza menor de la deseable, o el uso de cámaras de tratamiento con impurezas adsorbidas.

Estas discrepancias, sumadas a la aparición de artículos y patentes referentes al uso de este proceso para su uso en el endurecimiento superficial del titanio como biomaterial [Col88, Har97, Joh94, McK81, Pet88, She94], así como el reducido número de trabajos relativos al efecto de la nitruración en las propiedades electroquímicas, de resistencia a la corrosión y de biocompatibilidad de

las capas nitruradas, justifican la realización de un estudio de la nitruración termoquímica del titanio y de la aleación Ti6Al4V, tanto a nivel de la optimización de los parámetros de nitruración como de los efectos que este proceso produce tanto en los materiales a implantar como en el medio que los recibe.

1.5.2 Resumen de los estudios realizados

Dados los requerimientos multidisciplinarios que se requieren de un biomaterial, se ha optado por realizar un estudio de optimización de las propiedades mecánicas del tratamiento termoquímico de nitruración del titanio cp y de la aleación Ti6Al4V, de cara a su aplicación en situaciones con la existencia de contactos de fricción en el biomaterial, mediante un diseño factorial de experimentos. Tras realizar dicha optimización, se realizó un estudio más amplio, centrado con especial atención a las propiedades electroquímicas y de biocompatibilidad de los materiales tratados con el método optimizado de nitruración.

El esquema de los estudios descritos en esta tesis es el siguiente:

Capítulo 2. Optimización del tratamiento termoquímico de nitruración

1. Microdureza de la capa formada
2. Propiedades de resistencia al desgaste abrasivo
3. Estudio del desgaste adhesivo, oxidativo y por fatiga mediante ensayo *pin-on-disk*

Capítulo 3. Caracterización microestructural y química de la capa formada

1. Rugosidad
2. Microestructura
3. Caracterización química
4. Caracterización de los procesos difusivos

Capítulo 4. Caracterización de las propiedades mecánicas

1. Efecto del tratamiento en la resistencia a la tracción
2. Efecto del tratamiento en la vida a fatiga
3. Fractografía

Capítulo 5. Propiedades electroquímicas

1. Potencial electroquímico natural de los materiales tratados
2. Curvas de polarización de los materiales tratados
3. Espectroscopia de impedancias de las capas formadas

Capítulo 6. Biocompatibilidad de muestras nitruradas

1. Histología
2. Liberación de iones

Capítulo 7. Conclusiones

REFERENCIAS

- [Bal88] Balkin B.E., *Journal of Dental Education*, **52** (12), pp. 683 (1988).
- [Bel86] Bell T., Bergmann H.W., Lanagan J., Morton P.H., Staines A.M., Surface engineering of titanium with nitrogen, *Surface Engineering*, **2**, pp. 133-143 (1986).
- [Bel94] Bell T., Morton P.H., Bloyce A., Towards the design of dynamically loaded titanium engineering components, *Materials Science and Engineering*, **A184**, pp. 73-86 (1994).
- [Bla93] Blanchard J.P., Chen A., Bogin Q., The relationship between depth profiles of nitrogen concentration, hardness, and wear rate in ion-implanted Ti6Al4V, *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research*, **82**, pp. 63-68 (1993).
- [Blo97] Bloyce A., Wear protection of titanium alloys, *Surface performance of titanium*, ISBN 0-87339-402-X, ed. ASM-TMS, pp. 155-169 (1997).
- [Bor96] Bordji K., Jouzeau J.Y., Mainard D., Payan E., Netter P., Rie K.T., Stucky T., Hage-Ali M., Citocompatibility of Ti6Al4V and Ti5Al2.5Fe alloys according to three surface treatments, using human fibroblasts and osteoblasts, *Biomaterials*, **17**, pp. 929-940 (1996).
- [Bra93] Brauner H., Corrosion resistance and biocompatibility of physical vapour deposition coatings for dental applications, *Surface and Coatings Technology*, **62**, pp. 618-625 (1993).
- [Buc87] Buchanan R.A., Rigney E.D., Williams J.M., Ion implantation of surgical Ti6Al4V for improved resistance to wear-accelerated corrosion, *Journal of Biomedical Materials Research*, **21**, pp. 355-366 (1987).
- [Col88] Coll B.F., Jacquot P., Surface modification of medical implants and surgical devices using TiN layers, *Surface and Coatings Technology*, **36**, pp. 867-878 (1988).
- [Cue93] Cuevas F.S. de las, Santamarta I.S.J., *La tecnología del haz de electrones y sus aplicaciones*, ISBN 84-481-0185-5, ed. McGraw-Hill, Aravaca, España, pp. 47-57 (1993).
- [Dav93] David D., García E.A., Béranger G., A comparative study of insertion and diffusion of oxygen and nitrogen in α -titanium, *Proceedings of the VIIth World Conference on Titanium*, Froes FH, Caplan I ed., The Minerals, Metals & Materials Society, ISBN 0-87339-222-1, pp. 537-547 (1993).
- [Dea99] Dearnley P.A., A review of metallic, ceramic and surface-treated metals used for bearing surfaces in human joint replacements, *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers Part H*, **213**, pp.107-135 (1999).
- [Dec80] Déchamps M., Sassi B.H., Amélioration des caractéristiques de frottement de l'alliage de titane TA6V par dissolution d'oxygène et durcissement superficiel contrôlés, *Journal of Less-Common Metals*, **69**, pp. 93-105 (1980).
- [Don89] Donachie M., *Titanium: a Technical Guide*, ASM, ISBN 0-87170-309-2, Ohio, USA (1989).
- [Dor90] Dorr L.D., Bloebaum R., Emmanuel J., Meldrum R., Histologic, biochemical and ion analysis of tissue and fluids retrieved during total hip arthroplasty, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, **261**, pp. 82-95 (1990).
- [Dri87] Driscoll T.D., *Journal of the California Dental Association*, oct. 16, (1987).
- [Gil96] Gil F.J., Rodríguez D., Sánchez E., Manero J.M., Planell J.A., Nitrogen diffusion hardening for titanium and Ti6Al4V alloy, *Proceedings of the 5th World Biomaterials Congress*, v II, Ed. Canadian Biomaterials Society, pp. 477 (1996).
- [Got94] Goto T., Tada M., Ito Y., Electrochemical surface nitriding of titanium in molten salt system, *Electrochimica Acta*, **39**, pp. 1107-1113 (1994).
- [Gri54] Griest A.I., Moorhead P.E., Frost P.D., Jackson J.H., Surface hardening of titanium by carburizing and induction heat treatment, *Transactions ASM*, **46**, pp. 257-276 (1954).
- [Han54] Hanzel R.W., Surface Hardening Processes for Titanium and its Alloys, *Metal Progress*, **3**, pp. 89-96 (1954).
- [Han94] Welsh G., Boyer R., Collins E.W., *Material Properties Handbook: Titanium alloys*, ASM, Ohio, EE.UU. (1994).
- [Har97] Harman M.K., Banks S.A., Hodge W.A., Wear analysis of a retrieved hip implant with titanium nitride coating, *Journal of Arthroplasty*, **12** (8), pp. 938-945 (1997).

- [Hir96] Hirakawa K., Bauer T.W., Stulberg B.N., Wilde A.H., Secic M., Characterization and comparison of wear debris from failed total hip implants of different types, *Journal of Bone and Joint Surgery*, **78A**, pp. 1235-1243 (1996).
- [Hu88] Hu Y., Dai D., Dong Y., The ion nitriding of titanium materials and its applications, *Proceedings of the 6th World Conference on Titanium*, Cannes, France, pp. 1801-1804 (1988).
- [Hu97] Hu C., Xin H., Watson L.M., Baker T.N., Analysis of the phases developed by laser nitriding Ti6Al4V alloys, *Acta Materialia*, **45**, (10), pp. 4311-4322 (1997).
- [Hut83] Hutchings R., Oliver W.C., A study of the improved wear performance of nitrogen-implanted Ti6Al4V, *Wear*, **92**, pp. 143-153 (1983).
- [Isa92] Isaac G.H., Wroblewski B.M., Atkinson J.R., Dowson D., A tribological study of retrieved hip prostheses, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, **276**, pp. 115-125 (1992).
- [Joh94] Johansson E., Westberg H., *Method of producing integral, hard nitride layer on titanium/titanium alloy*, U.S. Patent n. 5.320.686, Jun. 14 (1994).
- [Klo95] Kloosterman A.B., de Hosson J., *Microstructural characterization of laser nitrided titanium*, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **33**, pp. 567-573 (1995).
- [Kno92] Knotek O., Löffler F., Weitkamp K., Physical vapour deposition coatings for dental prostheses, *Surface and Coatings Technology*, **54/55**, pp. 536-540 (1992).
- [Kon98] Konyashin I., Fox G., Nanograined titanium nitride thin films, *Advanced Materials*, **10** (12), pp. 952-955 (1998).
- [Kub83] Kubli, Luckey, *Titanium Alloys in Surgical Implants*, ASTM STP 796, PH, USA (1983).
- [Kub99] Kubo T., Sawada K., Hirakawa K., Shimizu C., Takamatsu T., Histiocyte reaction in rabbit femurs to UHMWPE, metal and ceramic particles in different sizes, *Journal of Biomedical Materials Research*, **45** (4), pp. 363-369 (1999).
- [Lan88] Lanagan J., Properties of plasma nitrided titanium alloys, *Proceedings of the 6th World Conference on Titanium*, Cannes, Francia, pp. 1957-1962 (1988).
- [Lau91] Lausmaa J., Röstlund T., McKellop H., Wear of ion implanted pure titanium and Ti6Al4V alloy against UHMWPE, *Surface Engineering*, **7**, pp. 311-317 (1991).
- [Lau97] Laurens P., L'Enfant H., Sainte Catherine M.C., Bléchet J.J., Amouroux J., Nitriding of titanium under CW CO₂ laser radiation, *Thin Solid Films*, **293**, pp. 220-226 (1997).
- [Lem93] Lemons J.E., Biomaterials for dental surgical implants, *Materials Technology*, **8** (1.2), pp. 22-25 (1993).
- [Mar85] Martinella R., Wear behaviour of nitrogen-implanted and nitrided Ti6Al4V alloy, *Materials Science and Engineering*, **69**, pp. 247-252 (1985).
- [Mau93] Maurer A.M., Brown S.A., Payer J.H., Merritt K., Kawalec J.S., Reduction of fretting corrosion of Ti6Al4V by various surface treatments, *Journal of Orthopaedic Research*, **11** (6), pp. 865-873 (1993).
- [McK81] McKellop H.A., Clarke I., Markolf K., Amstutz H., Friction and wear properties of polymer, metal and ceramic prosthetic joint materials evaluated on a multi-channel screening device, *Journal of Biomedical Materials Research*, **15**, pp. 619-653 (1981).
- [McK90] McKellop H.A., Röstlund T.V., The wear behavior of ion-implanted Ti6Al4V against UHMWPE, *Journal of Biomedical Materials Research*, **24**, pp. 1413-1425 (1990).
- [Mil94] Milosev I., Navinsek B., A corrosion study of TiN (physical vapour deposition) hard coatings deposited on various substrates, *Surface and Coatings Technology*, **63**, pp. 173-180 (1994).
- [Mit64] Mitchell E., Brotherton P.J., Surface treatments for improving the wear-resistance and friction properties of titanium and its alloys, *Journal of the Institute of Metals*, **93**, pp. 381-386 (1964-65).
- [Nak98] Nakayama T., Wake H., Ozawa K., Kodama H., Nakamura N., Matsunaga T., Use of a titanium nitride for electrochemical inactivation of marine-bacteria, *Environmental Science & Technology*, **32** (6), pp. 798-801 (1998).
- [Nar94] Narayan J., Fan W.D., Narayan R.J., Tiwari P., Stadelmaier H.H., Diamond, diamond-like and titanium nitride biocompatible coatings for human body parts, *Materials Science and Engineering B*, **25**, pp. 5-10 (1994).
- [Pap95] Pappas M.J., Makris G., Buechel F.F., Titanium nitride ceramic film against polyethylene, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, **317**, pp. 64-70 (1995).
- [Par90] Park M.J., Leyland A., Matthews A., Corrosion performance of layered coatings produced by physical vapour deposition, *Surface and Coatings Technology*, **43/44**, pp. 481-482 (1990).
- [Pea96] Peacock D., All at sea with titanium: its role in offshore applications, *Materials World*, **12**, pp. 696-698 (1996).
- [Pet88] Peterson C.D., Hillberry B.M., Heck D.A., Component wear of total knee prostheses using Ti6Al4V, titanium nitride coated Ti6Al4V, and CoCrMo femoral components, *Journal of Biomedical Materials Research*, **22**, pp. 887-903 (1988).
- [Piv87] Pivin J.C., Pons F., Takadom J., Study of The Correlation Between Hardness And Structure of Nitrogen-Implanted Titanium Surfaces, *Journal of Materials Science*, **22**, pp. 1087-1096 (1987).
- [Pol95] Polmear I.J., *Light Alloys, Metallurgy of the light metals* (3rd edition), ISBN 0-340-63207-0, ed. Arnold, Great Britain, pp. 248-314 (1995).
- [Pre91] Preisser F., Minarski P., Mayr P., Hochdrucknitrieren von Titanwerkstoffen, *HTM*, **46**, pp. 361-365 (1991).
- [Pre93] Preisser F., Minarski P., Results on nitriding titanium and Ti6Al4V with a new thermochemical treatment under high gas pressure, *Proceedings of the 6th World Conference on Titanium*, Cannes, France, pp. 1979-1987 (1993).
- [Rau93] Rauschenbach B., Mechanical properties of nitrogen ion implanted Ti6Al4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, **2**, pp. 2128 (1993).
- [Rem93] Rembges W., Oppel W., Process control of plasma nitriding and plasma nitrocarburizing in industry, *Surface and Coatings Technology*, **59**, pp. 129-134 (1993).
- [Rin85] Ring M., *Dentistry: an illustrated history*, Mosby C.V. Co. eds., St. Louis, EEUU, p. 28 (1985).
- [Rin98] Rinner M., Volz K., Ensinger W., Assmann W., Rauschenbach B., Composition and microstructure of titanium nitride formed on Ti6Al4V by nitrogen plasma immersion ion-implantation, *Surface & Coatings Technology*, **101** (1-3), pp. 66-371 (1998).
- [Rog96] Rogers S.D., Howie D.W., Haynes D.R., Percy M.J., The *in vitro* response to particulate titanium alloy, *Medical applications of titanium and its alloys*, editors Brown S.A., Lemons J.E., ISBN 0-8031-2010-9, ed. ASTM, USA, pp. 297-305 (1996).
- [Rol88] Rolinski E., Effect of nitriding on the surface structure of titanium, *Journal of Less-Common Metals*, **141**, pp. L11-L14 (1988).
- [Ros89] Röstlund T., Albrektsson B., Albrektsson T., McKellop H., Wear of ion-implanted pure titanium against UHMWPE, *Biomaterials*, **10**, pp. 176-181 (1989).
- [Sal88] Salehi M., Bell T., Morton P.H., Structural characterization of plasma nitrided titanium alloys, *Proceedings of the 6th World Conference on Titanium*, Cannes, France, pp. 2127-2134 (1988).
- [Sem97] Semlitsch M., Willert H.G., Clinical wear behaviour of UHMWPE cups paired with metal and ceramic ball heads in comparison to metal-on-metal pairings of hip joint replacements, *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers Part H*, **211**, pp. 73-88 (1997).
- [Sie99] Sieber H.P., Rieker C.B., Köttig P., Analysis of 118 second-generation metal-on-metal retrieved hip implants, *The Journal of Bone & Joint Surgery*, **81B** (1), pp. 46-50 (1999).
- [Sha97] Shanbhag A.S., Jacobs J.J., Black J., Galante J.O., Glant T.T., Effects of particles of fibroblast proliferation and bone resorption *in vitro*, *Clinical Orthopaedics*, **342**, pp. 205-217 (1997).
- [She82] Shepard S.R., Suh N.P., The effects of ion implantation on friction and wear of metals, *Journal of Lubrication Technology*, **104**, pp. 29-38 (1982).
- [She94] Shetty R.H., *Method of surface hardening orthopaedic implant devices*, US Patent n. 5.326.362, Jul. 5, 1994.
- [She96] Shetty R.H., Mechanical and corrosion properties of nitrogen diffusion hardened Ti6Al4V alloy, *Medical applications of titanium and its alloys*, editors Brown S.A., Lemons J.E., ISBN 0-8031-2010-9, ed. ASTM, USA, pp. 240-251 (1996).

- [Sio90] Sioshansi P., Improving the properties of titanium alloys by ion implantation, *Journal of Metals*, **3**, pp. 30-31 (1990).
- [Soh93] Sohn Y., Bars J.P., Etchessahar E., Harmelin M., Debuigne J., Metallurgy of the Ti-N system: heat treatment of titanium mono-nitride, *Proceedings of the 6th World Conference on Titanium*, Cannes, Francia, pp. 1989-1996 (1993).
- [Str91] Streicher R.M., Weber H., Schön R., Semlitsch M., New surface modification for Ti6Al7Nb alloy: oxygen diffusion hardening (ODH), *Biomaterials*, **12**, pp. 125-129 (1991).
- [Sun83] Sundgren J.E., Kinetics of nitride formation on titanium targets during reactive sputtering, *Surface Science*, **128**, pp. 265-280 (1983).
- [Vac90] Vaccari J.A., Surface hardening with pure nitrogen, *American Machinist*, April, pp. 61-62 (1990).
- [War98] Ward L.P., Subramanian C., Sliding wear studies of selected nitride coatings and their potential for long-term use in orthopaedic applications, *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers Part H*, **212**, pp. 313-315 (1998).
- [Wil93] Wilson A., Matthews A., Housden J., Turner R., Garside B., A comparison of the wear and fatigue properties of plasma-assisted physical vapour deposition TiN, CrN and duplex coatings on Ti6Al4V, *Surface and Coatings Technology*, **62**, pp. 600-607 (1993).
- [Wri87] Wriedt H.A., Murray J.L., The N-Ti system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **8**, pp. 378-388 (1987).
- [Wya54] Wyatt J.L., Grant N.J., Nitriding of titanium with ammonia, *Transactions ASM*, **46**, pp. 540-567 (1954).
- [Yil95] Yilbas B.S., Sahin A.Z., Ahmad Z., Abdul Aleem B.J., A study of the corrosion properties of TiN coated and nitrided Ti6Al4V, *Corrosion Science*, **37**, pp. 1627-1636 (1995).
- [Zei97] Zeitler M., Gerlach J.W., Kraus T., Rauschenbach B., Evolution of texture at growth of titanium nitride films prepared by photon and ion-beam-assisted deposition, *Applied Physics Letters*, **70** (10), pp. 1254-1256 (1997).

