Proyecto Fin de Máster Máster en Ingeniería Industrial

Análisis y revisión del efecto de la porosidad en implantes ortopédicos.

Autor: Javier Ibáñez Gabarrón Tutor: Yadir Torres Hernández Paloma Trueba Muñoz

Dpto. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020





Proyecto Fin de Máster Máster en Ingeniería Industrial

Análisis y revisión del efecto de la porosidad en implantes ortopédicos.

Autor: Javier Ibáñez Gabarrón

Tutores: Yadir Torres Hernández Paloma Trueba Muñoz

Dpto. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla Sevilla, 2020 Proyecto Fin de Máster: Análisis y revisión del efecto de la porosidad en implantes ortopédicos

- Autor: Javier Ibáñez Gabarrón
- Tutor: Yadir Torres Hernández Paloma Trueba Muñoz

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Fecha:

A mi familia A mis maestros La demanda de implantes ortopédicos es cada vez mayor, ya sea en adultos o en jóvenes. En los implantes se busca que, sin dañar al cuerpo, sean lo más duraderos posibles y mantengan su función tribológica.

Existen distintos biomateriales que se utilizan actualmente en los implantes, como el acero inoxidable, el titanio, la aleación cromo-cobalto, los poliméros o las cerámicas. La dificultad reside en encontrar un material que posea un equilibrio adecuado entre el comportamiento mecánico (funcionamiento a corto plazo) y el comportamiento biológico (funcionamiento a largo plazo).

Entre las propiedades que posee un material destinado a la fabricación de implantes es importante destacar la porosidad ya que afecta a ambos comportamientos.

Si el material tiene exceso de porosidad será muy frágil y dependiendo del material habrá más o menos desgaste; si tiene escasa porosidad el módulo de Young no será lo suficientemente bajo y dará lugar al fenómeno de apantallamiento de tensiones (Stress shielding). Es por ello, por lo que se busca reducir el módulo de Young mediante poros interconectados, pero mantiendo la viabilidad del implante. Cada material requiere de un porcentaje de porosidad único con el que se consigue un implante funcional y operativo.

El material cuyo módulo de Young se asemeja más al del hueso es el titanio, por lo que se hace mayor hincapié en él; con el objetivo de mejorar la osteointegración del sistema implante-hueso y reducir el apantallamiento de tensiones para evitar el desprendimiento del implante.

Se analizan varios trabajos realizados por investigadores y por alumnos de la universidad de Sevilla y posteriormente se comparan los resultados verificando el estudio llevado a cabo por estos últimos.

The demand of orthopaedic implants is greater than ever, both in adults and young people. The main characteristics to look for when making these implants are for them to be as durable as possible and to keep its tribologic function.

There are many different biomaterials currently used to make these implants, such as stainless steel, titanium, chromium-cobalt alloy, polymers or ceramics. The difficulty resides in finding a material with an adequate equilibrium between the mechanical behaviour (short-term functioning) and the biological behaviour (long-term functioning).

Out of all the properties of a material destined to the making of these implants, it is important to highlight the porosity, as it affects both behaviours.

A material with an excessive porosity will be very fragile and, depending on the material, will cause wear. On the other hand, an excessively low porosity will cause a not low enough Young's modulus, which will cause stress shielding. For this reason, makers look for ways to reduce Young's modulus using interconnected pores, while maintaining the implant's viability. Each material requires a unique porosity percentage with which to obtain a functional and operative implant.

In this work, I analyse different studies made by investigators and students from the University of Sevilla, to then compare the results, verifying the study made by these last ones.

Resumen	v
Abstract	vi
Índice	vii
Índice de Tablas	. viii
Índice de Figuras	ix
1 Introducción	. 11
2 Objetivos	. 15
 3 Implantes metálicos. 3.1 Implantes de aleación cromo-cobalto. 3.2 Implantes de titanio. 3.3 Implantes de acero Inoxidable. 	. 16 16 17 24
4 Implantes poliméricos	. 26
5 Implantes cerámicos articulares	. 29
6 Otros implantes	. 31
7 Tabla resumen de los implantes analizados	. 33
8 Conclusión y trabaios futuros	. 35
Anexo 1: Resultados experimentales de trabajos realizados con la US Caso 1: Modificación superficial de titanio poroso mediante ataque químico para mejorar su	. 37
osteointegración	37
Caso 1: Resultados y discusión	38
Análisis microestructural	38
Comportamiento macromecánico	41
Análisis microestructural con ataque químico	41
Comportamiento tribomecánico	43
Conclusion	40
Caso 2: Recubrimiento e injittación de aiscos de titanio poroso con viario bioactivo	40 16
Apálicis microestructural	40
Comportamiento tribomecánico	47 //Q
Recubrimiento de Bioglass 4555	51
Conclusión	51
Caso 3: Meiora de la oseointearación de titanio poroso mediante recubrimiento con vidrio bioactivo	
Caso 3: Resultados y discusión	
Caracterización de los sustratos	52
Caracterización tribomecánica	54
Recubrimiento de Bioglass 45S5	55
Conclusión	57
Anexo 2: Comparación entre los casos realizados en la US con otros casos similares	. 58
9 Lista de referencias	. 59

Tabla 1. Riesgos asociados a distintos materiales para implantes.	14
Tabla 2. Tabla resumen de los implantes analizados junto con su proceso de fabricación y su influencia er	า
la porosidad	34
Tabla 3. Comparación de los trabajos realizados por alumnos de la US con otros trabajos similares	58

Figura 1. Sir John Charnley y su prótesis de cadera original	11
Figura 2. Implante de cadera	12
Figura 3. Desgaste adhesivo	13
Figura 4. Desgaste abrasivo	13
Figura 5. Esquema de los procesos que se llevan a cabo en los procesos de Loose sintering y Space holder.	•
	18
Figura 6. Maquinaria y equipo para la tecnología FLM	20
Figura 7. Comparación entre el método SLM y el EBM	20
Figura 8. Imágenes SEM de la estructura de SLM y EBM	21
Figura 9. Superficie de las muestras tratadas	22
Figura 10. Nivel de desgaste entre las muestras no tratadas y las muestras anodizadas	23
Figura 11. Esquema del ensayo de desgaste realizado sobre un pin de zirconia	23
Figura 12. Esquema del ensayo de tribocorrosión	24
Figura 13. Gráfica que representa la porosidad en función de la temperatura de sinterizado	25
Figura 14. Esquema del proceso de fabricación de UHMWPE	26
Figura 15. Diagrama de flujo del proceso de SCisP	27
Figura 16. Comparación del desgaste del UHMWPEvit con y sin hidroxiapatita	27
Figura 17. Pentágono de características para distintos tipos de polímeros	28
Figura 18. Generaciones históricas en el uso de la alúmina	29
Figura 19. Implante de la cavidad ocular	31
Figura 20. Imágenes de la interconectividad de los poros en los implantes oculares	31
Figura 21. Esquema del proceso de fabricación de implantes oculares con espuma de poliuretano	32
Figura 22. Representación histórica de las aleaciones metálicas amorfas	36
Figura 23. Esquema de los procesos (Caso1)	37
Figura 24. Esquema de la fabricación del titanio poroso (Caso 1)	38
Figura 25. Diferencia de porosidad antes y después del sinterizado (Caso 1)	38
Figura 26. Porosidad total e interconectada de las muestras (Caso 1)	39
Figura 27. Imágenes SEM de muestras macizas (Caso 1).	39
Figura 28. Imágenes SEM de muestra con un 30% de porosidad y un tamaño de poro de 100-200 micras (Caso 1).	40
Figura 29. Microscopía confocal de la superficie de muestras macizas (Caso 1)	40
Figura 30. Microscopía confocal de muestras con porosidad 30% y 40% (Caso 1)	41

Figura 31. Imágenes SEM de muestras macizas tras el ataque químico (Caso 1)
Figura 32. Imágenes SEM de la muestra con 40% de porosidad y 100-200 micras de tamaño de grano tras el ataque químico (Caso 1)
Figura 33. Microscopía confocal de las muestras con 50% y 60% de porosidad antes y después del ataque químico (Caso 1)
Figura 34. Resultados del ensayo de rayado (Caso 1)
Figura 35. Imágenes y resultados del ensayo de desgaste (Caso 1)
Figura 36. Esquema de los procesos (Caso 2) 46
Figura 37. Tabla resultado del método geométrico en las muestras macizas (Caso 2)
Figura 38. Tabla resultado del método geométrico en las muestras con 50% y 60% de porosidad (Caso 2).47
Figura 39. Gráfico de porosidades y densidades (Caso 2)
Figura 40. Imágenes de los poros de las distintas muestras (Caso 2)
Figura 41. Resultados de la prueba de dureza (Caso 2)
Figura 42. Resultados del ensayo de rayado (Caso 2) 49
Figura 43. Profundidad de penetración permanente (Caso 2)
Figura 44. Perfiles de recuperación elástica para cada muestra (Caso 2)
Figura 45. Imagen del ensayo de desgaste de la muestra de 50% de porosidad (Caso 2)
Figura 46. Resultados del ensayo de desgaste (Caso 2) 51
Figura 47. Microscopía confocal durante la deposición del bioglass (Caso 2)
Figura 48. Esquema del proceso de fabricación del titanio poroso (Caso 3)
Figura 49. Diferencia de porosidad antes y después del sinterizado (Caso 3)
Figura 50. Diferencia de densidad antes y después del sinterizado (Caso 3)
Figura 51. Porosidades y densidad por el método de Arquímedes (Caso 3)
Figura 52. Imágenes de los poros de las muestras con 40% y 50% de porosidad (Caso 3)
Figura 53. Resultados del ensayo de dureza Vickers (Caso 3)
Figura 54. Resultados del ensayo de desgaste (Caso 3) 55
Figura 55. Macrografías del proceso de recubrimiento del bioglass (Caso 3)
Figura 56. Imagen SEM de las partículas cohesionadas tras el recubrimiento (Caso 3)
Figura 57. Microscopía confocal antes del recubrimiento (Caso 3)
Figura 58. Microscopía confocal después del recubrimiento (Caso 3)

1 INTRODUCCIÓN

La historia de los biomateriales se remonta a hace 9000 años con el hombre de Kennewick. En unos restos arqueológicos se encontró una punta de lanza clavada en la cadera, estando la herida curada y se vio que el cuerpo había asimilado el material ajeno.

En torno al 600 A.C. los mayas ya usaban dientes de nácar de las conchas marinas y más tarde en el 200 A.C se encontró un diente de hierro en Francia.

En 1829 H.S. Levert realizó el primer estudio in vivo sobre la biorreactividad en implantes. Se llevó a cabo en perros usando distintos metales como oro, plata, plomo y platino. En 1886, se empezó a estudiar la fijación de placas óseas de chapa de acero niquelada con tornillos también niquelados [1].

En 1891, Theodore Gluck realizó el primer reemplazo de cadera por medio de una bola de marfil cementada. Este experimento no tuvo éxito, pero dio lugar a una serie de intentos entre 1920 y 1950 para desarrollar una prótesis de cadera [1].

En 1924, Zierold publicó un estudio sobre la reacción del tejido a varios materiales en perros. Se observó la rápida corrosión del hierro y el acero lo que provoca la resorción del hueso adyacente. Otros materiales como el cobre, el magnesio o el zinc decoloraban el tejido circundante. El oro, la plata, el plomo y el platino eran tolerados pero inadecuados desde el punto de vista mecánico. Se observó que la estellita, una aleación de cobalto, cromo y molibdeno, era tolerada y resistente in vivo [1].

En 1929, se desarrolló la aleación de Vitallium, compuesta por 65% en cobalto, 30% en cromo y 5% en molibdeno, y fue utilizada con éxito en la industria de la odontología. Más tarde, en 1947, J. Cotton discutió el posible uso del titanio en implantes médicos [1].

Los implantes que datan de antes de 1950 contaban con una baja probabilidad de éxito a causa del escaso entendimiento que se tenía sobre la biocompatibilidad y la esterilización.

John Charnley (1911-1982) inventó la primera prótesis de cadera exitosa utilizando una copa acetabular de plástico. En 1958, probó con una copa acetabular de teflón, pero los resultados no fueron buenos debido a las altas partículas de desgaste. Tres años más tarde lo intentó con una de polietileno de ultra alto peso molecular logrando una ratio de éxito mayor [1].



Figura 1. Sir John Charnley y su prótesis de cadera original [1].

En la década de los 60 aparecieron los primeros implantes modernos, cuando el doctor Brånemark descubrió accidentalmente un mecanismo para adherir el implante al hueso, la osteointegración. Investigando la circulación en el hueso y su cicatrización, y haciendo uso de la microscopía vital introdujo una cámara de titanio por la tibia de un conejo quedando ésta adherida al hueso. Se demostró así la capacidad del titanio en implantes

óseos.

A partir de esos años, la implantología moderna ha ido evolucionando progresivamente hasta nuestros días donde los temas a tratar son más concretos como la absorción de proteínas, los materiales no incrustantes, la ingeniería de tejidos o la nanotecnología. En este trabajo nos centramos en el efecto que tiene la porosidad del implante tanto en el comportamiento tribológico, la resistencia que posee el implante o la posibilidad de introducir un fluido entre los poros para cambiar las propiedades del implante.

Los materiales usados para la fabricación del implante deben ser principalmente biocompatibles, es decir, que al implantarlo en el cuerpo no se produzcan daños y además no aparezcan organismos huéspedes indeseables. Existen además otras propiedades que también debe poseer el biomaterial.

- Debe haber compatibilidad sanguínea.
- No puede ser tóxico ni peligroso cuando se aplica con un fármaco.
- Ni inflamable, ni mutágeno, ni carcinógeno, ni alergénico.
- Debe tener la capacidad de interactuar con tejidos y órganos cercanos.
- Se debe adaptar a la localización en el cuerpo y al paciente.
- Sus propiedades biológicas y mecánicas deben ser compatibles con los tejidos corporales.
- La resistencia a la corrosión tiene que evitar en lo posible el desprendimiento de partículas.

El objetivo principal, cuando se inserta un implante en un cuerpo, es que sea lo más duradero posible. Para ello debe ser estable de forma que no genere un deterioro importante de las propiedades mecánicas y biológicas del paciente. En términos de estabilidad hay 2 grupos distinguidos por el tiempo; tenemos la estabilidad primaria o mecánica que se consigue en el momento en el que se coloca el implante y que depende sobre todo de los diseños del implante, los materiales con los que se fabrican y del método de fijación llevado a cabo por el cirujano. La estabilidad que se encarga del buen funcionamiento a largo plazo, y donde tiene más influencia la tribología, el comportamiento de fricción, el desgaste o la lubricación, entre las piezas que se articulan.

Los implantes cuyo comportamiento tribológico es más notorio son los articulares. En estas situaciones se coloca una articulación artificial constituida principalmente por 2 cuerpos sólidos separados por un lubricante, reduciendo en lo posible la fricción y el desgaste. Los pares de fricción pueden ser de distintos tipos: metalmetal, metal-polímero o cerámica-cerámica entre otros. Estos implantes normalmente constan de 2 elementos principales, uno de ellos sustituye al hueso que articula (tibia, fémur o húmero) y el otro elemento sustituye a la cavidad donde se articula el hueso (acetábulo o escápula entre otros). Entre ambos elementos se introduce un lubricante que ayuda a reducir la fricción y el desgaste. En este comportamiento tribológico es donde la porosidad tiene un impacto importante para su funcionalidad.



Figura 2. Implante de cadera.

Cuando hablamos de porosidad nos referimos a la proporción de poros o agujeros en la superficie externa con respecto a la superficie total de la pieza. Dicha porosidad tiene efectos en las propiedades del material y en el

comportamiento tribológico que veremos más adelante.

Por otro lado, también veremos el efecto de la porosidad en otros implantes, como los oculares.

La porosidad en los implantes no solo afecta al módulo de Young, sino que también tiene un factor importante en el desgaste ya sea entre los componentes del implante o en el hueso.

Cuando se diseña un implante no se puede evitar que se desgaste, pero se intenta que dicho desgaste aparezca lo más tarde posible. Los movimientos de desgaste más comunes son el deslizamiento, el rodamiento y la combinación de ambos. El desgaste puede aparecer de diferentes formas siendo las más comunes por picadura (pitting), por fatiga superficial, por superficie agrietada, por rozamiento o por deformación plástica. Entre las distintas categorías de desgaste tenemos el adhesivo, por abrasión, el térmico, por fatiga superficial, por delaminación o por corrosión [2].



Figura 3. Desgaste adhesivo [2].



Figura 4. Desgaste abrasivo [2].

Que se dé un tipo de desgaste u otro depende de muchos factores como la geometría superficial, la naturaleza de la rugosidad, la carga aplicada o las velocidades de rodadura y deslizamiento; además de la temperatura, la humedad y las condiciones químicas [2]. La capa de lubricante o recubrimiento también tiene un papel importante por lo que también influyen las propiedades físicas, térmicas y químicas de esta.

DiCarlo y Bullough (1992) [3] analizan la respuesta biológica de implantes ortopédicos junto con su desgaste, tras el incremento en el uso de materiales ortopédicos en las últimas décadas del siglo XX. Realizan estudios experimentales con los materiales más usados en el reemplazamiento de articulaciones como algunos metales, polímeros y cerámicos; y discuten su importancia clínica.

Estudios experimentales in vitro

La mayoría de los experimentos in vitro se realizan para caracterizar las propiedades físicas del material en un ambiente biológico o los efectos del material en procesos celulares. En determinados fluidos similares a los fluidos corporales se observa disolución química, corrosión o degradación estructural.

En los **metales**, generalmente, se observa un desprendimiento de partículas y componentes ionizados. Estos iones metálicos aparecen tanto en los tejidos cercanos al implante como en el suero, en los fluidos corporales y en la orina. Esto compromete el implante dando lugar a un mecanismo ineficiente.

La disolución de varios metales y sus aleaciones difiere según el material y, además, la cantidad que se recupera

de los tejidos y los fluidos no refleja necesariamente las proporciones reales.

En materiales de **metacrilato de metilo** se observa una disminución en la rotación ósea y el desprendimiento de calcio e hidroxiprolina, al igual que alteraciones en la actividad de fosfatasa alcalina y ácida. En otro estudio se descubrió que el metacrilato de metilo es mutágeno.

El **polietileno** pertenece al grupo de polímeros altamente activos; los resultados apoyan la hipótesis del polietileno biomédico capaz de afectar significativamente la activación de macrófagos y la producción de interleucina, llegando a estimular la fibrosis.

El **caucho de silicona** pertenece al grupo de los polímeros con baja reacción biológica, por lo que se espera que sea tolerado por el tejido corporal.

En 1979, se realizaron una serie de experimentos para estudiar la biocompatibilidad de la **alúmina** (Al₂O₃) observándose activación de macrófagos, aunque no se observó citotoxicidad directa.

• Estudios experimentales in vivo

Además de su composición, otros factores como el tamaño, la forma y el carácter superficial de los implantes, tienen efectos importantes en la respuesta celular, pudiendo provocar desde alteraciones observables hasta inflamación destructiva que puede llegar a resultar en una necrosis, e incluso en carcinogénesis.

En la siguiente tabla se pueden ver los peligros a los que están sometidos los distintos implantes, en menor o mayor medida, lo que indica que ningún material está libre de riesgos.

Implantes	Riesgos
Motolog	Efectos inflamatorios
Metales	Carcinogénesis
	Calentamiento por polimerización
Metacrilato de metilo	Efectos inflamatorios
	Carcinogénesis
Delictilane	Efectos inflamatorios
Polletieno	Carcinogénesis
Caucha da silianna	Efectos inflamatorios
Caucho de silicona	Carcinogénesis
A héan in a	Efectos inflamatorios
Alumina	Carcinogénesis

Tabla 1. Riesgos asociados a distintos materiales para implantes [3].

Los materiales usados en la fabricación de articulaciones artificiales se seleccionan para que sean aceptados por los tejidos corporales; actualmente la mayoría son tolerados. Por otro lado, el desgaste y el desgarro son procesos continuos, por lo que los implantes están sujetos a fatiga debido a estos esfuerzos constantes durante su uso rutinario. Es esta rutina y las partículas generadas la principal causa del fallo del implante.

El desgaste de las articulaciones produce partículas, siendo la primera razón para estudiar los efectos de materiales particulares en un ambiente con células y tejidos vivos.

Existen al menos 3 consecuencias de desprendimiento de partículas de desgaste de las articulaciones implantadas.

La primera es que el área de contacto entre el implante y el ambiente biológico se incrementa por fragmentación, lo que facilita el intercambio de elementos tóxicos.

La segunda es que las partículas originadas por el desgaste que tengan un tamaño adecuado, pueden ser fagocitos y estar expuestos a procesos intracelulares que pueden ser alterados.

La última consecuencia es que las partículas ingeridas pueden ser transportadas a lugares distantes del implante, como los ganglios linfáticos, los pulmones y el bazo, e interferir con las funciones de estos sistemas.

2 OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo fin de máster es:

• Analizar el efecto que tiene la porosidad sobre los implantes, principalmente los articulares.

Los objetivos secundarios de este trabajo fin de máster son:

- Llevar a cabo una revisión de los distintos materiales más utilizados en implantología.
- Identificar aquellos biomateriales más adecuados desde el punto de vista mecánico y biológico.
- Analizar unos estudios realizados por alumnos de la universidad de Sevilla sobre implantes de titanio porosos.

A continuación, se revisan distintos biomateriales destinados a prótesis en el siguiente orden: metales, polímeros y cerámicos. Además, se incluyen posibles tratamientos o procesos que ayudan a aumentar la vida útil del implante a través de la porosidad y los efectos derivados de la misma. Finalmente, se analizan y comparan unos estudios realizados en la universidad de Sevilla con otros estudios obtenidos de distintos artículos científicos.

Tan et al (2017) [4] hacen una revisión por el estado del arte de las prótesis ortopédicas metálicas. De esa revisión concluyen que los requerimientos que un implante ortopédico debe cumplir son: ser biocompatible, rellenar las cavidades con defectos 3D, tener una morfología superficial atractiva para la fijación celular y la proliferación, ser suficientemente fuerte, pero al mismo tiempo tener una rigidez similar a la del tejido óseo cercano y tener una porosidad adecuada con poros interconectados.

Incrementar la densidad de la estructura mejora las propiedades mecánicas, pero por otro lado disminuye la porosidad, lo que reduce la permeabilidad, algo crucial en las funciones celulares. Lo ideal es encontrar una estructura de carga fuerte usando la menor cantidad de material posible, y donde éste sea necesario, utilizar el material más ligero y elástico dentro de lo posible.

Para cumplir los requisitos antes mencionados, sobre todo las necesidades en porosidad y propiedades mecánicas, se propone una nueva especificación que consiste en una estructura celular funcionalmente degradada desde una alta porosidad, con poros grandes en la región exterior de la prótesis, a una estructura más densa en el núcleo.

La impresión metálica 3D tiene un alto potencial en el campo de la biomedicina, siendo capaz de reproducir diseños complejos que imitan las propiedades de elementos corporales naturales como el hueso, algo que no es tan fácil de conseguir con los métodos tradicionales de fabricación. Sin embargo, la impresión metálica 3D es un método costoso y propenso a tener complicaciones; aun se necesitan más avances para simplificar el proceso.

Otra desventaja clave de la impresión 3D es que no se pueden hacer altos lotes de producción, a diferencia de los métodos de fabricación tradicionales.

Muchos investigadores buscan un crecimiento celular óptimo en los implantes ortopédicos. Ya se sabe que la porosidad y el tamaño de poro en la superficie externa favorecen este desarrollo celular, pero estas necesidades provocan una reducción en las propiedades mecánicas. Es por ello por lo que conseguir el diseño ideal es una tarea compleja. Además, muchos artículos solo se centran en una de las dos partes, bien sea la parte celular o la parte mecánica.

Sin embargo, otros investigadores han empezado a diseñar estructuras porosas calculando la mejor forma, espacio y porosidad para un uso específico. Esto ayudaría a diseñar rápidamente implantes de manera individual para cada paciente en función de sus necesidades.

En muchos casos, para la fabricación de implantes metálicos se usa la pulvimetalurgia, que consiste en la producción de piezas compactando polvos metálicos (prensado), seguida de una preforma con una mínima resistencia mecánica y el post-calentamiento (sinterización) a temperaturas por debajo del punto de fusión del polvo metálico.

La pulvimetalurgia supone alrededor de un 60% de ahorro energético frente a la forja o al mecanizado; además de que el número de etapas se reduce prácticamente a la mitad. Este proceso es económicamente rentable para altos lotes de producción.

3.1 Implantes de aleación cromo-cobalto

Borjali, Monson y Raeymaekers (2018) [5] analizan el comportamiento de una cabeza femoral de aleación de cromo, cobalto y molibdeno articulada con un revestimiento polimérico de ultra alto peso molecular y altamente reticulado (UHMWPE) colocado en el acetábulo. Estos implantes suelen tener una duración de entre 15 y 25 años, siendo la principal causa de fallo la inestabilidad y aflojamiento del implante producido por la osteólisis provocada por partículas de desgaste que se desprenden de la fricción del implante. Es por ello por lo que reducir las partículas de desgaste de polietileno es crítico.

Lerebours et al (2020) [6] observan los efectos de la porosidad en comportamiento entre aleación de cobre-

cobalto y polietileno. El disco de CoCrMo se produce haciendo uso de la fabricación aditiva (AM), concretamente la tecnología de fusión selectiva por láser (SLM), por medio de un haz láser de alta energía que va fundiendo el polvo metálico en una atmósfera controlada. La AM comparada con los métodos convencionales permite fabricar implantes únicos y precisos para cada paciente adaptados a su anatomía y patología. La pieza de UHMWPE es moldeada, siendo esta combinación de materiales muy común en implantes articulares.

Para observar el comportamiento de la porosidad se realiza un experimento "pin en disco" con la articulación mencionada y utilizando suero bovino como lubricante. Para ello se realizan 3 discos distintos de CoCrMo con distinta porosidad para analizar su impacto. Durante las pruebas, menos del 30% del pin de UHMWPE está en contacto con el lubricante y la duración de las pruebas fue de 5 días.

Se analizaron la forma y tamaño de los poros de cada muestra. Cada una tenía un grado de porosidad distinto, 0.14%, 9.0% y 17.4% respectivamente para las muestras 1, 2 y 3. La mayoría de los poros son pequeños, alrededor de un 75% de ellos tiene una superficie inferior a 3500µm². Estos poros se deben al gas atrapado durante el proceso de SLM.

Las muestras 2 y 3 tienen un número similar de poros, y la distribución del tamaño de estos también es similar. En la muestra 1 encontramos menos poros, siendo todos ellos menores de $10^4 \mu m^2$.

La pérdida de masa en el pin de UHMWPE se debe al deslizamiento entre superficies. Esta es mayor cuando desliza contra las muestras 2 y 3. Se observa un alto desgaste inicial que disminuye en los primeros 240.000 ciclos. Los valores de la masa perdida de UHMWPE por cada millón de ciclos están dentro de las especificaciones recomendadas por la ASTM F732 después de 240.000 ciclos para todas las muestras. Se observa que la pérdida de masa está directamente relacionada con la porosidad en la superficie y el perímetro de los poros.

Los resultados confirman el efecto de deterioro de la porosidad en la respuesta al desgaste de piezas realizadas por SLM. Por lo que es esencial reducir la porosidad en este tipo de procesos.

Algunas partículas de UHMWPE fueron incrustadas en el disco metálico. En las muestras 1 y 2 se encontraron poros rellenos de polietileno siendo estos en su mayoría pequeños y circulares. En el caso de la muestra 3 se observaron además partículas grandes de UHMWPE y con forma de escama en el borde de poros irregulares, lo que confirma el comportamiento abrasivo del borde de los poros.

Por otro lado, encontramos trazas quemadas de UHMWPE en la superficie de todos los discos, especialmente en la muestra 1. Estas trazas se deben a los mecanismos de adhesión del polímero. Es por ello por lo que se observan marcas de desgaste en todas las superficies, siendo más grandes y profundas en la muestra 1.

Las conclusiones obtenidas referidas a la porosidad es que hay una fuerte correlación entre el desgaste producido en el pin de UHMWPE y la porosidad total en la superficie del disco de CoCrMo fabricado por SLM. Reducir la porosidad ayuda a mejorar la resistencia al desgaste del polietileno. Por otro lado, el borde de los poros irregulares es cortante y abrasivo, lo que da lugar a un incremento de partículas de polietileno además de una pérdida de masa acelerada durante el proceso de deslizamiento.

El desgaste por abrasión es debido a los bordes cortantes en la superficie y a la presencia de terceros cuerpos atrapados entre las superficies. También es cierto que los poros limitan este efecto abrasivo ya que algunos terceros cuerpos quedan atrapados dentro de ellos.

3.2 Implantes de titanio

El titanio y sus aleaciones son muy usados en ortopedia y en odontología debido a su excelente biocompatibilidad y a sus propiedades mecánicas, pero son inertes. Para mejorar su bioactividad se puede aplicar algún tipo de recubrimiento en la superficie, sin embargo, la fuerza de unión entre el recubrimiento y el titanio en la superficie del implante es baja, por lo que existe una vulnerabilidad que provoca la caída o el fallo del implante. Además, también se conoce que el módulo de Young del titanio (110 GPa) es muy superior al del hueso (25 GPa), lo que produce "stress shielding".

El "stress-shielding" es un fenómeno asociado a la diferencia de módulo de Young entre el material implante y el hueso. Esto produce una reducción de densidad ósea debido a que el hueso ya no sufre la misma carga que antes. Con el tiempo causa reabsorción ósea y finalmente la fractura del hueso débil en los alrededores del implante.

Civantos et al (2020) [7] hacen un análisis sobre 2 de las técnicas más usadas en la fabricación de implantes de titanio con el objetivo de ver cuál es más adecuada. Para ello se analiza la porosidad, las propiedades mecánicas y la respuesta celular.

Existen multitud de técnicas pulvimetalúrgicas que pueden fabricar implantes de aluminio poroso de manera que tenga unas propiedades mecánicas parecidas al tejido óseo que está situado en los alrededores de la zona afectada. **Loose sintering** (LS) y **space holder** (SH) son las 2 técnicas analizadas.

Loose sintering se trata de un método muy empleado en la fabricación de titanio poroso. Consiste en colocar el polvo metálico en un molde en el que es calentado hasta la temperatura de sinterización en una atmósfera adecuada. De esta forma se pueden obtener piezas complejas, siempre y cuando el polvo metálico posea las características adecuadas.

Por otro lado, la técnica de **space holder** consiste en introducir unas partículas temporales, en este caso NaCl y NH₄HCO₃, junto con el polvo metálico de la futura matriz metálica y, después de compactar los materiales granulosos, estas partículas son retiradas dando lugar a una matriz porosa y es entonces cuando se sinteriza para obtener la pieza final.

El titanio poroso ayuda a reducir el módulo de Young y por lo tanto el stress-shielding. Aunque estas 2 técnicas aportan titanio poroso con diferentes propiedades mecánicas y diseño de poro, se trata de comparar ambas técnicas y ver la mejor opción.

En ambos procesos los poros obtenidos poseen una rugosidad en la superficie de forma intrínseca, lo que mejora la adhesión celular e inhibe del ataque de bacterias. Pero lo ideal es encontrar un equilibrio entre las propiedades mecánicas y la bioactividad del titanio.

En dicho artículo se realizan una serie de tests para evaluar las propiedades mecánicas y la porosidad: método de Arquímedes, análisis de imagen, test de compresión uniaxial y una técnica de ultrasonidos. Por otro lado, también se realizan unas pruebas para ver la respuesta celular.



Figura 5. Esquema de los procesos que se llevan a cabo en los procesos de Loose sintering y Space holder [7].

En estas pruebas celulares se analiza la adhesión celular, la proliferación de mioblastos, se evalúa la respuesta de los osteoblastos, y además se realiza un análisis estadístico.

En los resultados de las pruebas citadas anteriormente, vemos que para el método LS se ha realizado con 2 temperaturas distintas de sinterizado (1000°C y 1100°C). En el caso del SH se ha probado para muestras con distintas concentraciones de partículas tanto para el NaCl como para el NH₄HCO₃.

Como conclusiones obtenemos que, aunque ambas técnicas resultan ser sencillas, económicas y fáciles para fabricar materiales porosos, en el método LS el tamaño de los poros son insuficientes para garantizar el crecimiento óseo y para obtener los valores de rigidez adecuados. Las pruebas celulares in-vitro confirman una adhesión exitosa, es decir, biocompatibilidad y no toxicidad en ambos métodos.

Por otro lado, el uso de SH conlleva un tamaño de poro más grande con una geometría irregular y una porosidad interconectada mayor.

Finalmente se obtiene que el método SH con NH₄HCO₃ al 40% y con un tamaño de 100-200 µm ofrece unas propiedades biomecánicas balanceadas con el comportamiento biofuncional para conseguir osteointegración y resolver el fenómeno de stress-shielding.

Torres et al (2014) [8] comparan las técnicas de loose sintering y space holder con NaCl en una concentración entre el 40% y el 70%. Los resultados son similares a los anteriores.

Con el método de loose sintering los valores de módulo de Young más cercanos al hueso se obtuvieron con la temperatura de sinterizado más baja y con una porosidad del 41,5%. Para el método de space holder el mejor resultado se obtuvo para una porosidad del 47%, siendo los resultados mejores que para el método de LS, por lo que las propiedades mecánicas se mejoraron gracias a la calidad del sinterizado.

Si observamos la geometría del poro vemos que para el método LS estos son más regulares cuando se disminuye la temperatura de sinterizado. Por otro lado, en la técnica SH esto ocurre cuando disminuye la fracción de volumen del componente spacer.

Rodríguez et al (2020) [9] buscan una alternativa para evitar el stress-shielding y la baja osteointegración del titanio. En este trabajo se aplica la tecnología de femtosecond laser micromachining (FLM) para modificar la topografia de la superficie de titanio obtenidas por SH (space-holder) para mejorar la osteointegración.

"Femtosecond laser micromachining es una tecnología potente y versátil capaz de crear prototipos de dispositivos o aparatos rápidamente; posee la capacidad tridimensional de reproducir dispositivos fotónicos y microfluídicos, es ideal para la fabricación de microsistemas complejos" (*Femtosecond Laser Micromachining: photonic and microfluidic devices in transparent materials*. G. Cerullo, R. Ramponi, R. Osellame. 2012) [10].

La morfología y el tamaño de los poros, el porcentaje de porosidad y la interconectividad de la estructura porosa tienen un papel importante en la formación de tejido óseo a través del implante. Sin embargo, aún no hay consenso en el diámetro óptimo de poro y en el porcentaje de porosidad que maximice el crecimiento óseo. Por otro lado, los poros más grandes de 100 micras aseguran los requerimientos necesarios para un correcto crecimiento, aunque si éstos son demasiado grandes pueden comprometer el comportamiento del implante frente a la fractura y la fatiga.

Conseguir una buena osteointegración es importante para favorezcer la adhesión, proliferación y promover la diferenciación entre las células óseas. Al mismo tiempo, se debe evitar la adhesión y proliferación de bacterias que puedan producir infecciones y el fallo del implante. Para conseguir esto se han analizado multitud de técnicas que se pueden dividir en 2 grupos principales: modificaciones químicas y modificaciones físicas.

Las modificaciones químicas se basan en introducir un recubrimiento en la superficie con elementos que mejoren la interacción entre el implante y las células corporales, además de ayudar al crecimiento óseo. Estos recubrimientos normalmente están hechos con materiales bioactivos como la hidroxiapatita o el bioglass.

Por otro lado, las modificaciones físicas se centran en modificar la topografía de la superficie. Dentro de este grupo encontramos técnicas como el granallado, grabado ácido, spray de plasma o procesamiento de superficies con láser.

Recientemente, se ha empezado a estudiar el efecto que la rugosidad a escala nanométrica podría tener sobre el rendimiento del implante. Aunque aún no se entiende completamente, se cree que se podría modificar el comportamiento celular aplicando topografía nanométrica. Se plantea que la capacidad de estas estructuras nanométricas para reproducir estructuras óseas reside en el comportamiento de las células óseas durante la osteointegración. Además, la rugosidad y las características a esta escala favorecen la mojabilidad de la superficie lo que ayuda a la adhesión celular.

Entre las distintas tecnologías posibles, FLM nos permite obtener una gran variedad de estructuras superficiales, desde la nanoescala a la macroescala. Los parámetros del proceso deben ser elegidos cuidadosamente con el fin de obtener la estructura deseada.

En el trabajo del artículo en cuestión se aplica FLM a muestras de titanio porosas fabricadas por el método de SH (space-holder). El objetivo es obtener una micro-nano estructura jerárquica donde la nanoestructura se

establece encima de la macroestructura situada en la superficie de la muestra. Esta estructura jerárquica se crea dentro de los poros generados por la técnica SH. Por lo tanto, la pieza final consta de 3 niveles jerárquicos; macro poros creados por la SH, junto con microporos y nanoporos obtenidos por el tratamiento láser.

Para realizar el ensayo se fabricó una muestra de titanio completamente denso a través de pulvimetalurgia convencional, prensado y sinterizado. Por otro lado, se fabricaron muestras de titanio poroso por medio de SH. Todas las muestras fueron modificadas por FLM.



Figura 6. Maquinaria y equipo para la tecnología FLM [9].

La porosidad se evaluó con análisis de imagen (IA), donde el tamaño y la morfología de los poros junto con la rugosidad de la superficie fueron analizados con un microscopio electrónico de barrido (SEM) y un microscopio confocal láser de barrido (CLSM). Tras el tratamiento láser se observó que la superficie está recubierta por micro agujeros y micro columnas unidos por pistas simulando el cráter de un volcán.

Una vez que se realizaron todas las pruebas se llegó a la conclusión de que el tratamiento láser generó micro agujeros y micro columnas, además de una estructura nanométrica a través de la superficie. En las muestras porosas de titanio esto ocurrió tanto en la superficie plana como en los macro poros. En general, la rugosidad de la superficie aumentó para todas las muestras debido a las modificaciones topográficas de la superficie provocadas por el tratamiento.

Con el análisis de imagen se observó que el efecto del tratamiento en la porosidad fue mayor en las muestras densas. En las muestras porosas, el aumento de la porosidad fue atenuado por la presencia de macro poros. Además, se comprobó que el tratamiento de FLM no afectó a la resistencia mecánica de los sustratos porosos de titanio, aunque si hubo una disminución en el módulo elástico de las muestras densas de titanio.

La combinación de las ventajas biomecánicas del titanio poroso y el comportamiento biofuncional de la superficie modificada mejora el éxito de estos implantes. Hay autores que están viendo un potencial para la fabricación y diseño de implantes dentales porosos modificando su superficie usando FLM.

Ataee, Li y Wen (2019) [11] realizan un estudio comparativo del comportamiento de nanoindentación, resistencia al desgaste y biocompatibilidad in vitro de titanio comercialmente puro fabricado por fusión selectiva láser (SLM) y de titanio 64 (Ti-6Al-4V) fabricado por fusión por haz de electrones (EBM). Ambos son comparados con el titanio comercialmente puro fundido.

Material	Sample	Manufacturing method	Porosity (%)	Pore size (mm)	Surface roughness (Ra µm)	Microstructure
CP-Ti	G2	SLM	69	1.24 ± 0.1	4.4	Massive martensite [35]
	G25		73	1.66 ± 0.1	3.2	
	G3		72	1.91 ± 0.1	3.2	
Ti64	G2	EBM	82	0.6-1.85*	21.1	Acicular martensite [18]
	G3		85	$1.47 - 1.5^{*}$	20.3	
CP-Ti	Solid	Cast	-	-	-	Equixed alpha



"Los métodos convencionales de obtención de valor de dureza de un material se basan en la medida óptica de la

huella residual que queda sobre la muestra después de aplicar sobre ella una carga normal. Dicha carga se aplica por medio de un indentador de diamante con una geometría piramidal ... una medida de indentación se convierte en nanoindentación cuando el tamaño de la huella residual es demasiado pequeño para ser resuelto con precisión mediante microscopía óptica." (Sánchez Garrido, O.) [12].

Tanto el titanio fabricado por SLM como el obtenido por EBM exhiben propiedades anisotrópicas con módulo y nano dureza más reducidos en la dirección transversal. La resistencia al desgaste también es mayor en esta dirección transversal en ambos casos, siendo significativa en el caso del titanio fabricado por SLM ya que se observa un 75% menos de altura desgastada durante el nano test. Los valores medios del coeficiente de fricción son de 0,15 y 0,18 para el titanio comercialmente puro y para el titanio 64 respectivamente.

Por otro lado, la estructura de titanio fabricada por SLM posee mayor viabilidad celular y densidad de adhesión celular en comparación con la estructura de EBM. Además, aquellas con un tamaño de celda más grande muestran una mejoría en dicha adhesión celular.

Las imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) de ambas estructuras indican que el espacio interno y las superficies ayudan a un ambiente adecuado para la migración celular, el acoplamiento y la proliferación.



Figura 8. Imágenes SEM de la estructura de SLM y EBM [11].

La estructura de titanio fabricada por SLM con una porosidad del 70% da lugar a unas propiedades mecánicas mejoradas incluyendo un aumento de la nano dureza y de la resistencia al desgaste, todo ello comparado con el titanio fundido. El estudio demuestra que la tecnología SLM es prometedora en la fabricación de estructuras de titanio para aplicaciones biomédicas con propiedades mecánicas mejoradas.

Buciumeanu et al (2018) [13] analizan la opción de una matriz híbrida de Ti6Al4V rellena con PEEK (poli éter éter cetona). Para ello se analizan muestras de matriz de titanio con agujeros de distintas dimensiones (350, 400, 450, 500 μ m) fabricadas por fusión selectiva láser (SLM), y posteriormente se impregnan con PEEK aplicando presión en caliente (HP).

Esta estructura híbrida es sometida a tests tribológicos en una solución salina. Los resultados indican que al aumentar la cantidad de PEEK se mejora la resistencia al desgaste, siendo los agujeros de 500 µm los más adecuados, ya que fueron los que exhibieron una mejor respuesta al desgaste. Este nuevo diseño parece ser muy prometedor para producir implantes ortopédicos con excelente biocompatibilidad, con un módulo de Young mucho más bajo y con una resistencia al desgaste y a la corrosión mejoradas, todo ello en un ambiente corporal.

Torres et al (2020) [14] proponen que se aplique un recubrimiento de bicapa de cristal bioactivo (bioglass) para de esa forma evitar el fenómeno de stress-shielding y la baja osteointegración en las aleaciones metálicas, especialmente en el titanio. Se analiza substrato de titanio comercialmente puro fabricado por la técnica de space-holder y recubierto por una bicapa de bioglass 4585 y bioglass 1393 depositada mediante sedimentación por goteo.

Los substratos de titanio se fabricaron con 2 rangos de tamaño de poro distinto (100-200 μ m y 355-500 μ m) junto con 2 porcentajes de porosidad (30 % y 60 %); 4 muestras en total.

Este recubrimiento bicapa mejora la bioactividad, evaluada por la formación de compuestos con una ratio Ca/P similar a la hidroxiapatita (HA) natural del cuerpo, estos resultados son más favorables para el substrato de 30 % de porosidad y un tamaño de poros de entre 355 y 500 µm.

Si hablamos de las propiedades térmicas entre los diferentes substratos, se observa que el substrato con una porosidad del 30 % y un rango de tamaño de poro de 355-500 μ m muestra el mejor resultado en cuanto a propiedades tribo-mecánicas.

Se puede concluir que el substrato de titanio con 30 % de porosidad con un rango en el tamaño de los poros de 355 a 500 µm recubierto con esta bicapa de bioglass 4585 y 1393 es una combinación muy adecuada para implantes, consiguiendo un buen balance biomecánico y biofuncional.

Yetim (2010) [15] investiga el comportamiento al desgaste en muestras de titanio comercialmente puro que son sometidas a un tratamiento de anodización. Las pruebas de desgaste se realizan en aire ambiente y en condiciones de vacío.

Para el proceso de anodizado las muestras son previamente pulidas, lavadas en agua destilada y grabadas con ácido fluorhídrico con amoniaco. La anodización electrolítica se lleva a cabo en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido fosfórico (H_3PO_4) a temperaturas de -3°C y 40°C con un voltaje de 200V y durante 1200 segundos. Las muestras tratadas a -3°C son referidas como anodizadas duras, y las que son tratadas a 40°C se llaman anodizadas blandas.



Figura 9. Superficie de las muestras tratadas [15].

Las pruebas de desgaste se realizaron mediante un ensayo pin en disco usando una bola de óxido de aluminio de 6 mm de diámetro como pin. En la siguiente imagen se muestra el nivel de desgaste de las muestras anodizadas y las no tratadas.



Figura 10. Nivel de desgaste entre las muestras no tratadas y las muestras anodizadas [15].

Las conclusiones obtenidas son que después del anodizado se forma una capa porosa de Anatasa y Rutilo, es decir, estructuras de óxido de titanio en la superficie. Los picos de difracción de ambas fases son más intensos con la disminución de la temperatura de anodizado. También se determinó que la morfología, la dureza y el espesor de la capa de óxido dependen de la temperatura del proceso, ya que aumentan al reducir la temperatura.

El coeficiente de fricción se redujo en todas las condiciones de desgaste gracias a la capa de óxido auto lubricante producida por la anodización. Por lo tanto, la resistencia al desgaste del titanio comercialmente puro es mejorada con la anodización en todas las pruebas de desgaste, donde las muestras anodizadas duras exhibieron mejores propiedades tribológicas que las anodizadas blandas.

En otro estudio llevado a cabo por Toptan et al (2017) [16] se estudia el comportamiento tribológico de titanio altamente poroso. En este caso las muestras se realizaron con la técnica pulvimetalúrgica de space holder seguida de un tratamiento anódico. Se realizaron test de tribocorrosión sobre un pin de zirconia con una solución de cloruro de sodio. La porosidad media era de entre 22% y 37%.



Figura 11. Esquema del ensayo de desgaste realizado sobre un pin de zirconia [16].

Los resultados indican que todas las muestras bio funcionalizadas presentaron altos valores de tensión de circuito abierto (OCP) antes, durante y después del deslizamiento, lo que indica una baja tendencia a la corrosión no solo debido a la resistencia a la corrosión mejorada por las capas de óxido formadas en la superficie, sino también a la alta dureza y resistencia al desgaste. El material sufre menos daño mecánico y además se redujo la abrasión de terceros cuerpos, lo que también mejora la respuesta tribológica.

Sin embargo, aún se necesitan más estudios para tener un conocimiento más profundo del comportamiento tribológico del titanio poroso con test de tribocorrosión y en simulaciones de interfaz hueso/implante.

Guiñón Pina et al (2015) [17] también investigan el comportamiento tribológico y electroquímico de aleaciones biomédicas de titanio en una solución salina con fosfato. El estudio se realiza con la aleación Ti30NbxSn donde la "x" indica el contenido de estaño que puede ser de 2% o 4%.

A través de diferentes técnicas mecánicas, electroquímicas y ópticas se estudia la influencia de la composición química, especialmente el contenido en estaño. El ensayo de tribocorrosión se lleva a cabo en un tribómetro conectado a un potenciostato.



Figura 12. Esquema del ensayo de tribocorrosión [17].

Como conclusiones tenemos que todas las aleaciones de titanio se degradan a través de los mismos mecanismos de tribocorrosión (disolución pasiva y deformación plástica). La ratio de disolución pasiva incrementa con la adición de estaño. Además, la corrosión se incrementa durante el desgaste debido a la destrucción mecánica de la película de óxido delgada que protege la superficie de titanio. Esta corrosión es mayor en la aleación de Ti30Nb4Sn comparado con el Ti30Nb2Sn y el Ti30Nb.

Un contenido de estaño por encima del 2% en la aleación Ti30NbxSn disminuye la resistencia a la corrosión y la dureza de la aleación, lo que implica un incremento grande del desgaste mecánico y por ello, el desgaste de todas las aleaciones de titanio.

Hay modelos que describen como el desgaste acelera la corrosión bajo condiciones de tribocorrosión como una función de parámetros electroquímicos y mecánicos de las aleaciones. Estos predicen exactamente la respuesta electroquímica y triboelectroquímica de la aleación Ti30NbxSn estudiada.

Finalmente, según los resultados del estudio, se puede considerar la aleación Ti30Nb2Sn más adecuada bajo condiciones de corrosión y tribocorrosión.

Mogonye y Scharf (2017) [18] investigan las propiedades y mecanismos del titanio de grano ultrafino auto acoplado. En el estudio se emplea deformación plástica grave (SPD), siendo una técnica que se ha desarrollado en las últimas 2 décadas para producir estructuras de grano ultrafino (UFG) lo que mejoraría las propiedades mecánicas. La fricción y las propiedades de desgaste del titanio UFG son comparadas con el titanio de grano grueso (CG).

Los resultados revelaron que la fricción y las propiedades de desgaste apenas se vieron afectados entre el titanio CG y el UFG. En cambio, el desgaste por óxido en ambas superficies fue causa de la micro abrasión y la adhesión por transferencia de material.

Además, no había correlación directa con el tamaño de las partículas de desgaste y el tamaño del grano. Por lo tanto, el titanio UFG no proporciona ninguna resistencia al desgaste adicional comparada con el titanio CG, a parte del incremento de dureza.

3.3 Implantes de acero Inoxidable

Kurgan (2014) [19] analiza las propiedades mecánicas y microestructurales del acero inoxidable en función de la cantidad de porosidad, fabricado por pulvimetalurgia (PM) con aplicaciones ortopédicas.

Para la obtención de las muestras se utiliza polvo de acero inoxidable 316L que es prensado en frío (CP) y posteriormente sinterizado a 3 temperaturas distintas (1200°C, 1250°C y 1300°C) durante 30 minutos en una atmósfera nitrogenada. Las propiedades mecánicas se determinan mediante test de tracción, fatiga y micro dureza. Mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) y un microscopio de luz óptico (LOM) se observó la formación de poros y la superficie de fractura.

Los resultados muestran que la tendencia a la formación de poros irregulares aumenta con el incremento de porosidad. Además, un aumento en la porosidad disminuye las propiedades mecánicas, siendo la temperatura de sinterizado un factor clave para disminuir esa porosidad.



Figura 13. Gráfica que representa la porosidad en función de la temperatura de sinterizado [19].

La resistencia a tracción y la resistencia a fatiga aumentaron cuando se aumentó la densidad de la pieza sinterizada. Este incremento de la resistencia a fatiga puede ser atribuido a que los poros son más pequeños y además están más separados. Los poros más grandes, irregulares y agrupados contribuyen a una zona de concentración de tensiones lo que resulta en un fallo prematuro.

Por otro lado, en las muestras de mayor densidad los poros eran más esféricos y homogéneos, lo que produce una deformación plástica más homogénea.

Aumentar la densidad de la pieza resulta en una menor fracción de poros, siendo estos más pequeños y esféricos. Según los resultados de ese estudio, un implante de acero inoxidable 316L fabricado por pulvimetalurgia con una porosidad al 12,29% tiene las mejores propiedades mecánicas en cuanto a resistencia a tracción, resistencia a fatiga y microdureza comparado con las otras muestras.

Otro problema que aparece en los implantes de acero inoxidable es el desprendimiento de partículas tóxicas, como el níquel, que pueden afectar a la salud corporal.

Rezaei et al (2020) [20] plantean modificar la superficie del acero inoxidable 316 LVM empleando un recubrimiento doble, primero una capa densa de hidroxiapatita (HA) y luego una capa superior de HA y magnesio.

El comportamiento biológico de las muestras recubiertas fue evaluado introduciendo las muestras en un fluido corporal simulado (SBF). Los estudios microestructurales de las muestras tras los test de corrosión mostraron que el magnesio se degradó formando porosidades, las cuales son regiones adecuadas para el crecimiento del tejido óseo. Por otro lado, el doble recubrimiento disminuyó el desprendimiento de elementos tóxicos en el sustrato. Esta doble capa también aumentó la viabilidad de osteoblastos en el acero.

Maksimkin et al (2017) [21] realizan un estudio acerca del polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) como material usado en la fabricación de implantes porosos imitando el tejido óseo esponjoso. Para fabricar estos implantes se utilizan distintos métodos como la mezcla de estado sólido (SSM), termo presión y lavado en agua subcrítica o sobrecalentada. Las muestras fueron estudiadas in vitro e in vivo.

La SSM se realizó con polvo de UHMWPE y cloruro de sodio (NaCl) en condiciones de baja energía; la termo presión se llevó a cabo bajo una carga de 70MPa a una temperatura de 180°C, y finalmente se lavó en agua subcrítica a una temperatura de 120°C y una presión de 250bar para eliminar la sal. El agua absorbida por los poros fue retirada con un secado a 70°C durante 1 hora.



Figura 14. Esquema del proceso de fabricación de UHMWPE [21].

Los resultados muestran que los poros de la matriz de polietileno están abiertos e interconectados. El porcentaje de porosidad obtenido fue de $79 \pm 2\%$ y el tamaño de los poros estaba en un rango entre 80 y 700µm. El UHMWPE poroso se puede caracterizar como un material biocompatible, siendo capaz de simular la macroescala de diferentes tejidos óseos. La funcionalidad de estos implantes reside en la fijación de la matriz en el hueso dañado a través del crecimiento del tejido conectivo por los poros, lo que asegura el mantenimiento de la movilidad.

Por lo tanto, este tipo de matriz se puede usar para la fabricación de implantes médicos, aunque se recomienda reforzar la matriz de UHMWPE para lograr que las propiedades mecánicas se asemejen al hueso cortical.

Fernández-Ronco, Kluge, Krieg, Rodríguez-Rojo, Andreatta, Luginbuehl, Mazzotti y Sague (2014) [22] realizaron un estudio con implantes de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) y con una técnica novedosa llamada precipitación supercrítica in situ (SCisP) que se emplea para obtener una mezcla de UHMWPE con vitamina E (UHMWPEvit) y un derivado del ácido hialurónico (HA), donde el precipitado de ácido hialurónico se introduce por la matriz porosa.

Esta técnica consiste en colocar la matriz porosa del material seleccionado en un recipiente cilíndrico a presión conectado con una válvula de seis puertos. Esta válvula permite inyectar el compuesto en el interior, en este caso un derivado del HA.



Figura 15. Diagrama de flujo del proceso de SCisP [22].

En los resultados obtenidos vemos que el método de SCisP reduce el número de pasos del proceso y el tiempo de procesado. Si lo comparamos con otros tratamientos como la impregnación, vemos que la precipitación es más rápida convirtiendo el SCisP en una tecnología altamente flexible con respecto a la cantidad que se quiera introducir en la estructura porosa. También se ha observado una buena combinación entre el UHMWPEvit y el derivado de HA que de otro modo sería más difícil de conseguir.

La incorporación del ácido hialurónico mejora la mojabilidad del implante y mejora sus propiedades tribológicas, confirmado en la reducción del coeficiente de fricción y del desgaste comparado con el UHMWPEvit. Es por ello por lo que también se reducen el número de partículas desprendidas del desgaste.

Este estudio ayuda a asentar las bases de esta técnica, siendo muy prometedora para implantes in vivo pudiendo aumentar la esperanza de vida de la prótesis y mejorando las necesidades del paciente.



Figura 16. Comparación del desgaste del UHMWPEvit con y sin hidroxiapatita [22].

Petersmann, Spoerk, Van De Steene, Üçal, Wiener, Pinter y Arbeiter (2020) [23] realizan una comparación entre diferentes materiales poliméricos; polieter etercetona (PEEK), poliactida (PLA), polimetacrilato de metilo (PMMA), politereftalato de etileno modificado con glicol (PETG), fluoruro de polivinilideno (PVDF) y polipropileno (PP) obtenidos todos por medio de fabricación aditiva (AM), concretamente en procesos basados en extrusión del material.

Entre los resultados obtenidos, el nivel de porosidad más alto corresponde al del PEEK (1,18%) mientras que el resto de los materiales están en el rango de 0,07% y 0,2%. Esto explica que sus valores de resistencia sean significativamente mayores además de que también posee una elevada rigidez, lo que lo convierte en un material



adecuado para implantología.

Figura 17. Pentágono de características para distintos tipos de polímeros [23].

5 IMPLANTES CERÁMICOS ARTICULARES

El interés en las artroplastias de pares de fricción cerámico-cerámico (CoC) está aumentando en los últimos años debido a la osteólisis que se produce en los de tipo metal-polietileno (MoP) y a la metalosis asociada a las articulaciones de tipo metal-metal (MoM).

"La metalosis se define como una corrosión debida a la erosión de los componentes metálicos, que producen partículas que inducen una reacción de hipersensibilidad. Generalmente es asintomática y la aparición de dolor o rigidez se debe al aflojamiento secundario de la prótesis" (Metalosis como causa de dolor e inflamación en un paciente con prótesis de rodilla: descripción de un caso. Pescador et al. 2015) [24].

"Los pares cerámica-cerámica se han empleado desde los años setenta y han tenido una evolución histórica muy interesante donde las mejoras tecnológicas en la mezcla y fabricación de sus compuestos químicos y procesos termodinámicos, el diseño y la mejor comprensión del funcionamiento de los sistemas <<cono morse>> han formado parte fundamental en el buen funcionamiento clínico" (Tribología moderna en artroplastia total de cadera: pros y contras. Gómez-García, F. 2014) [25].



Historia de las cerámicas de alúnimia

Figura 18. Generaciones históricas en el uso de la alúmina [25].

Entre los cerámicos más usados tenemos la alúmina u óxido de aluminio y la zirconia u óxido de zirconio.

Jenabzadeh, Pearce y Walter (2012) [26] analizan la situación de los implantes de cadera cerámicos. La alúmina, posee una estructura cristalina en su mayoría romboédrica. El proceso habitual de formación consiste en mezclar polvo fino de alúmina junto con agua y un aglutinante inorgánico; seguidamente la mezcla se presiona en un molde para obtener la forma deseada. Ésta es entonces tratada térmicamente por sinterización a alta presión y por un método de calor conocido como proceso isostático en caliente (HIP) para evaporar el agua y el aglutinante en el interior de la pieza. La microestructura final depende de la calidad y pureza del polvo cerámico inicial, la precisión del proceso de sinterizado, la máxima temperatura alcanzada y la duración de los tratamientos térmicos.

Las propiedades mecánicas dependen de su pureza, porosidad, tamaño de grano y distribución. El módulo de Young de la alúmina es 300 veces superior al del hueso esponjoso.

La zirconia se introdujo en la fabricación de cabezas de fémur para la artroplastia de cadera debido a su mayor resistencia y tenacidad, lo que reduce el riesgo de fractura. La zirconia tiene una estructura monocristalina a

temperatura ambiente, pero cuando se calienta a 1100°C cambia a una estructura tetragonal con un volumen más pequeño. En este cambio de fase se produce una disminución de las propiedades mecánicas de la zirconia por la aparición de grietas. Para evitarlo se añade óxido de itrio (Y_2O_3) en un 2% - 3% dando lugar a zirconia policristalina tetragonal estabilizada con itrio (Y-TZP) la cual presenta un tamaño de grano fino y ofrece las mejores propiedades mecánicas.

La dureza de la zirconia es más baja que la de la alúmina, pero es mayor que cualquier otra bio-aleación conocida. Una articulación zirconia-alúmina o zirconia-zirconia produce gran desgaste in vitro.

A partir de esto se desarrolló una mezcla de óxidos cerámicos combinando las propiedades tribológicas de la alúmina y las propiedades mecánicas de la zirconia estabilizada con itrio. Esta mezcla contiene entre un 40% y un 80% de zirconia y posee una ratio de desgaste similar al de la alúmina.

Las articulaciones cerámica-cerámica son muy suaves, con una aspereza nanométrica y un alto grado de esfericidad. Debido a la fragilidad de los cerámicos, años atrás, los cirujanos no querían usarlos por el riesgo de fractura con el paso del tiempo; pero actualmente, con los desarrollos y avances obtenidos, el riesgo es muy bajo.

Hay estudios de desgaste que muestran que las articulaciones CoC tienen la ratio más bajo de desgaste por debajo de cualquier otra articulación. Las propiedades tribológicas de la alúmina son excepcionales con una ratio de desgaste 4000 veces más bajo que la del par de fricción metal-polietileno.

Las excelentes características de fricción son debidas en parte a la alta mojabilidad debido a la superficie hidrofílica y al fluido lubricante, el cual minimiza el desgaste por adhesión. Por otro lado, la ratio de osteólisis en articulaciones CoC es mucho más bajo que el de MoP (1.4% frente a 30.5% durante 8 años).

Estas características aumentan la demanda de prótesis cerámicas, especialmente en pacientes jóvenes, ya que la duración es mayor y produce menos osteólisis que otras articulaciones.

Existe un "chirrido" asociado con las articulaciones cerámica-cerámica, sobre todo con la de cadera, definido como un sonido agudo y audible que tiene lugar con el movimiento de dicha articulación. Lo normal, cuando aparece este ruido, es que el paciente no experimente dolor y la funcionalidad del implante no se vea afectada. En estos casos los componentes están bien colocados y apenas se produce desgaste. Por otro lado, hay raras veces en las que el paciente experimenta dolor pudiendo afectar a la funcionalidad del dispositivo, lo que está asociado con un alto desgaste.

La ratio de desgaste en las articulaciones cerámicas de cadera que padecen ese "chirrido" es de 2.9 mm³ por año en la cabeza femoral y 3.4 mm³ por año en el acetábulo. Con la ausencia de este sonido tenemos una ratio de 0.1 mm³ y 0.04 mm³ por año respectivamente. Sin embargo, esa cantidad de desgaste sigue siendo baja comparada con la del polietileno.

Es cierto que los cerámicos son más caros que otras articulaciones. Hay quien argumenta que la longevidad que estos ofrecen justifica su uso, especialmente en pacientes jóvenes, y hay quien asegura que su uso es inapropiado.

En este artículo se recomiendan las articulaciones cerámicas para pacientes jóvenes que requieran de una artroplastia de cadera o aquellos que desean volver a realizar una alta actividad deportiva. El éxito de estas articulaciones con par de fricción cerámico-cerámico reside en el desarrollo de estos materiales y su fabricación.

Además de los implantes articulares existen otros implantes en los que la porosidad también tiene un papel importante, ya sea en su funcionalidad o sus propiedades tribológicas.

Baino (2018) [27] indica que para remplazar la cavidad ocular se suelen utilizar implantes cerámicos. En su estudio se plantea un nuevo **material vitrocerámico** (glass-ceramic), siendo prometedor y más barato que los implantes orbitales poliméricos o cerámicos bioinertes ya existentes.



Figura 19. Implante de la cavidad ocular [27].

Los materiales que componen estos implantes son wollastonita y silicato cálcico principalmente. La wollastonita es una fase altamente biocompatible y es adecuada para diversos implantes. El análisis de tomografía micro computarizada permitió cuantificar los principales parámetros microestructurales y confirmó que el implante vitrocerámico tenía una excelente interconectividad porosa con un 95% de sus poros abiertos.



Figura 20. Imágenes de la interconectividad de los poros en los implantes oculares [27].

Estos implantes cerámicos, fabricados por replicación de espuma, mostraron una arquitectura porosa tridimensional formada por macro poros adecuada para el crecimiento del tejido fibrovascular. También poseían una resistencia mecánica adecuada lo que permite una manipulación segura durante la cirugía. Finalmente se descubrió una excelente estabilidad en fluido corporal simulado. Todo esto apoya la idoneidad de producir este material vitrocerámico como implante orbital permanente.

Baino, Falvo, Gautier, Faga, Vitale-Brovarone y Catapano (2018) [28] también tratan los materiales

 Bioactive glass
 PVA

 Polyurethane
 Coating

 foam
 Drying

 Green body
 Sintering

 Slurry
 Slurry

vitrocerámicos como implantes orbitales, siendo estos fabricados por el método de replicación de espuma.

Figura 21. Esquema del proceso de fabricación de implantes oculares con espuma de poliuretano [28].

Se estimaron 6 factores clave que tienen influencia en la respuesta clínica: la porosidad total, la interconectividad porosa, la distribución del tamaño de los poros, la ratio superficie / volumen, la densidad de conectividad y el grado de anisotropía.

Se observó que los implantes vitrocerámicos muestran una rugosidad superficial más baja comparados con el implante comercial de alúmina que actualmente es el dispositivo con menor ratio de complicación entre los implantes oculares cerámicos del mercado. Esto es clave, ya que una superficie más suave evita el riesgo de abrasión tras la cirugía o la necesidad de una revisión quirúrgica.

Realizar un análisis entre los implantes orbitales experimentales y comerciales, como el efecto de las características porosas y la rugosidad de la superficie, puede ayudar a los investigadores y cirujanos a desarrollar nuevos materiales adecuados para implantología ocular.

7 TABLA RESUMEN DE LOS IMPLANTES ANALIZADOS

En la siguiente tabla se realiza un resumen de las posibles articulaciones artificiales que se han revisado en este trabajo; se incluye el material del implante o el par de fricción, el proceso de fabricación y el efecto o la influencia que la porosidad tiene en él.

Tipo de implante o articulación	Par de fricción	Proceso de fabricación	Influencia de la porosidad			
Aleación CrCo/polietileno (UHMWPE)	Metal/polietileno (MoP)	AM: Fusión selectiva láser (SLM)	Se produce una pérdida de masa del polietileno debido al comportamiento abrasivo de los poros superficiales.			
	Metal/Metal	Loose sintering (LS)	El tamaño de los poros no garantiza un buen crecimiento óseo, ni una rigidez adecuada.			
Titanio	Metal/Metal	Space holder (SH)	En este caso, el tamaño de los poros ofrece un comportamiento balanceado de las propiedades biológicas y mecánicas.			
	Metal/Metal	FemtoSecond laser micromachining (FLM)	Se obtienen estructuras nano porosas por toda la matriz del implante lo que mejora el comportamiento biológico.			
Ti6Al4V con PEEK	Metal	SLM + prensado en caliente (HP)	Respuesta mejorada al desgaste para poros de 500 μm y el módulo de Young es más bajo.			
Titanio + bicapa de bioglass 4585 – 1393	Metal	Space holder + recubrimiento	Buen balance biomecánico y funcional con una porosidad del 30% y un rango del tamaño de los poros de 355 a 500 μm.			
Acero inoxidable 316L	Metal	Prensado en frío (CP) + sinterizado	A mayor temperatura de sinterizado (1300°C) se obtienen niveles de porosidad más bajos, siendo la densidad de la pieza menor y se consiguen mejores propiedades mecánicas (resistencia a tracción, a fatiga y microdureza).			

Acero inoxidable 316LVM + Hidroxiapatita y magnesio	Metal/polietileno	No se especifica	El magnesio se degrada formando porosidades que ayudan al crecimiento del tejido óseo. También se reduce la liberación de elementos tóxicos del sustrato.
UHMWPE	Polietileno	Mezcla de estado sólido (SSM) y termo presión	Poros abiertos e interconectados con una porosidad en torno al 80% y un rango del tamaño de poros de 80 a 700 μm.
UHMWPEvit + ácido hialurónico	Polietileno	Precipitación supercrítica in situ (SCisP)	El ácido hialurónico introducido en la matriz porosa mejora la mojabilidad y las propiedades tribológicas, también se reduce el desprendimiento de partículas.
Zirconia (40- 80%) + Alúmina	Cerámico/cerámico (CoC)	Sinterizado + proceso isostático en caliente (HIP)	Buena resistencia al desgaste por fricción debido a la alta mojabilidad por la superficie hidrofílica y al lubricante. Además, la ratio de osteólisis en articulaciones CoC es menor que en articulaciones MoP.

Tabla 2. Tabla resumen de los implantes analizados junto con su proceso de fabricación y su influencia en la porosidad.

8 CONCLUSIÓN Y TRABAJOS FUTUROS

La porosidad juega un papel importante en implantología que no hay que menospreciar; se observa que dependiendo del material con el que esté fabricado el implante, nos interesa un nivel de porosidad u otro. Nos interesa conseguir un nivel de porosidad con el que consigamos un balance equilibrado entre las propiedades mecánicas (funcionamiento a corto plazo) y biológicas (funcionamiento a largo plazo).

En general, para los materiales metálicos nos interesa un nivel bajo de porosidad debido a que estos son muy abrasivos. Pero tampoco interesa una porosidad nula ya que con ella obtenemos una pieza más ligera, lo que reduce el módulo de Young del implante para asimilarse al del hueso.

En el caso de los polímeros, no existe ese desgaste tan agresivo por abrasión. Por ello se busca un nivel de porosidad más elevado que en el caso de los metales, siempre que no afecte de forma significante a las propiedades mecánicas y buscando mejorar las propiedades biológicas.

En los cerámicos la superficie de contacto es suave, siendo su porcentaje de osteólisis de menos del 5%, lo que favorece la búsqueda de alta porosidad para conseguir una superficie hidratada y reducir su desgaste por fricción.

Una vez que se han discutido los efectos de la porosidad, cabe mencionar que otros parámetros iguales o más importantes tienen lugar en la decisión de elegir un material u otro. Algunos de estos parámetros son el coste del material, el coste del proceso de fabricación, las propiedades mecánicas y biológicas, otros efectos del implante o la situación y edad del paciente entre otros.

En las futuras décadas se espera una evolución tecnológica, ya sea de los materiales con los que se fabrican los implantes o de los procesos de fabricación.

Ibrahim et al (2017) [29] realizan un repaso de los biomateriales y las técnicas más vanguardistas. Estas tienen el fin de mejorar la durabilidad, el mecanismo tribológico o la resistencia a la corrosión entre otros

Acero inoxidable sin níquel

Por parte de los aceros inoxidables, nuevos desarrollos han dado lugar al acero inoxidable sin níquel (ASTM F2229). Para ello se ha sustituido el níquel por nitrógeno, que actúa como un estabilizador de la fase austenítica y es menos peligroso, ya que no hay riesgo de desprendimiento de iones de níquel. Esta nueva aleación tiene un gran potencial en aplicaciones biomédicas, pero aún se necesitan más estudios que evalúen sus propiedades completamente.

Aleaciones de titanio hipoalergénicas

Existen casos en los que el aluminio y el vanadio dan lugar a reacciones alérgicas en el cuerpo, se ha propuesto remplazar estos elementos por zirconio, tántalo y molibdeno que son más seguros para la salud. Se han desarrollado aleaciones libres de alergias como el Ti15Zr4Nb2Ta o el Ti5Al2·5Fe, sin embargo, estas contienen elementos con distinto peso específico y punto de fusión, por lo que se requieren procesos de fabricación más avanzados.

Aleaciones metálicas amorfas (Bulk Metallic Glass, BMG)

Recientemente se han desarrollado aleaciones con metales en fase amorfa. Estas se caracterizan por poseer unas propiedades mecánicas superiores y una excelente respuesta al desgaste y comportamiento corrosivo. La limitación de esta tecnología se encuentra en el tamaño, ya que hasta la fecha solo se pueden fabricar piezas de unos pocos centímetros. Pero existen diferentes técnicas prometedoras como la implantación de iones, la electrodeposición o la aleación mecánica con las que se podría aumentar el tamaño de dichas aleaciones.



Figura 22. Representación histórica de las aleaciones metálicas amorfas [29].

Dentro de estos sistemas amorfos, los que tendrían mayor repercusión en aplicaciones biomédicas son los basados en hierro, en titanio y en zirconio.

Nuevas técnicas de tratamiento superficial

Los investigadores han desarrollado nuevas tecnologías como la deposición física de vapor (PVD), técnica solgel, spray de plasma, tecnología de revestimiento láser (LCT) o la oxidación electrolítica plasmática (PEO). Todas ellas son tratamientos superficiales que se aplicarían al sustrato metálico del implante, donde el principal interés es conseguir un revestimiento biocerámico en la superficie, ya sea hidroxiapatita o bioglass. De esta forma se obtendría una mejor bioactividad celular y por otro lado se evitaría el desprendimiento de iones. Actualmente solo la tecnología de spray de plasma está aprobada por la Administración de Medicamentos y Alimentos (FDA); el resto requieren más avances y estudios.

ANEXO 1: RESULTADOS EXPERIMENTALES DE TRABAJOS REALIZADOS CON LA US

A continuación, se analizan una serie de trabajos realizados por alumnos de la universidad de Sevilla. El objetivo de estos trabajos es mejorar la osteointegración del titanio aplicando una serie de tratamientos al sustrato metálico, de forma que se obtenga un equilibrio entre comportamiento biomecánico y biofuncional.

Caso 1: Modificación superficial de titanio poroso mediante ataque químico para mejorar su osteointegración

Este primer estudio llevado a cabo por Ana Domínguez Román [30], consistió en la fabricación de sustratos de titanio macizos y porosos, seguido de un ataque químico y su caracterización.

Para la fabricación del titanio poroso se emplea la técnica de espaciadores (Space-holder), teniendo bicarbonato de amonio como elemento espaciador. La siguiente tabla resume los procesos que se han seguido en dicho estudio.



Figura 23. Esquema de los procesos (Caso1) [30].

Las partículas de bicarbonato de amonio son tamizadas obteniendo 2 tamaños de poro distintos (100-200 μm y 355-500 μm).

La fabricación del titanio poroso se resume en el siguiente esquema, donde se fabrican probetas de 30%, 40%, 50% y 60% en volumen de porosidad.



Figura 24. Esquema de la fabricación del titanio poroso (Caso 1) [30].

Caso 1: Resultados y discusión

Análisis microestructural

A) Método geométrico

Midiendo el diámetro y la altura de las probetas antes y después del sinterizado y calculando la diferencia de diámetro, altura y volumen se observa que todas las porosidades disminuyen y las densidades aumentan tras dicho proceso de sinterizado. En las probetas con 30% de porosidad y un espaciador de 100-200 µm tiene lugar la mayor reducción de porosidad.



Figura 25. Diferencia de porosidad antes y después del sinterizado (Caso 1) [30].

B) Método de Arquímedes

Se vuelve a calcular la porosidad con el principio de Arquímedes corroborando los resultados anteriores, obteniéndose una porosidad cerrada, una porosidad interconectada y una porosidad total que es la suma de las anteriores. Viendo los resultados se puede observar que la porosidad interconectada es la que más peso tiene en el sustrato, lo que favorece el crecimiento del hueso por su interior.



Figura 26. Porosidad total e interconectada de las muestras (Caso 1) [30].

C) Microscopía SEM

Las micrografías SEM de las probetas macizas muestran un nivel escaso de porosidad, los poros tienen un tamaño medio inferior a 1 μ m. Por otro lado, se observan partículas blancas causadas por el abrasivo utilizado en el proceso de pulido.



Figura 27. Imágenes SEM de muestras macizas (Caso 1) [30].

En las micrografías SEM de las probetas porosas se observa baja porosidad en las zonas planas y una superficie muy rugosa en el interior de los poros, lo que favorece la osteointegración.



Figura 28. Imágenes SEM de muestra con un 30% de porosidad y un tamaño de poro de 100-200 micras (Caso 1) [30].

D) Microscopía confocal

Se ha analizado la topografía de las probetas antes y después del ataque químico para ver el grado de rugosidad superficial, tanto de la matriz en si como de los macroporos.

En la topografía de la matriz se observan microporos obtenidos del proceso de fabricación (sinterizado).



Figura 29. Microscopía confocal de la superficie de muestras macizas (Caso 1) [30].

Por otro lado, en la topografía de las zonas de los macroporos se pueden ver diferencias de rugosidad entre macroporos generados por el espaciador (borde irregular) y los microporos generados por el proceso de fabricación (poro liso).



Figura 30. Microscopía confocal de muestras con porosidad 30% y 40% (Caso 1) [30].

Como resultado se obtiene que la rugosidad de la zona plana aumenta con la fracción de volumen del elemento espaciador, siendo los sustratos de 60% los de mayor porosidad. Si hablamos del tamaño del espaciador, las probetas de 100-200 µm presentan mayor rugosidad que las de 355-500 µm.

Comportamiento macromecánico

Se realiza un ensayo de ultrasonidos no destructivo para obtener el módulo de Young de las muestras. Se observa que éste disminuye a medida que aumenta la porosidad llegando a obtener un valor de 40 GPa.

Las muestras con mayor porosidad interconectada ven sus propiedades mecánicas disminuidas (100-200 μ m al 50% y al 60% y 355-500 μ m al 50% y al 60%), por lo que es necesario encontrar un equilibrio biomecánico y biofuncional en cuanto a porosidad interconectada y propiedades mecánicas.

Análisis microestructural con ataque químico

Se realiza una modificación superficial mediante ataque químico por goteo y se vuelven a analizar las muestras.

A) Microscopía SEM

En la muestra maciza se puede ver que el ataque químico ha revelado límites de grano del titanio, también se observa porosidad residual en el interior de los granos. A mayor magnificación se pueden ver pirámides irregulares por toda la superficie.



Figura 31. Imágenes SEM de muestras macizas tras el ataque químico (Caso 1) [30].

En las muestras porosas encontramos lo mismo; además las paredes interiores de los macroporos mantienen su topografía original. Esto indica que el ataque ha sido suave y preferentemente superficial.



Figura 32. Imágenes SEM de la muestra con 40% de porosidad y 100-200 micras de tamaño de grano tras el ataque químico (Caso 1) [30].

B) Microscopía confocal

Al volver a realizar otro estudio topográfico en las muestras atacadas se observa que la rugosidad aumenta de forma considerable. Aparece una rugosidad homogénea en toda la superficie y aparecen mesetas escalonadas.



Figura 33. Microscopía confocal de las muestras con 50% y 60% de porosidad antes y después del ataque químico (Caso 1) [30].

Como era de esperar se obtiene mayor rugosidad en las zonas porosas respecto a las planas. Por otro lado, los contornos de los macroporos son menos rugosos debido a la retirada de material provocada por el ataque químico. En cuanto al tamaño del espaciador, las muestras de 100-200 µm presentan valores de rugosidad más altos.

Comportamiento tribomecánico

A) Ensayo de rayado

Se realiza en ensayo de rayado o Scratch, obteniendo valores de rugosidad y de resistencia al rayado de las probetas macizas y porosas antes y después del ataque químico.



PRE _____ Scratch _____ Postpalpacion

Figura 34. Resultados del ensayo de rayado (Caso 1) [30].

Viendo la prepalpación, se observa la mayor heterogeneidad de las muestras porosas por encima de la maciza; esto se debe a la porosidad que estas presentan. Después del ataque, la muestra porosa muestra mayor penetración, confirmando una rugosidad más acusada.

En el proceso de postpalpación vemos que los perfiles tienen mayor penetración comparados con la prepalpación, debido al surco generado por el ensayo. En las muestras porosas es más notorio debido a que el ataque compromete la integridad estructural de la matriz, por lo que la resistencia a la penetración se ve disminuida.

Por último, la diferencia entre los perfiles de scratch y postpalpación dan lugar a la recuperación elástica de la muestra. Dicha recuperación elástica aumenta con la porosidad.

B) Ensayo de desgaste

Se realiza un ensayo de desgaste con la ayuda de un tribómetro de tipo ball-on-disk, donde las probetas se someten a rozamiento con una esfera de alúmina. Se calcula la pérdida de masa, el ancho de surco y la profundidad del surco (LVDT).

G		Pérdida de masa (g)	0.0165
ciza 800 MP		Ancho surco (µm)	2076,3400
Ma		LVDT (µm)	185,3592
		Pérdida de masa (g)	0.0048
50 % 100-200 SIN ATACAR		Ancho surco (µm)	1673,1200
	1000 нт	LVDT (µm)	118,9989
		Pérdida de masa (g)	0.0055
50 % 100-200 ATACADA		Ancho surco (µm)	1807,4375
	<u>1роо µ</u> т	LVDT (µm)	139,3545

Figura 35. Imágenes y resultados del ensayo de desgaste (Caso 1) [30].

La muestra maciza es la que presenta un mayor ancho de surco, debido a que la ausencia de porosidad da lugar a un mayor contacto de la superficie entre la esfera y la probeta.

En la muestra atacada observamos un ancho de surco mayor que la muestra sin atacar debido a que el ataque químico disminuye las propiedades mecánicas de resistencia.

Conclusión

El ataque químico genera más rugosidad en la superficie y en el interior de los poros, mejorando la osteointegración. La muestra con un 50% de porosidad y un tamaño de espaciador de 100-200 μ m es la que presenta mejor equilibrio con un módulo de Young reducido para evitar el apantallamiento de tensiones (stress shielding) y una rugosidad que favorece el comportamiento biofuncional.

Caso 2: Recubrimiento e infiltración de discos de titanio poroso con vidrio bioactivo

Este estudio lo realizó José Antonio Montiel Anaya [31] y tiene como objetivo evaluar el comportamiento de recubrimientos de vidrio bioactivo realizados sobre titanio poroso y macizo.

La fabricación de los sustratos porosos de titanio es similar al caso anterior. En el siguiente esquema se muestra un resumen de todos los procesos llevados a cabo en el estudio. A diferencia del caso anterior, el ataque químico se sustituye por el recubrimiento de bioglass.



Figura 36. Esquema de los procesos (Caso 2) [31].

El recubrimiento se fabrica mezclando 0,2 gramos de vidrio bioactivo 45S5 junto con 20 mL de etanol en un vaso de precipitado. Posteriormente se pasa por un proceso de ultrasonidos durante 15 minutos. Este líquido se deposita gota a gota cubriendo toda la superficie. Este paso se repite 3 veces con un reposo de 24 horas entre cada capa. Finalmente se somete a un tratamiento térmico que permite la adherencia entre el titanio y las partículas de vidrio bioactivo.

Caso 2: Resultados y discusión

Análisis microestructural

A) Método geométrico

Tras medir el diámetro, la altura, el volumen, la densidad y la porosidad antes y después a la sinterización, se puede observar una contracción en los valores de altura, diámetro y volumen. Este hecho es más notorio en las muestras con el tamaño de espaciador más pequeño debido a que hay más superficie total de poros de bicarbonato de amonio durante el sinterizado.

La densidad aumenta con la sinterización, disminuyendo la porosidad ya que las partículas están más compactas.

	Ti MACIZA									
Tamaño de Espaciador		Parámetros Geométricos								
		D(mm)	Error	H(mm)	Error	V (mm3)				
1300 MPa	ANTES	12,08±	0,01	5,57±	0,11	638,38				
	SINTERIZADA	11,63±	0,01	5,51±	0,01	585,33				
	CONTRACCION	3,73%		1,08%		8,31%				
800 MPa	ANTES	12,05±	0,01	5,96±	0,03	680,44				
	SINTERIZADA	11,45±	0,02	5,80±	0,05	596,54				
	CONTRACCION	5,03%		2,79%		12,33%				

Figura 37. Tabla resultado del método geométrico en las muestras macizas (Cas	so 2)	[31].
---	-------	-----	----

		50%						60%			
Espaciador		Parámetros Geométricos					Parám	etros Geo	métrico	S	
		D(mm)	Error	H(mm)	Error	V (mm3)	D(mm)	Error	H(mm)	Error	V (mm3)
100-200	ANTES	12,03±	0,01	4,69±	0,03	533	12,00±	0,03	4,60±	0,02	519,57
	SINTERIZADA	11,38±	0,05	4,47±	0,04	455	11,43±	0,02	4,42±	0,01	453,60
	CONTRACCION	5,38%		4,69%		14,67%	4,75%		3,77%		12,70%
355-500	ANTES	12,05±	0,01	4,75±	0,03	542	12,05±	0,02	5,05±	0,02	575,87
	SINTERIZADA	11,76±	0,04	4,83±	0,05	525	11,98±	0,06	4,72±	0,03	532,04
	CONTRACCION	2,35%		-1,54%		3,18%	0,61%		6,47%		7,61%

Figura 38. Tabla resultado del método geométrico en las muestras con 50% y 60% de porosidad (Caso 2) [31].

B) Método de Arquímedes

Se calcula la porosidad interconectada, la porosidad cerrada y la porosidad total, y se observa una disminución de la densidad al aumentar la porosidad. En ambos métodos, geométrico y por Arquímedes, se produce un aumento de la densidad tras la sinterización.



Figura 39. Gráfico de porosidades y densidades (Caso 2) [31].

C) Análisis de imagen

De las imágenes obtenidas se puede ver que en los sustratos hay dos tipos de poros. Por un lado, los poros pequeños producidos por los procesos de compactación y sinterización que son poros más esféricos y de menor diámetro. Por otro lado, tenemos poros más grandes creados por el espaciador; estos son de mayor diámetro y más irregulares. Además, es la porosidad interconectada que se busca para favorecer la osteointegración.



Figura 40. Imágenes de los poros de las distintas muestras (Caso 2) [31].

Comportamiento tribomecánico

A) Ensayo de microindentación

Con este ensayo se obtienen valores de microdureza, siendo mayores en la muestra maciza y va reduciéndose hasta las de mayor porosidad. Viendo individualmente cada muestra se observa que la dureza aumenta al aumentar el tamaño del espaciador.

MICROINDENTACIONES				
SUBSTRATO Microdureza : HV 1				
	Valor dureza	Error		
Maciza 800	521,71±	15		
30% 100-200	581,29±	100		
30% 355-500	386,95±	200		
40% 100-200	314,96±	100		
40% 355-500	429,54±	100		
50% 100-200	301,34±	100		
50% 355-500	401,23±	73		
60% 100-200	118,15±	100		
60% 355-500	371,53±	19		

Figura 41. Resultados de la prueba de dureza (Caso 2) [31].

B) Ensayo de rayado

El perfil de rugosidad es distinto para tamaños de poro de 100-200 µm y de 355-500 µm, siendo mayor en estos últimos. En general, los valores de rugosidad aumentan con una mayor porosidad y tamaño de poro.



Figura 42. Resultados del ensayo de rayado (Caso 2) [31].

Comparando la profundidad de penetración permanente en función del tamaño del espaciador, se observa que la profundidad media es mayor para el tamaño de 355-500 µm. También se puede ver que la resistencia al desgaste disminuye desde la muestra maciza a la de mayor porosidad.



Figura 43. Profundidad de penetración permanente (Caso 2) [31].

La recuperación elástica es mayor en todas las muestras porosas comparadas con la maciza. El valor máximo está en las muestras con un porcentaje de espaciador del 60%.



Figura 44. Perfiles de recuperación elástica para cada muestra (Caso 2) [31].

C) Ensayo de desgaste

Se realiza un ensayo de desgaste donde se obtiene la masa perdida y el ancho de surco. Esta pérdida de masa aumenta con la porosidad al igual que la pérdida de volumen, siendo mayor en las muestras con mayor tamaño de espaciador (355-500 μ m). La tasa de desgaste aumenta con la porosidad, tanto para un tamaño de 100-200 μ m como para el de 355-500 μ m.



Figura 45. Imagen del ensayo de desgaste de la muestra de 50% de porosidad (Caso 2) [31].

		Perdida masa (g)	Volumen desgastado (mm3)	Ancho del surco	err	Profund. del Surco	error	Coeficiente Desgaste Absoluto	HV 1 Vickers (GPa)	Coeficiente desgaste Normalizado
Maciza	a (800 MPa)	0,01	4,87	2,08±	0,08	0,19±	0,01	0,00	5,12	0,00
30%	100-200	0,02	7,33	2,37±	0,29	0,24±	0,03	0,01	5,70	0,01
	355-500	0,03	8,47	2,48±	0,29	0,27±	0,01	0,01	3,79	0,01
40%	100-200	0,01	2,31	1,63±	0,17	0,11±	0,01	0,00	3,09	0,00
	355-500	0,01	7,27	2,36±	0,37	0,24±	0,04	0,01	4,21	0,01
	100-200	0,00	2,51	1,67±	0,11	0,12±	0,01	0,00	2,96	0,00
50%	255 500	0.02	7 41	2.20	0.15	0.25	0.02	0.01	2.02	0.01
	300-000	0,03	7,41	2,38±	0,15	0,25±	0,02	0,01	3,93	0,01
60%	100-200	0,01	3,83	1,92±	0,19	0,16±	0,02	0,00	1,16	0,00
	355-500	0,03	10,51	2,66±	0,15	0,31±	0,02	0,01	3,64	0,01

Figura 46. Resultados del ensayo de desgaste (Caso 2) [31].

Recubrimiento de Bioglass 45S5

El recubrimiento se analiza mediante análisis de imagen. Por un lado, se realizan una serie de macrofotografías durante la sedimentación por goteo del vidrio bioactivo, tanto en muestras pulidas como en muestras sin pulir. Se observa que en la superficie de las muestras macizas y porosas con un tamaño de espaciador de 100-200 µm hay un color más blanquecino a causa de la acumulación de bioglass, ya que este no penetra tanto por los poros.



Figura 47. Microscopía confocal durante la deposición del bioglass (Caso 2) [31].

Por otro lado, tenemos imágenes realizadas con un microscopio confocal, donde vemos que todas las muestras con el recubrimiento presentan parámetros del mismo orden produciéndose un aumento en los valores de la

rugosidad. Hay una excepción en la muestra con 50% de porosidad y un tamaño 100-200 µm donde hay una disminución de dichos valores, debido a una mejor adherencia del bioglass.

Conclusión

El recubrimiento de bioglass mejora la adherencia y la osteointegración, incluso podría generar hidroxiapatita lo que mejoraría la integración del implante al hueso. El sustrato que presenta mejor balance entre comportamiento biomecánico y biofuncional es el de **50% de porosidad** con un **tamaño de poro de 100-200** μ m.

Caso 3: Mejora de la oseointegración de titanio poroso mediante recubrimiento con vidrio bioactivo

Este último estudio está realizado por Andrea Fernández Martínez [32] y, al igual que en el caso 2, también analiza el comportamiento del titanio poroso al recubrirlo con vidrio bioactivo.

En el siguiente esquema se resume los procesos que se llevan a cabo para la fabricación del titanio poroso. Que al igual que en el caso anterior se emplea bicarbonato de amonio como elemento espaciador.



Figura 48. Esquema del proceso de fabricación del titanio poroso (Caso 3) [32].

Los ensayos y pruebas realizadas son similares a las de los casos anteriores. A continuación, se comentan los resultados más relevantes.

Caso 3: Resultados y discusión

Caracterización de los sustratos

A) Método geométrico

Se mide el diámetro y altura de las probetas tanto antes como después del proceso de sinterización, con esto se consigue obtener la diferencia de porosidad y densidad del material. Viendo los resultados y al igual que en el caso 2 se produce una reducción de diámetro y altura, lo que implica una reducción de volumen y porosidad, y un aumento de la densidad. Son las muestras con menor tamaño de poro las que presentan una mayor reducción de la porosidad.



Figura 49. Diferencia de porosidad antes y después del sinterizado (Caso 3) [32]. En el caso de la densidad, el aumento es mayor para muestras con un tamaño de poro de 100-200 μm.



Figura 50. Diferencia de densidad antes y después del sinterizado (Caso 3) [32].

B) Método de Arquímedes

Mediante el método de Arquímedes se obtiene de nuevo la porosidad y la densidad, donde los resultados son similares a los del método anterior, verificando los valores obtenidos.

Al igual que en el resto de los casos, la porosidad interconectada es la que tiene mayor presencia en las muestras, lo que mejora la osteointegración ya que permite la infiltración del hueso.



Figura 51. Porosidades y densidad por el método de Arquímedes (Caso 3) [32].

C) Análisis de imagen

A través del análisis de imagen, se distinguen los poros que provienen de la compactación y sinterización del proceso (más esféricos y pequeños) y los poros que provienen de la técnica de espaciadores (irregulares y grandes). Es esta segunda la que interesa debido a que es la causante de la interconexión entre poros.



Figura 52. Imágenes de los poros de las muestras con 40% y 50% de porosidad (Caso 3) [32].

Caracterización tribomecánica

A) Ensayo de microindentación

Se realiza un ensayo a través de un indentador Vickers. Viendo los valores obtenidos se observa una reducción de la dureza conforme aumenta la porosidad. En general también se observa un aumento de la dureza al aumentar el tamaño del poro.

Tipo de substrato		Dureza Vickers						
Tamaño del espaciador (µm)	Porosidad	HV0.3	Error	HV1	Error			
Maciza 800 MPa		535	100	521	15			
100-200	30 %	532	80	581	100			
	40 %	447	70	315	100			
	50 %	364	70	301	100			
	60 %	246	30	118	100			
355-500	30 %	480	200	387	200			
	40 %	526	130	429	100			
	50 %	390	40	401	73			
	60 %	309	100	371	19			

Figura 53. Resultados del ensayo de dureza Vickers (Caso 3) [32].

B) Ensayo de rayado

La prueba de scratch se realiza en 3 etapas; al igual que en los casos anteriores tenemos: prepalpación, rayado y postpalpación.

En función de los resultados de la profundidad se puede decir que la recuperación elástica es mayor para las muestras porosas, ya que hay menos superficie de contacto con el indentador.

C) Ensayo de desgaste

En este ensayo se realiza un surco a cada muestra y se obtiene la pérdida de masa. En este caso todas las tasas de desgaste están por encima del límite ingenieril (10⁻⁵), lo que implica la influencia del desgaste en la vida útil.

Tipo de s	ubstrato				Parámetr		
Tamaño del espaciador (μm)	Porosidad	HV1	HV1 (GPa)	L (m)	P (N)	Volumen desgastado (mm ³)	Tasa de desgaste (K)
Maciza 800 MPa		521	5,109447	1000	5	4,8671	0,00381853
100-200	30 %	581	5,697867	1000	5	7,3337	0,00877448
	40 %	315	3,089205	1000	5	2,3107	0,00226608
	50 %	301	2,951907	1000	5	2,5121	0,00246357
	60 %	118	1,157226	1000	5	3,8332	0,00225556
355-500	30 %	387	3,795309	1000	5	8,4743	0,00997295
	40 %	429	4,207203	1000	5	7,2692	0,00570312
	50 %	401	3,932607	1000	5	7,4095	0,00581323
	60 %	371	3,638397	1000	5	10,5097	0,00824549

Figura 54. Resultados del ensayo de desgaste (Caso 3) [32].

Recubrimiento de Bioglass 45S5

El recubrimiento se aplica por sedimentación por goteo, y se analiza mediante macrofotografía, microscopía electrónica de barrido y microscopía confocal.

En la macrofotografía se observa un color blanquecino en la superficie debido a la acumulación del recubrimiento; esto se aprecia más en las muestras macizas. Por otro lado, se observa que tras el tratamiento térmico aparece un tono grisáceo en las muestras. Además, en la muestra maciza aparecen grietas debido a la expansión térmica en ausencia de poros.



Figura 55. Macrografías del proceso de recubrimiento del bioglass (Caso 3) [32].

En la microscopía SEM se observa que, al aplicar el recubrimiento, las partículas se han cohesionado y vinculado entre ellas.





Por último, en la microscopía confocal se ha obtenido la topografía de la superficie de cada muestra, teniendo así la porosidad antes y después de depositar el recubrimiento.



Figura 57. Microscopía confocal antes del recubrimiento (Caso 3) [32].



Figura 58. Microscopía confocal después del recubrimiento (Caso 3) [32].

Observamos que el recubrimiento homogeniza la superficie, suavizando los valores de rugosidad.

Conclusión

Al igual que en el caso anterior, el recubrimiento de vidrio bioactivo ofrece más homogeneidad, lo que favorece la osteointegración. El sustrato con el mejor equilibrio biomecánico y biofuncional es el que tiene un 50% de **porosidad** y $100-200 \mu m$ de tamaño de poro.

ANEXO 2: COMPARACIÓN ENTRE LOS CASOS REALIZADOS EN LA US CON OTROS CASOS SIMILARES

Una vez que hemos visto los estudios realizados en la universidad de Sevilla, podemos observar que en todos los casos se obtiene que la mejor muestra es la que posee una porosidad del 50% con un tamaño de grano de 100-200 μ m.

Estos resultados son parecidos a algunos estudios sobre titanio poroso que se han analizado en este trabajo, lo que verifica la validez de esos experimentos.

Autor/Autores	Mejor opción para titanio poroso
Ana Domínguez (caso 1)	Técnica de espaciadores con NH4HCO3, 50% de porosidad, 100-200 μm de tamaño de grano y ataque químico.
Jose Antonio Montiel (caso 2) Andrea Fernández (caso 3)	Técnica de espaciadores con NH4HCO3, 50% de porosidad, 100-200 μm de tamaño de grano y recubrimiento de bioglass 45S5.
Civantos et al (2020)	Técnica de espaciadores con NH4HCO3, 40% de porosidad y 100-200 μm de tamaño de poro.
Torres et al (2014)	Técnica de espaciadores con NaCl con una porosidad al 47%.
Torres et al (2020)	Técnica de espaciadores con una porosidad al 30%, 355-500 μm de tamaño de poro con recubrimiento bicapa de bioglass 45S5 y 1393.
Toptan et al (2017)	Técnica de espaciadores con una porosidad entre 22% y 37% y tratamiento anódico.

Tabla 3. Comparación de los trabajos realizados por alumnos de la US con otros trabajos similares.

- [1] Ratner, B.D. (2013). A history of biomaterials. Biomaterials science.
- [2] Vilches Barba, O. (2010). Comportamiento tribomecánico de compactos de aluminio nanoestructurados. Capítulo III.
- [3] DiCarlo, E.F. & Bullough, P.G. (1992). The Biologic Responses to Orthopedic Implants and Their Wear Debris. Clinical Materials 9, 235-260.
- [4] Tan, X.P., Tan, Y.J., Chow, C.S.L., Tor, S.B., Yeong, W.Y. (2017). Metallic poder-bed based 3D printing of cellular scaffolds for orthopaedic implants: A state-of-the-art review on manufacturing, topological design, mechanical properties and biocompatibility. Materials Science and Engineering C76, 1328-1343.
- [5] Borjali, A., Monson, K., Raeymaekers, B. (2018). Friction between a polyethylene pin and a microtextured CoCrMo disc, and its correlation to polyethylene wear, as a function of sliding velocity and contact pressure, in the context of metal-on-polyethylene prosthetic hip implants. Tribology International 127, 568-574.
- [6] Lerebours, A., Demangel, C., Dembinski, L., Bouvier, S., Rassineux, A., Egles, C. (2020). Effect of the Residual Porosity of CoCrMo Bearing Parts Produced by Additive Manufacturing on Wear of Polyethylene. Biotribology 23.
- [7] Civantos, A., Giner García, M., Trueba Muñoz, P., Lascano, S., Montoya García, M.J., Arévalo Mora, C.M., Vázquez Gámez, M.A., Allain, J.P., Torres Hernández, Y. (2020). In Vitro Bone Cell Behavior on Porous Titanium Samples: Influence of Porosity by Loose Sintering and Space Holder Techniques. Metals, 10 (5), 696-.
- [8] Torres, Y., Lascano, S., Bris, J., Pavón, J., Rodríguez, J.A. (2014). Development of porous titanium for biomedical applications: A comparison between loose sintering and space-holder techniques. Material Science and Engineering C 37, 148-155.
- [9] Rodríguez Charlón, Á., Trueba Muñoz, P., Amado Paz, J.M., Tobar Vidal, M.J., Giner García, M. y Amigó Borrás, V. (2020). Surface Modification of Porous Titanium Discs Using Femtosecond Laser Structuring. Metals, 10 (6), 748-.
- [10] Osellame, R., Cerullo, G. & Ramponi, R. (Ed.). (2012). Femtosecond Laser Micromachining: Photonic and Microfluidic Devices in Transparent Materials. Recuperado de https://link.springer.com/
- [11] Ataee, A., Li, Y. & Wen, C. (2019). A comparative study on the nanoindentation behavior, wear resistance and in vitro biocompatibility of SLM manufactured CP-Ti and EBM manufactured Ti64 gyroid scaffolds. Acta Biomaterialia 97, 587-596.
- [12] Sánchez Garrido, O. Nanoindentación. Recuperado de https://icmm.csic.es
- [13] Buciumeanu, M., Almeida, S., Bartolomeu, F., Costa, M.M., Alves, N., Silva, F.S. y Miranda, G. (2018). Ti6Al4V cellular structures impregnated with biomedical PEEK – New material design for improved tribological behavior. Tribology International 119, 157-164.
- [14] Beltrán, A.M., Begines Ruiz, B., Alcudia, A., Rodríguez-Ortiz, J.A. y Torres Hernández, Y. (2020). Biofunctional and Tribo-mechanical Behavior of Porous Titanium Substrates Coated with a Bioactive Glass Bilayer (4585 – 1393). ACS Applied Materials and Interfaces, 12 Jun.
- [15] Yetim, A.F. (2010). Investigation of wear behavior of titanium oxide films, produced by anodic oxidation, on commercially pure titanium in vacuum conditions. Surface & Coatings Technology 205, 1757-1763.
- [16] Toptan, F., Alves, A.C., Pinto, A.M.P. & Ponthiaux, P. (2017). Tribocorrosion behavior of biofunctionalized highly porous titanium. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 69, 144-152.

- [17] Guiñón Pina, V., Dalmau, A., Devesa, F., Amigó, V e Igual Muñoz, A. (2015). Tribocorrosion behavior of beta titanium biomedical alloys in phosphate buffer saline solution. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 46, 59-68.
- [18] Mogonye, J.E. & Scharf, T.W. (2017). Tribological properties and mechanisms of self-mated ultrafinegrained titanium. Wear 376-377, 931-939.
- [19] Kurgan, N. (2014). Effect of porosity and density on the mechanical and microstructural properties of sintered 316L stainless steel implant materials. Materials and Design 55, 235-241.
- [20] Rezaei, A., Behjat, R., Alipour, F., Mahdi, M. & Mobasherpour, I. (2020). Hydroxyapatite/hydroxyapatitemagnesium double-layer coatings as potential candidates for surface modification of 316 LVM stainless steel implants. Ceramics International.
- [21] Maksimkin, A.V., Senatov, F.S., Anisimova, N.Yu., Kiselevskiy, M.V., Zalepugin, D.Yu., Chernyshova, I.V., Tilkunova, N.A. & Kaloshkin, S.D. (2017). Multilayer porous UHMWPE scaffolds for bone defects replacement. Materials Science and Engineering C 73, 366-372.
- [22] Fernández-Ronco, M., Kluge, J., Krieg, J., Rodríguez-Rojo, S., Andreatta, B., Luginbuehl, R., Mazzotti, M. & Sague, J. (2014). Improving the wear resistance of UHMWPE implants by in situ precipitation of hyaluronic acid using superficial fluid technology. The journal of Supercritical Fluids 95, 204-213.
- [23] Petersmann, S., Spoerk, M., Van De Steene, W., Üçal, M., Wiener, J., Pinter, G. & Arbeiter, F. (2020). Mechanical properties of polymeric implant materials produced by extrusion-based additive manufacturing. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.
- [24] Pescador, D., Calero-Paniagua, I., Sánchez-González, M.D. y Montilla, C. (2015). Metalosis como causa de dolor e inflamación en un paciente con prótesis de rodilla: descripción de un caso. Reumatología clínica vol. 12, núm. 2, 112-113.
- [25] Gómez-García, F. (2014). Tribología moderna en artroplastia total de cadera: pros y contras. Acta Ortopédica Mexicana 28, 319-335.
- [26] Jenabzadeh, A.R., Pearce, S.J., Walter, W.L. (2012). Total Hip Replacement: Ceramic-on-Ceramic. Seminars in Arthroplasty 23, 232-240.
- [27] Baino, F. (2018). Porous glass-ceramic orbital implants: A feasibility study. Materials Letters 212, 12-15.
- [28] Baino, F., Falvo, G., Gautier, G., Faga, M., Vitale-Brovarone, C. & Catapano, G. (2018). Microstructural characterization and robust comparison of ceramic porous orbital implants. Journal of the European Ceramic Society 38, 2988-2993.
- [29] Ibrahim, M.Z., Sarhan, A.A.D., Yusuf, F. & Hamdi, M. (2017). Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants – A review article. Journal of Alloys and Compounds 714, 636-667.
- [30] Domínguez Román, A. (2017). Trabajo fin de grado: Modificación superficial de titanio poroso mediante ataque químico para mejorar su oseointegración.
- [31] Montiel Anaya, J.A. (2017). Trabajo fin de máster: Recubrimiento e infiltración de discos de titanio poroso con vidrio bioactivo.
- [32] Fernández Martínez, A. (2017). Trabajo fin de grado: Mejora de la oseointegración de titanio poroso mediante recubrimiento con vidrio bioactivo.